

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

ESPALHAMENTO RAMAN ELETRÔNICO DO Sm^{2+} EM CaF_2 *

Rosa M. O. Couto

Tese realizada sob a orientação do Dr. Jorge Humberto Nicola, apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, em complementação aos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP)

Ao Velho Oldi

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Jorge Humberto Nicola, pela orientação, apoio e sua amizade durante a execução deste trabalho.

Aos colegas da UNICAMP pela colaboração e apoio prestados nos bons e maus momentos e pela amizade que nunca faltou.

Aos colegas da UFRGS, principalmente aos do Instituto de Física pelo incentivo e apoio moral em todos os momentos.

Aos técnicos da UNICAMP pela ajuda prestada.

A todos aqueles que sempre me estimularam e que de uma forma ou de outra tornaram possível a realização deste trabalho.

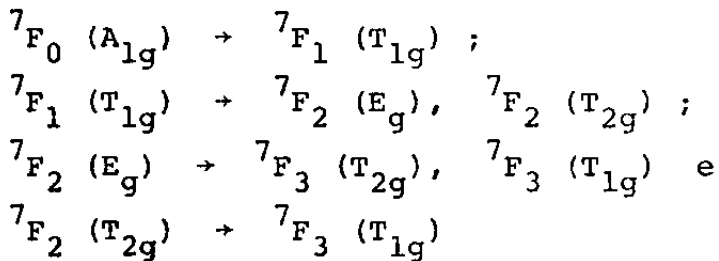
SINOPSE

Foi realizado um estudo através de Espalhamento Raman Eletrônico dos níveis eletrônicos da configuração fundamental do Sm^{2+} (7F_J $J=0,1,\dots,6$) desdobrados pelo campo cristalino do fluoreto de cálcio.

Foi feita uma análise do tensor "espalhamento Raman Eletrônico" determinando-se a forma e simetria dos tensores irredutíveis para o espalhamento Raman Eletrônico relevantes para o nosso caso, assim como as regras de seleção.

Foi feita uma série de medidas do espectro RE e da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$, usando-se como excitação as linhas 5145 Å, 4965 Å, 4880 Å, 4765 Å e UV (3638 Å) de um laser de argônio, entre a temperatura de 5K a 300K.

Foram observadas seis transições RE, que com auxílio da análise da estrutura da banda fluorescente, foram identificados como sendo transições entre os estados:



ficando ao mesmo tempo determinada as energias dos níveis 7F_1 , 7F_2 e 7F_3 em relação ao estado fundamental 7F_0 .

Foram feitas medidas com análise de polarização destas transições RE, sendo determinada a simetria dos picos RE como T_{1g} , ficando então confirmado que o tensor irredutível para o ERE responsável pelas transições é o α_1 estático.

Foram feitas medidas do espectro RE Ressonante, observando-se um aumento na intensidade relativa entre as TRE observadas e as TR do fônon. Entretanto, devido a restrições experimentais, não se detectou um número de contagens suficiente que permitisse fazer

se o estudo da propriedade de antissimetria do tensor irreduzível RE $\alpha_1^{\text{estático}}$ como é previsto pela teoria.

Foi observada uma anomalia nas intensidades relativas entre as TRE em 266 cm^{-1} , 254 cm^{-1} e 249 cm^{-1} quando a linha de excitação é a 4965 Å^0 e o cristal está orientado. O fato de que este efeito não é observado quando o cristal não está orientado talvez seja uma indicação de que este efeito seja devido a propriedade de antissimetria do tensor irreduzível $\alpha_1^{\text{estático}}$.

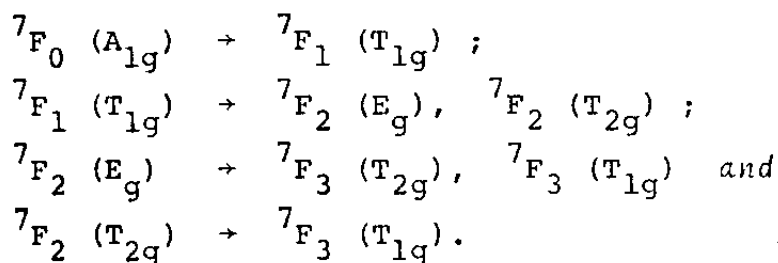
As transições RE devido ao tensor $\alpha_2^{\text{estático}}$ não foram observadas, possivelmente porque, como é previsto pela teoria, a intensidade do espalhamento RE devido ao tensor irreduzível $\alpha_2^{\text{estático}}$ é muito menor comparada com a intensidade do espalhamento RE devido ao tensor irreduzível $\alpha_1^{\text{estático}}$.

ABSTRACT

The ground state, 7F_0 , and crystal field components of the 7F_1 , 7F_2 and 7F_3 manifolds of the ion Sm^{2+} in CaF_2 , have been studied by Electronic Raman Spectroscopy.

A theory of the scattering tensor for Electronic Raman transitions (ERT) without the severe approximations usually employed has been developed. Both the symmetric and antisymmetric part of the irreducible spherical representation of the scattering tensor were determined, as well as the selection rules for the Electronic Raman effect for Sm^{2+} in CaF_2 .

Six ERT were observed. With the aid of the fluorescence band spectrum these features were identified as the transitions:



The energy of these states relative to the ground state 7F_0 were determined.

The symmetry of the ERT was determined experimentally by polarized Electronic Raman Spectroscopy as T_{1g} . This fact confirms that the irreducible scattering tensor α_1^{static} is the responsible for all the ERT observed.

The Resonant Electronic Raman Effect has also been investigated. An enhancement in the intensity of the ERT as compared with the Raman transition by the phonon was observed.

For oriented samples an anomaly in the relative intensities of the features at 249 cm^{-1} , 254 cm^{-1} and 266 cm^{-1} was observed when excited by the 4965 \AA Laser line. This suggests that this effect is related to the properties of antisymmetry of irreducible scattering tensor α_1^{static} .

The ERT by the irreducible scattering tensor α_2^{static} was not observed. This can be expected since in our case the symmetric part of the irreducible scattering tensor can be neglected as compared with the antisymmetric part

I N D I C E

INTRODUÇÃO

I - ESPECTRO ÓPTICO DE ÍONS EM CRISTAIS

I-1	Níveis de Energia de Íons em Cristais	5
I-2	Esquema de Campo Cristalino Fraco	13
I-3	Espalhamento de Luz por Impurezas em Cristais	18

II - ESPALHAMENTO RAMAN ELETRÔNICO

II-1	Efeito Raman	32
II-2	Tensor Espalhamento Raman Eletrônico	39
II-3	Regras de Seleção	50

III - NÍVEIS ELETRÔNICOS DO Sm^{2+} EM CaF_2

III-1	Estrutura Cristalográfica do Cristal $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$	56
III-2	Esquema de Níveis Eletrônicos do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$	58
III-3	Regras de Seleção para as Transições Dipolar Elétrica entre as Configurações $4f^55d \rightarrow 4f^6$	71

IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1	Aspectos Experimentais	74
IV-2	Espectro Raman de Fônon	82
IV-3	Espectro de Emissão	86
IV-4	Espectro Raman Eletrônico	96
IV-5	Espectro Raman Eletrônico Ressonante	114

CONCLUSÕES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUÇÃO

Experiências envolvendo a interação da luz com a matéria como, medidas do espectros de absorção, emissão, vibrônico, Raman e infravermelho, são comumente usadas para a obtenção de informações sobre as interações entre o íon impureza e seus vizinhos mais próximos. Isto porque, o espectro óptico de íons em cristais refletem não apenas o ambiente cristalográfico em que se encontram, os tipos e intensidades destas interações, mas também dependem da configuração do estado fundamental e dos estados excitados da impureza no cristal.

Neste trabalho é feito um estudo experimental e teórico visando determinar os níveis de energia dos estados da configuração fundamental do Sm^{2+} desdobrados pelo campo cristalino do CaF_2 .

No composto CaF_2 dopado com Sm^{2+} , o samário entra na rede do fluoreto de cálcio substitucionalmente no lugar do Ca^{2+} . Como o Sm^{2+} tem a mesma valência que o cálcio e raio atômico ligeiramente maior, então não há compensação de carga nem há distorções na rede fluorite.

Na literatura se encontra a análise dos espectros de absorção, da transição fluorescente e espectro vibrônico do Sm^{2+} em CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 . A partir destes estudos foi determinado que o primeiro estado excitado da configuração fundamental (${}^7\text{F}_1$) se encontra a uma energia de 264 cm^{-1} e que os demais estados excitados se encontram em energias menores que 4000 cm^{-1} . Estas transições não são observáveis por espectroscopia infravermelha porque, como o cristal tem centro de simetria, os estados de energia do íon no cristal tem paridade definida. Transições entre estados pertencentes a uma mesma configuração tem mesma paridade, sendo portanto proibidas por meio do operador dipolo elétrico.

Do estudo da transição fluorescente foi ainda determinado que no CaF_2 , os estados excitados do samário provêm da configura-

ração excitada $5f^55d$, enquanto que no SrF_2 provém dos estudos excitados da configuração $4f^6$. Assim, a banda fluorescente do Sm^{2+} em SrF_2 deve-se a transição dipolar elétrica forçada, envolvendo um fônon, o que possibilita a análise do espectro vibrônico e a determinação das transições de zero fônon e seus satélites. No CaF_2 a banda fluorescente do samário envolve transições entre a configuração $4f^55d \rightarrow 4f^6$ que são transições puramente dipolar elétrica e o espectro vibrônico envolve combinações de fônons, sendo uma banda larga pouco resolvida.

Assim, a partir das informações obtidas através da análise dos espectros de absorção e de emissão, não é possível determinar as energias dos estados da configuração fundamental do samário com valência dois desdobrado pelo campo cristalino do CaF_2 .

Uma transição Raman Eletrônica envolve a interação de 2 fôtons com o centro espalhador onde um fôton é absorvido enquanto o outro é emitido simultaneamente. Por isto uma experiência de espalhamento Raman Eletrônico é ideal para o estudo de transições envolvendo estados de mesma paridade.

O espalhamento Raman tem ainda a vantagem de utilizar luz visível para fazer medidas de excitações no infravermelho, como no caso das transições eletrônicas de interesse no presente trabalho.

Estes fatos nos levaram a utilizar o espalhamento Raman Eletrônico para a determinação das energias dos estados da configuração fundamental do $Sm^{2+}:CaF_2$.

No primeiro capítulo são apresentados os princípios básicos da teoria envolvida no tratamento de níveis de impurezas em cristais e no espalhamento de luz por impurezas substitucionais iso eletrônicas em baixa concentração.

No segundo capítulo é feita uma discussão sobre o efeito Raman e os modelos comumente empregados no tratamento teórico.

Para o caso do espalhamento Raman Eletrônico por impurezas em cristais isolantes é desenvolvida a teoria para o tensor espalhamento Raman Eletrônico, sendo obtidas as expressões para as componentes do tensor irreduzível Raman Eletrônico, e para as componentes do tensor irreduzível Raman eletrônico ressonante. Também são determinadas as regras de seleção para o espalhamento RE tanto a partir da conservação de momentum angular total, como a partir de argumentos de simetria.

No terceiro capítulo é apresentada uma análise dos níveis de energia do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ baseada nos trabalhos experimentais e teóricos existentes na literatura.

No quarto capítulo é feita uma descrição dos equipamentos e da montagem utilizados, da preparação da amostra e das fontes de erro nas nossas medidas. Simultaneamente com a apresentação dos nossos resultados experimentais é feita a análise e discussão dos mesmos, sendo então apresentado o esquema dos níveis de energia envolvidos na banda fluorescente determinados neste trabalho e os níveis de energia da configuração fundamental $4f^6$ envolvidos nas transições RE medidas neste trabalho.

Finalmente são apresentadas as conclusões e as referências bibliográficas citadas durante a apresentação deste trabalho.

CAPÍTULO I

ESPECTRO ÓPTICO DE IONS EM
CRISTAIS

I-1 Níveis de Energia de Íons em Cristais

As propriedades ópticas e magnéticas de um íon livre, em geral, se modificam quando este se encontra em uma rede cristalina, devido as suas interações com seus vizinhos mais próximos. Os elétrons relevantes na determinação de suas propriedades ópticas e magnéticas são aqueles que se encontram em orbitais incompletos. O espectro óptico de íons em cristais reflete não apenas o ambiente cristalográfico em que se encontram, os tipos e as intensidades de suas interações com os vizinhos mais próximos mas também depende da configuração eletrônica de seu estado fundamental assim como de seus estados excitados no sólido.

Analisando-se a configuração eletrônica dos elementos da tabela periódica, verifica-se que a maioria dos elementos possuem um ou mais orbitais atômicos incompletos. Os íons desses elementos podem ser agrupados em classes segundo as características de seus orbitais incompletos. Os íons metal de transição de 1ª série, 2ª série e de 3ª série possuem um orbital d interno parcialmente preenchido em seu estado fundamental e os estados excitados relevantes em sólidos provêm de um rearranjo do acoplamento entre os elétrons deste orbital d. Os lantanídeos, também chamados de terras raras, por sua vez, possuem orbitais f incompletos internos. Os íons metal de transição, os lantanídeos e os actinídeos formam uma classe e são comumente chamados íons magnéticos. A tabela I.1 resume as configurações eletrônicas dos íons pertencentes a esta classe. Os elementos que se encontram no final das séries dos átomos metal de transição formam uma outra classe, em que os orbitais incompletos são externos do tipo s ou p localizados. Uma outra classe é a formada por íons complexos, ou seja, por íons constituídos de um grupo de íons.

O espectro óptico devido a elétrons em orbitais internos (íons magnéticos) é, em geral, chamado de Espectro de Campo Crista-

Tabela I.1

Átomos		nº Atômico	Configuração Eletrônica	Íon
Metal	1º	Z=21 (Sc)	$ \text{Ar} ^{18} 3d^n 4s^m$	$ \text{Ar} 3d^n$
		Z=30 (Zn)	$n=1,2,\dots,10; m=1,2$	
de	2º	Z=39 (Y)	$ \text{Kr} ^{36} 4d^n 5s^m$	$ \text{Kr} 4d^n$
		Z=48 (Cd)	$n=1,2,\dots,10; m=1,2$	
Trans.	3º	Z=72 (Hf)	$ \text{Pd} ^{46} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^n 6s^m$	$ \text{Pd} 4f^{14} 5s^2 5p^6$
		Z=80 (Hg)	$n=2,3,4,5,6,9,10; m=1,2$	
Lantanídeos (Terra Rara)		Z=58 (Ce)	$ \text{Pd} ^{46} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$	$ \text{Pd} 4f^n 5s^2 5p^6$
		Z=70 (Yb)	$n=2,3,\dots,14; m=0,1$	
Actinídeos		Z>89 (Th)	$ \text{Pt} ^{78} 5f^n 6d^m 7s^2$ $n=0,2,3,4,6,7,9,10,11,$ $12,13,14; m=0,1,2$	$ \text{Pt} 5f^n 7s^2$

lino. Por outro lado, o principal tipo de espectro encontrado em íons complexos é chamado de Espectro de Transferência de Carga, já que corresponde a uma transferência de carga do "íon central" para um dos ligantes (um dos demais íons do complexo) e vice-versa.

Os íons em sólidos interagem uns com os outros principalmente através de forças eletrostáticas e de efeitos de troca. Além disto, em alguns casos, deve-se levar em consideração, por exemplo, o acoplamento spin-órbita, o movimento dos núcleos e outras interações.

O tratamento teórico dos níveis eletrônicos de íons em sólidos mais completo é dado pela aplicação da teoria de Orbital Molecular para o cristal todo. Esta teoria está baseada em métodos de campos auto-consistentes, levando em conta infinitas configurações e todas as correlações possíveis. Pode-se dizer que esta é a

teoria correta, porém envolve cálculos muito complexos que na maioria das vezes não se consegue resolver sem fazer aproximações. O tratamento de Orbital Molecular de Complexos, consistindo em apenas considerar o íon referência e seus vizinhos mais próximos, é menos complexo, mas também é menos completo.

A teoria de Campo Cristalino (TCC) é, de todos os tratamentos existentes, o menos sofisticado e também o mais prático. Em resumo, consiste em considerar os primeiros vizinhos do íon referência como cargas pontuais e assume que todas as interações entre íon e os vizinhos podem ser tratadas como interações puramente eletrostáticas entre cargas pontuais e calcula o efeito deste potencial eletrostático sobre o íon referência, usando os métodos da mecânica quântica. As propriedades do íon referência são calculadas em função de uma série de parâmetros que são proporcionais a intensidade das interações. As propriedades calculadas são, então, comparadas às propriedades observadas ajustando-se os valores dos parâmetros.

As propriedades físicas dos íons se modificam quando se encontram num sólido, porque as forças eletrostáticas exercidas pelos vizinhos mais próximos polariza os elétrons do orbital não preenchido do íon e isto, em geral, levanta a degenerescência espacial existente no íon livre. Assim, é apenas a simetria de sítio do íon referência que determina o número, a degenerescência e a simetria dos níveis do íon referência no sólido, independente do modelo empregado para o tratamento das demais interações entre o íon e seus vizinhos. Portanto, em termos qualitativos, a Teoria de Campo Cristalino descreve perfeitamente o comportamento de níveis de íons em sólidos. Por outro lado, os resultados quantitativos obtidos com TCC são tão significativos para cristais iônicos. Isto porque, pelo fato de se considerar os íons do cristal como cargas pontuais, usa-se os orbitais de íon livre como sendo os orbitais do íon no sólido.

do, o que é uma boa aproximação apenas para o caso de cristais iônicos, onde os orbitais dos elétrons são muito localizados.

Foi Freed ⁽¹⁾, em 1929, quem pela primeira vez sugeriu que o campo eletrostático em cristais poderia levantar a degenerescência dos estados de íons paramagnéticos e portanto afetar as suas propriedades ópticas e magnéticas. Neste mesmo ano surgiram na literatura outros trabalhos neste sentido como o de Becquerell ⁽²⁾ e o de Brunetti ⁽³⁾, porém foi Beth ⁽⁴⁾ quem pela primeira vez apresentou um trabalho detalhado da Teoria de Campo Cristalino e seu trabalho é considerado como o marco inicial e base para todos os trabalhos subsequentes neste campo.

Van Vleck ⁽⁵⁾ acrescentou ao tratamento desenvolvido por Beth, o efeito das ligações químicas entre o íon e seus vizinhos, utilizando orbitais que são apenas parcialmente orbitais de íons livres. Como os orbitais são mais complexos, resulta que as expressões obtidas para as energias são mais complexas. Esta teoria de Campo Cristalino modificada é chamada de Teoria de Campo Ligante.

Na prática, porém, se a covalência das ligações entre o íon e seus vizinhos é relativamente pequena, as expressões para as energias obtidas a partir da TCC e da TCL (Teoria de Campo Ligante) são idênticas em forma. Por outro lado, se as ligações químicas forem fortemente covalentes, obtêm-se melhores resultados quantitativos, aplicando-se a teoria de orbitais moleculares para complexos.

Em síntese, quanto ao tipo de ligação química entre o íon e os seus vizinhos, os resultados obtidos a partir da TCC são bons para cristais iônicos, enquanto que para cristais pouco covalentes é melhor se aplicar a Teoria de Campo Ligante e para cristais fortemente covalentes, os melhores resultados são obtidos a partir da Teoria de Orbitais Moleculares.

Neste trabalho, o tratamento empregado será o da TCC. Assim, as hipóteses desta teoria serão agora discutidas em detalhe.

Hipóteses da Teoria de Campo Cristalino

Em um cristal, os elétrons ocupam orbitais que são fortemente localizados em torno dos íons de tal forma que todo o elétron se encontra, ainda, associado a um particular íon. Entretanto, cada elétron sofre a interação eletrostática dos elétrons dos demais íons. Esta interação é levada em conta considerando que os elétrons de um particular íon estão sujeitos a um campo cristalino. Este campo cristalino é completamente externo ao íon e possui uma simetria definida dada pela estrutura cristalográfica do cristal. Conhecida esta simetria e empregando-se os métodos da Teoria de Grupo, é possível se prever o comportamento dos níveis de energia do íon e as propriedades de transformação das autofunções representando estes estados no sólido.

A determinação quantitativa dos desdobramentos dos níveis do íon livre pelo campo cristalino é feita usando-se os métodos de teoria de perturbação da mecânica quântica sobre os estados do íon livre.

O Hamiltoniano de um íon em uma rede é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2 z}{r_i} + e^2 \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + H_i'(\vec{r}_i) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (I.1)$$

onde n é o número de elétrons no íon, $H_i'(\vec{r}_i)$ é o potencial do campo cristalino, $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ se refere a interação spin-órbita, $(p_i^2/2m)$ se refere a energia cinética e as demais são referentes à interação eletrostática.

Na aproximação de campo cristalino a carga dos íons não penetra na região já ocupada por um outro íon, desta forma o potencial do campo cristalino satisfaz a equação de Laplace $\nabla^2 H_i'(\vec{r}_i) = 0$ cuja solução é da forma:

$$H_i'(\vec{r}_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_{\ell, m} A_{\ell, m} r_i^\ell Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) \quad (I.2)$$

O potencial de campo cristalino causado pela presença dos primeiros vizinhos destrói a simetria esférica do íon livre. Assim, os operadores L^2 e L_z não comutam com o Hamiltoniano, enquanto que os operadores S^2 e S_z que comutam com o potencial de campo cristalino continuam sendo bons números quânticos se a interação spin-órbita é desprezada. A paridade permanece como um bom número quântico se a simetria local do íon contiver a inversão.

Dependendo da intensidade relativa do potencial de campo cristalino, interação spin-órbita e a interação eletrostática aplica-se, em geral, um dos três esquemas propostos a seguir.

1) - Campo Cristalino Fraco - O potencial de campo cristalino é pequeno comparado com a interação spin-órbita. Neste caso, o desdobramento causado pelo campo cristalino é pequeno em relação a separação entre os múltipletos. A representação para os estados não perturbados do íon é $|\vec{L} \vec{S} \vec{J} M_J\rangle$ onde $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ é o momento angular orbital total do íon, $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ é o momento angular de spin total do íon, $\vec{J} = |\vec{L} + \vec{S}| \dots \dots |\vec{L} - \vec{S}|$ é o momento angular total do íon e a projeção de \vec{J} sobre o eixo de quantização é $-|\vec{J}| < M_J < |\vec{J}|$ e i varre todos os elétrons do orbital não completo do íon.

2) - Campo Cristalino Médio - O potencial de campo cristalino é pequeno comparado com a interação eletrostática, mas é grande comparado com a interação spin-órbita. Assim, o desdobramento devido ao campo cristalino é grande comparado com a separação entre os diferentes múltipletos. É usual dizer que o campo cristalino quebra o acoplamento spin-órbita. A representação para os estados não perturbados do íon, neste caso, é dada por $|\vec{L} \vec{S} M_L M_S\rangle$ onde \vec{L} é o momento angular orbital total, \vec{S} é o momento angular de spin total e M_L e M_S são respectivamente as projeções do momento angular orbital total e do momento angular de spin total do íon sobre o eixo de

quantização e podem assumir os valores $-\vec{L} < M_L < \vec{L}$ e $-\vec{S} < M_S < \vec{S}$.

3) - Campo Cristalino Forte - O potencial de campo cristalino é grande comparado com a interação eletrostática. Neste caso, o desdobramento devido ao campo cristalino é grande comparado com a separação de diferentes multipletos. Diz-se que o campo cristalino quebra o acoplamento do momento angular dos elétrons individuais. As autofunções para os estados não perturbados convenientes são obtidas a partir da combinação linear das funções eletrônicas de cada elétron pertencente ao orbital incompleto.

Esta classificação não esgota as possibilidades entre as intensidades relativas do campo cristalino, da interação spin-órbita e da interação eletrostática. Pode existir o caso em que por exemplo, tanto a interação eletrostática como o potencial campo cristalino devam ser tomados simultaneamente como perturbação.

Em princípio qualquer esquema pode ser aplicado, mas os melhores resultados são obtidos com aquele que se assemelha mais com a situação física. A tabela I.2 mostra que esquema é mais apropriado para o tratamento de íons magnéticos.

Tabela I.2

Esquema	Íon	Nº Atômico	Camada Incompleta
Fraco	Terras Raras	58 (Ce) - 70 (Yb)	$4f^n$ $n=0, 1, \dots, 14$
	Actinídeos	>90 (Th)	$5f^n$ $n=2, 3, 4, 5, 6$
Médio	Ferro	21 (Sc) - 29 (Cu)	$3d^n$ $n=1, 2, \dots, 10$
Forte	Paládio	40 (Zr) - 47 (Ag)	$4d^n$ $n=0, 1, \dots, 10$
	Platina	72 (Hf) - 79 (Au)	$5d^n$ $n=1, 2, \dots, 10$

Íons como Impurezas em Cristais

A configuração eletrônica dos metais de transição de nú-

mero atômico entre 21 e 30 \bar{e} do tipo $3d^n 4s^2$ ou $3d^n 4s$. Quando estes íons entram num cristal como impurezas eles perdem os elétrons da camada 4s e parte dos elétrons da camada 3d, dependendo do grau de ionização. Neste caso, a camada parcialmente preenchida ($3d^n$) responsável por suas propriedades ópticas e magnéticas fica sendo então, a camada mais externa, sendo portanto fortemente exposta ao campo cristalino. Uma primeira consequência deste fato resulta na grande diferença entre os níveis de energia do íon livre dos níveis de energia do íon no cristal. O campo cristalino produz desdobramentos da ordem de 10000 cm^{-1} , e o acoplamento spin-órbita é da ordem de 10^2 a 10^3 cm^{-1} .

Os íons de Terras Raras em cristais perdem os elétrons $6s^2$ e dependendo do grau de ionização também perdem os elétrons f, mas apresentam espectro óptico semelhante ao do íon livre, isto porque o orbital $4f^n$ responsável pelas suas propriedades ópticas é uma camada interna já que a camada mais externa do íon é formada pelos orbitais completos ($5s^2 5p^6$). O desdobramento causado pelo campo cristalino é da ordem de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , e o acoplamento spin-órbita é da ordem de 10^3 cm^{-1} .

I-2 Esquema de Campo Cristalino Fraco

No esquema de campo cristalino fraco a interação spin-órbita é mais intensa que o potencial de campo cristalino. Assim, o procedimento a ser seguido na determinação dos níveis de energia do íon no cristal é aplicar a teoria de perturbação independente do tempo, considerando o potencial de campo cristalino como a perturbação ao cristal.

Estados de Energia do Íon Livre

O Hamiltoniano do íon livre é dado por:

$$H_J = H_0 + H_{SO} \quad (I-3)$$

onde H_0 contém a parte referente a energia cinética dos elétrons da camada semi-preenchida e as energias das interações eletrostáticas entre os elétrons e o núcleo e entre os elétrons entre si. H_{SO} se refere ao acoplamento spin-órbita.

Este sistema é definido pelos autovalores dos operadores H_J , J , M_J e P que constituem o conjunto completo dos operadores que comutam, sendo J o operador momentum angular total, M_J a projeção de J no eixo de quantização e P o operador paridade.

Para cada configuração eletrônica podem existir vários valores diferentes para o momentum angular total, cada um associado a uma energia diferente do átomo como consequência do acoplamento spin-órbita. O método geralmente empregado na realização deste acoplamento é o chamado acoplamento L-S ou acoplamento Russel-Saunders.

O acoplamento L-S está baseado no modelo de partícula independente onde cada elétron está caracterizado por um conjunto de números quânticos de partícula única (n, l, m_l, s, m_s) . Neste modelo, o efeito das camadas fechadas, que são esfericamente simétricas,

sobre os elétrons da camada semi-preenchida \bar{e} de blindar a atração nuclear. Para a determinação do momentum angular total do ion considera-se apenas os elétrons da camada semi-preenchida, sendo que a parte radial da função de onda $\bar{R}_n(r)$ será tal que leva em conta a carga nuclear efetiva sobre o elétron, e cada elétron contribui para o momentum angular total com o seu momentum angular orbital (l_i) e seu momentum angular de spin (s_i). Assim, o momentum angular total do ion \bar{e} é dado por $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, o momentum angular total de spin \bar{e} é dado por $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ e o momentum angular total para a configuração \bar{e} é dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, sendo que os possíveis valores para o momentum angular total \vec{J} , que depende da orientação relativa entre \vec{L} e \vec{S} , são dados por $|\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}|, \dots, |\vec{L} - \vec{S}|$ e as projeções M_J assumem os valores $-|\vec{J}| < M_J < |\vec{J}|$.

Estados de uma configuração com o mesmo \vec{L} e \vec{S} constituem um termo. Cada termo de uma configuração tem uma energia diferente. A multiplicidade de um termo, ou seja, o número total de valores diferentes de \vec{J} associado com o termo, é dado por $2|\vec{S}|+1$. Um termo é denotado pelos símbolos S, P, D, F, ..., dependendo do valor de $|\vec{L}|$ (0, 1, 2, 3, ...), tendo como índice inferior a direita o valor de $|\vec{J}|$.

Nem todos os termos assim obtidos são possíveis, devido a limitação imposta pelo princípio de exclusão de Pauli. O ordenamento dos termos possíveis de uma configuração é feito usando duas regras empíricas, as regras de Hund.

(1) De todos os termos possíveis o de maior multiplicidade tem menor energia. De todos os termos de mesma multiplicidade, o de maior valor para $|\vec{L}|$ tem menor energia.

(2) O ordenamento dos níveis de um multiplete é em ordem crescente do valor de $|\vec{J}|$ quando a camada possuir menos da metade dos elétrons possíveis, e em ordem decrescente do valor de $|\vec{J}|$, quando a camada estiver mais da metade preenchida.

Um estado de energia do íon livre \bar{e} então caracterizado pelos números quânticos L , S , J e M_J . No íon livre cada estado apresenta simetria definida e a paridade \bar{e} um bom número quântico.

O acoplamento L-S \bar{e} uma boa aproximação quando a diferença de energia entre os estados de um mesmo termo \bar{e} muito menor do que a diferença de energia entre termos diferentes.

A função de onda de um termo \bar{e} constituída de uma parte radial que depende do módulo da distância entre os elétrons e o núcleo e portanto \bar{e} invariante ao grupo de todas as rotações tridimensionais, mais a inversão, que \bar{e} o grupo de simetria de um íon livre, e de uma parte angular caracterizada pelos números quânticos J e M_J .

Para J inteiro, pode-se construir uma representação de dimensão ímpar $(2J+1)$, para a função de onda de um termo, tomando como função base os Harmônicos Esféricos, $Y_\ell^m(\theta, \phi) = P_\ell^m(\theta) e^{im\phi}$. Escolhendo z como o eixo de quantização, $P_\ell^m(\theta)$ \bar{e} invariante frente a todas as rotações em torno de z , e o efeito de uma rotação sobre as funções base desta representação \bar{e} dada por:

$$P_R Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sum_{m'} T^\ell(R)_{m', m} Y_\ell^{m'} \quad (\text{I-4})$$

As $2\ell+1$ funções Y_ℓ^m formam a base para a única representação irredutível distinta de dimensão $2\ell+1$ para o grupo de todas as rotações. A representação matricial desta rotação \bar{e} dada pela matriz diagonal:

$$T^\ell(R=\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-i\ell\alpha} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(\ell-1)\alpha} & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & e^{i\ell\alpha} \end{pmatrix} \quad (\text{I-5})$$

e o caráter desta representação $T^\ell(R)$ é dado pelo traço desta matriz que é:

$$\chi^\ell(\alpha) = \text{Tr } T^\ell(\alpha) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-i(\ell+m)\alpha} = \frac{\text{sen } (\ell+1/2)\alpha}{\text{sen } \alpha/2} \quad (\text{I-6})$$

Para ℓ semi-inteiro, a representação obtida é de dimensão par, e neste caso as funções base apresentam duplo valor frente as operações do grupo de rotações. Porém como todas as quantidades observáveis dependem da combinação bilinear destas funções, não surge nenhuma discrepância física devido a esta ambiguidade de sinal.

Efeito do Campo Cristalino Fraco sobre os Níveis de Energia do Íon Livre.

Quando um íon se encontra numa rede cristalina, o potencial do campo cristalino destrói a isotropia do espaço livre. Portanto, o grupo de simetria do íon não é mais o grupo formado por todas as rotações do espaço tridimensional mais a inversão mas sim, o grupo de operações de simetria que deixa o campo cristalino H' invariante.* Este grupo reduzido faz com que as representações dos estados do íon livre sejam redutíveis em relação a este grupo menor. Esta redução na dimensão das representações irredutíveis é consequência do levantamento das degenerescências associadas com as simetrias rotacionais do íon livre. Aplicando-se os métodos da Teoria de Grupo, pode-se determinar qual a simetria e a degenerescência dos níveis do íon no cristal, sabendo-se apenas o grupo de operações de simetria (G) que deixa o potencial cristalino (H') invariante. Isto se faz determinando-se a representação dos níveis de energia do íon livre caracterizado por J , ($\Gamma^{(J)}$) e depois decompondo-a nas representações irredutíveis de G.

* Se o íon é parte constituinte da rede então, o grupo de operações de simetria que deixa H' invariante é o grupo espacial do cristal. Se o íon é uma impureza

Para J inteiro, G é um dos grupos de simetria usuais e a decomposição de Γ^J nas representações irredutíveis de G , Γ_i^G é dada por:

$$\Gamma^{(J)} = \sum_i a_i \Gamma_i^{(G)} \quad (I-7)$$

onde

$$\chi^J(R) = \sum_i a_i \chi_i^G(R) \quad e \quad a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^J(R) \chi_i^G(R) \quad (I-8)$$

sendo $\chi_i^G(R)$ caráter da operação R de G na representação i , R varre sobre todas as operações de simetria de G e i varre sobre todas as representações irredutíveis de G .

Para J semi-inteiro, devido ao duplo valor das funções base, Beth introduziu uma extensão aos grupos convencionais que são os chamados grupos cristalinos dobrados. Um grupo dobrado associado a um determinado conjunto de simetrias é construído a partir do grupo simples e mais as operações de simetria resultantes do produto destas operações pela operação $R=2\pi$. Assim para o grupo dobrado o caráter para uma representação J de uma operação de rotação de um ângulo α em torno de z é dado por:

$$\chi^J(\alpha) = \frac{\text{sen } (J+1/2)\alpha}{\text{sen } (\alpha/2)} \quad (I-9)$$

sendo $\chi^J(\alpha+2\pi) = (-1)^{2J} \chi^J(\alpha)$ e $\chi^J(\alpha+4\pi) = \chi^J(\alpha)$.

A paridade só permanecerá um bom número quântico, quando o campo cristalino contiver centro de inversão. Neste caso, a inversão é uma operação de simetria de G e portanto, H' comuta com o operador Paridade e as funções de onda tem paridade definida.

na rede, o grupo de simetria relevante é o grupo de ponto de sítio em que se encontra o íon.

I-3 Espalhamento de Luz por Impurezas em Cristais

Uma impureza em um cristal pode ser definida como sendo uma perturbação no ordenamento dos átomos do cristal. Esta perturbação pode ser a substituição de um íon do cristal por um outro elemento ou a ausência de um íon (uma vacância) ou qualquer outro tipo de defeito puntual na estrutura que altere o arranjo dos átomos.

A presença de uma impureza no cristal destrói a simetria de translação da rede e portanto perturba as vibrações da rede podendo surgir vibrações localizadas que não existem no cristal perfeito. Um centro de impureza interage tanto com os fônons do cristal (vibrações delocalizadas) quanto com as vibrações localizadas.

Experimentos envolvendo espalhamento de luz é uma técnica muito utilizada na obtenção de informações sobre o efeito do campo cristalino sobre as impurezas porque os espectros de absorção, emissão, vibrônico, Raman e infravermelho refletem as interações impureza-rede.

Dos diversos tipos de impurezas que podem ocorrer em cristais será tratado neste trabalho o caso de impurezas substitucionais isoeletrônicas, ou seja quando um íon próprio da rede é substituído por um outro de massa diferente, porém, com mesma valência. Nesta seção serão apresentados os elementos básicos do tratamento das interações do íon impureza com a rede e as consequências destas interações no espalhamento por um fóton, para o caso de:

(1) Baixa concentração de impureza, ou seja, as impurezas se encontram suficientemente distantes uma das outras de forma que as interações impureza-impureza podem ser desprezadas.

(2) Os estados eletrônicos das impurezas são localizados, ou seja, eles se encontram em diferentes energias que as bandas eletrônicas ou estados do cristal.

Absorção e Emissão de um Fóton por Impureza em Cristais

Como resultado da interação do íon impureza com a luz, num processo de primeira ordem, o íon pode tanto passar de um determinado estado para um estado de maior energia por um processo de absorção de um fóton, como passar de um estado de energia maior para um estado de energia menor por um processo de emissão induzido de um fóton. Além disto, como os estados excitados tem um tempo de vida finito, então, uma vez excitado o íon depois de um determinado tempo passa para um estado de menor energia por um processo de emissão espontânea. O Hamiltoniano de interação da radiação com um átomo de um elétron é dado por:

$$H_1 = \frac{e}{m} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{h}{v\omega_\alpha} \right)^{1/2} \left(a_\alpha^\beta e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} + a_\alpha^{\beta+} e^{-i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \right) \otimes \left(\vec{\Pi}_\alpha^\beta \cdot \vec{P} \right) \quad (\text{I-10})$$

onde ω_α e Π_α^β são respectivamente a frequência e a polarização do campo de radiação e $\beta \doteq 1, 2$. a_α^β e $a_\alpha^{\beta+}$ são os operadores destruição e criação de fótons e \vec{r} , m e e são as coordenadas, massa e carga do elétron. No caso do íon com muitos elétrons deve-se somar sobre todas as coordenadas dos elétrons.

Na expressão I-10 o primeiro termo corresponde a absorção e o segundo termo corresponde a emissão da radiação. Expandindo a expressão $e^{\pm i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \cdot \vec{P}$, e tomando os termos de primeira ordem de P encontra-se:

$$e^{\pm i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \cdot \vec{P} \approx \vec{P} \pm \frac{1}{2} \left[(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}) \vec{P} + (\vec{k}_\alpha \cdot \vec{P}) \vec{r} \right] \pm \frac{1}{2} \left[(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}) \vec{P} - (\vec{k}_\alpha \cdot \vec{P}) \vec{r} \right] \quad (\text{I-11})$$

sendo que o primeiro termo da expansão é responsável pela transição chamada dipolo elétrico, enquanto que o segundo e o terceiro são responsáveis pelas transições chamadas de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico, respectivamente.

Aplicando-se os métodos de Teoria de Grupo podemos de-

terminar se uma transição entre dois estados do íon impureza é permitida por simetria, e qual a natureza da transição, ou seja, se é de dipolo elétrico, de dipolo magnético ou de quadrupolo elétrico. O grupo de simetria relevante é o grupo formado pelas operações de simetria que deixam a impureza invariante. Este grupo é um sub-grupo do grupo espacial do cristal e é o grupo de ponto de sítio da impureza, isto porque a impureza destrói a simetria de translação do cristal.

Uma transição entre dois estados de energia da impureza no cristal é permitida por simetria se a representação do estado final estiver contido no produto Kronecker entre a representação de pelo menos uma componente do operador de transição pela representação do estado inicial, sendo que as representações tanto dos níveis de energia da impureza quanto do operador de transição no cristal são aquelas que são obtidas pela redução das representações dos níveis de energia do íon livre e dos operadores de transição nas representações irredutíveis do grupo de simetria de sítio da impureza.

O fato de que uma transição seja permitida quando apenas uma componente do operador satisfaz o requerimento de simetria, está relacionada com a polarização da radiação espalhada. Assim, para uma transição de dipolo elétrico se a componente ativa do operador é por exemplo a coordenada z , ou seja, $\Gamma_f \subset \Gamma_z^{E1} \otimes \Gamma_i$, então a radiação espalhada é linearmente polarizada na direção z . Da mesma forma, se a componente ativa do operador transição for $x+iy$ ($x-iy$), a radiação correspondente será circularmente polarizada em torno de z para a direita (pela esquerda).

A tabela I-3 mostra a forma, paridade e como as componentes se transformam frente as operações de simetria para os tres tipos de radiação.

Tabela I-3

Tipo		Forma	Paridade	Componentes
Dipolo Elétrico	E1	$\sum_i e \vec{r}_i$	ímpar	x, y, z
Dipolo Magnético	M1	$\sum_i \vec{\mu}_i$	par	Lx, Ly, Lz
Quadrupolo Elétrico	E2	$\frac{1}{2} \sum_i (\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i$	par	x^2, y^2, z^2 xy, yz, zx

Por paridade uma transição de dipolo elétrico envolve estados de paridades diferentes, enquanto que uma transição entre estados de mesma paridade é de natureza de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico.

Se o comprimento de onda da luz é muito maior que o tamanho do sistema com o qual a luz interage, ou seja, se

$$|\vec{k} \cdot \vec{r}| \approx \frac{|\vec{r}|}{\lambda} \ll 1 \quad (\text{I-12})$$

então, transições de dipolo elétrico são as mais intensas. Esta condição é satisfeita para o caso do ion livre.

Em cristais, a razão entre as intensidades das transições radiativa de dipolo elétrico, dipolo magnético e de quadrupolo elétrico depende da capacidade do potencial de campo cristalino de misturar níveis de paridade diferentes. Assim, se os diferentes termos do Hamiltoniano que representa a influência do campo cristalino apresentarem simetrias diferentes frente a operação de inversão então o Hamiltoniano tem paridade mista, não comuta com a paridade podendo neste caso causar a interação entre configurações de paridades distintas. A transição neste caso é de dipolo elétrico. Por outro lado, a interação ion-fonon também pode produzir uma mistura de estados de paridades diferentes, já que a função de onda

de estado de impureza é dada pelo produto entre a função de onda da parte eletrônica pela função de onda da parte vibracional. Uma transição entre estados deste tipo é uma transição de dipolo elétrico induzido por vibrações.

A maioria dos íons magnéticos apresentam espectros ópticos que podem ser explicados como sendo devido a transições entre níveis pertencentes a uma mesma configuração, que se encontram separados, devido a interação eletrostática, acoplamento spin-órbita e potencial de campo cristalino.

As transições entre estados de uma mesma configuração são do tipo $d^n \rightarrow d^n$ para metais de transição e do tipo $f^n \rightarrow f^n$ para os lantanídeos e os actinídeos, e são geralmente chamadas de Laporte-proibidas, porque não respeitam as regras de Laporte, válida para o íon livre, que diz que uma transição de dipolo elétrico só pode ocorrer entre estados de paridades diferentes. Estas transições são classificadas como:

(1) Dipolo elétrico. Ocorre quando o campo cristalino não tem centro de inversão, logo o operador paridade não comuta com o Hamiltoniano.

(2) Dipolo elétrico forçado. Ocorre quando o campo cristalino tem centro de inversão mas é induzida vibracionalmente.

(3) Dipolo magnético.

(4) Dipolo magnético induzido por vibrações.

(5) Quadrupolo elétrico.

Além destas transições pode ocorrer ainda em íons magnéticos o espectro de transferência de carga do tipo de Rydberg, em que em uma transição há a transferência de carga de um elétron da impureza em um nível localizado para um orbital excitado do íon não muito misturado com o orbital ligante. Estas transições nos metais de transição são do tipo $d^n \rightarrow d^{n-1}p$ e nos lantanídeos são do tipo $f^n \rightarrow f^{n-1}d$. Estas transições são de natureza de dipolo elétrico.

Nos actinídeos as transições também são do tipo $f^n \rightarrow f^{n-1}d$ e também são de natureza de dipolo elétrico.

De fato, a maioria das transições eletrônicas em cristais iônicos com íons magnéticos são de dipolo elétrico.

No tratamento do espectro óptico de impurezas em sólidos supõe-se a validade de:

(1) Da aproximação Harmônica para as vibrações de rede, tanto as vibrações delocalizadas (fônons da rede) quanto as vibrações localizadas são descritas em termos de coordenadas normais.

(2) Da aproximação adiabática (Born-Oppenheimer) para a função de onda dos estados não perturbados da impureza.

Os estados estacionários da impureza no sólido são descritos por funções de onda do tipo

$$\Psi_{K\ell}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_K(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_{\ell}^K(\vec{R}) \quad (I-13)$$

onde \vec{r} é a coordenada do elétron, \vec{R} é a coordenada do núcleo e entra na função de estado eletrônica $\Psi_K(\vec{r}, \vec{R})$ como parâmetro é $\Phi_{\ell}^K(\vec{R})$ é a função de estado vibracional.

Na aproximação de dipolo elétrico, para processos de um fóton de vetor de onda \vec{k}_{α} e polarização Π_{α}^{β} , a potência absorvida (sinal menos) e a potência emitida espontânea (sinal mais) por unidade de energia, por unidade de tempo, no ângulo sólido $d\Omega_{\alpha}$ quando existirem vários pares de níveis que podem ser conectados por transições de mesma frequência ω_{α} , vetor de onda \vec{k}_{α} e polarização Π_{α}^{β} pelo centro de impureza é dado por (6):

$$P_{\alpha}^{\beta} d\Omega_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} = A_{\pm} \sum_i n_i \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega_{\alpha}) d\Omega_{\alpha} \quad (I-14a)$$

$$\text{onde } A_{+} = \frac{n^3}{\epsilon} \left| \frac{E'}{E_C} \right|^2 \frac{\omega_{\alpha}^4}{2\pi c^3} \quad ; \quad A_{-} = \frac{n^3}{\epsilon} \left| \frac{E'}{E_C} \right|^2 \frac{4\pi^2 \omega_{\alpha} I_{\alpha}(\omega_{\alpha}, \beta)}{\hbar c} \quad (I-14b)$$

sendo n o índice de refração, ϵ a constante dielétrica, E' o campo elétrico da radiação no sítio do íon, E_c o campo elétrico médio da radiação no cristal, ω_α a frequência do fóton incidente, n_i o número de ocupação do i 'ésimo estado da impureza, c a velocidade da luz no vácuo, Π_α^β a polarização do fóton incidente, $|M_{fi}|^2 = |\langle \Pi_\alpha^\beta \cdot \vec{M} \rangle_{if}|^2$ a probabilidade de transição entre o estado inicial i e o estado final f da impureza e M o operador de dipolo elétrico. $I_\alpha(\omega_\alpha, \beta)$, a intensidade da radiação incidente por unidade de frequência em $\omega = \omega_\alpha$ e polarização Π_α^β , por unidade de ângulo sólido é dado por:

$$I_\alpha(\omega_\alpha, \beta) = \frac{\hbar \omega_\alpha^3}{8\pi^3 c^2} n_\alpha^\beta \quad (\text{I-15})$$

sendo n_α^β o número de ocupação de estado da radiação.

As quantidades A_+ e A_- são consideradas constantes já que a sua dependência de frequência é muito pequena quando comparada com a dependência de frequência do elemento de matriz da transição de dipolo elétrico que é dado por:

$$M_{fi} = \langle \Pi_\alpha^\beta \cdot \vec{M} \rangle_{fi} \quad (\text{I-16})$$

sendo o operador de dipolo elétrico dado por:

$$\vec{M} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_\alpha Z_\alpha \vec{R}_\alpha = D_e(\vec{r}) + D_n(\vec{R}) \quad (\text{I-17})$$

onde \vec{r} é a coordenada do i 'ésimo elétron, Z_α e R_α são a carga e a coordenada do α 'ésimo nucleon, respectivamente.

Sendo o estado inicial, Ψ_i e o estado final Ψ_f dado por

$$\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \phi_\ell^k(\vec{R}) \quad \text{e} \quad \Psi_f(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_m(\vec{r}, \vec{R}) \phi_n^m(\vec{R}) \quad (\text{I-18})$$

então, o elemento de matriz que dá a probabilidade de transição de

dipolo elétrico \bar{e} dado por:

$$M_{fi} = \int d^3R \phi_n^{m*}(\vec{R}) D_{mk}(\vec{R}) \phi_\ell^k(\vec{R}) + \int d^3R \phi_n^{m*}(\vec{R}) D_n(\vec{R}) \phi_\ell^k(\vec{R}) \delta_{mk} \quad (\text{I-19a})$$

onde

$$D_{mk}(\vec{R}) = \int d^3r \psi_m^*(\vec{r}, \vec{R}) D_e(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-19b})$$

O primeiro termo da expressão I-19a corresponde a uma transição entre estados eletrônicos diferentes, enquanto que o segundo termo só contribui quando $m=k$, ou seja, quando não há mudança no estado eletrônico da impureza durante a transição, ocorrendo então o processo chamado absorção infravermelha.

Supondo que o elemento de matriz $D_{mk}(\vec{R})$ não depende fortemente das coordenadas nucleares, pode então ser expandido em série em torno das posições de equilíbrio nucleares e o elemento de matriz para a probabilidade de transição em ordem zero da expansão é dado por:

$$|M_{fi}|^2 = |D_{mk}^{(0)}|^2 \left| \int d^3R \phi_n^{m*}(\vec{R}) \phi_\ell^k(\vec{R}) \right|^2 \quad (\text{I-20a})$$

onde

$$D_{mk}^{(0)} = \int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) D_e(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) \quad (\text{I-20b})$$

e, portanto, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado da integral de mistura das autofunções vibracionais dos estados envolvidos na transição.

A figura I-1 apresenta um diagrama de duas curvas de potencial adiabático correspondendo ao estado eletrônico fundamental e ao estado eletrônico excitado do íon no cristal. Em geral as posições de equilíbrio e a curvatura de cada potencial são diferentes uma vez que refletem as forças inter-atômicas em cada estado.

O princípio de Franck-Condon diz que a transição verti

cal (AA') é a transição de maior probabilidade. O princípio de Franck-Condon não é uma regra de seleção no sentido usual porque uma certa transição não vertical (AC' ; AB') não é proibida, mas sim altamente improvável.

Supondo válido o princípio de Franck-Condon, as expressões I-20a e I-20b constituem os termos relevantes para a probabilidade de dipolo elétrico.

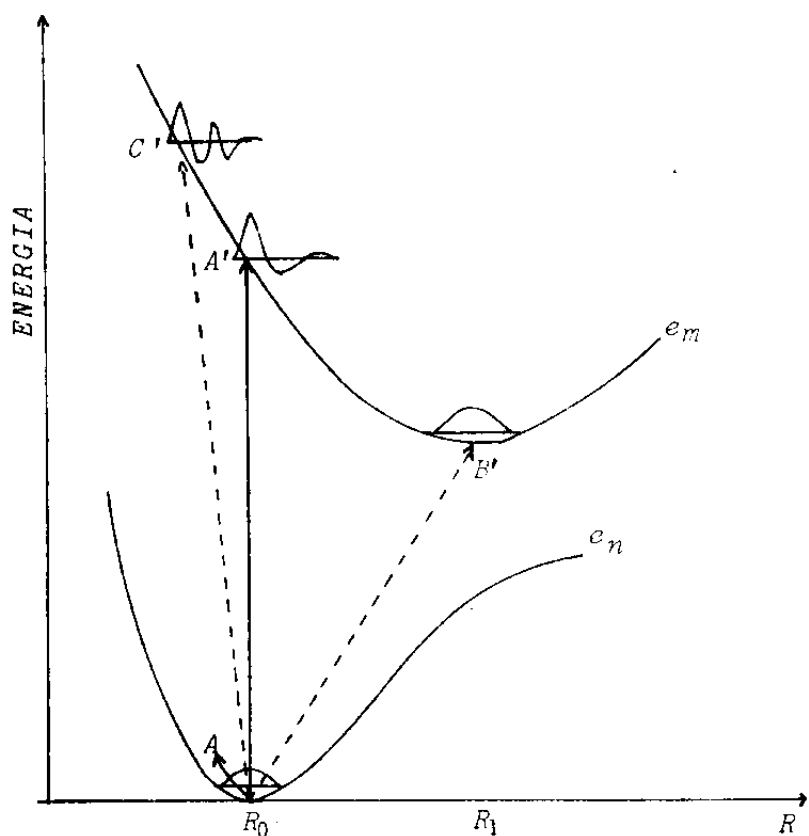


figura I-1

Diagrama do potencial adiabático correspondendo ao estado fundamental e ao estado eletrônico excitado do íon no cristal.

Transição Puramente Eletrônica - Zero Fônon

Em geral, devido a que as constantes de forças inter-atômicas são diferentes entre o estado fundamental e o estado excitado, o sistema de coordenadas normais nos dois estados são diferentes. Supondo que o estado excitado da impureza introduz apenas uma pequena alteração nas coordenadas normais de forma que possam ser representadas num mesmo diagrama, supondo ainda que não haja vibrações localizadas e que a correspondência para cada coordenada normal é tal que $\omega^0 = \omega^1$, então, na aproximação de Franck-Condon, uma transição é dita puramente eletrônica (absorção ou emissão) quando a energia vibracional não muda, como mostra a figura abaixo. Uma transição puramente eletrônica é também chamada de transição de zero-fônon. O estado excitado termaliza rapidamente, ou seja, os elétrons perdem energia não radiativamente para a rede, causando uma diferença de energia entre absorção e a emissão que é chamado de "Stoke Shift".

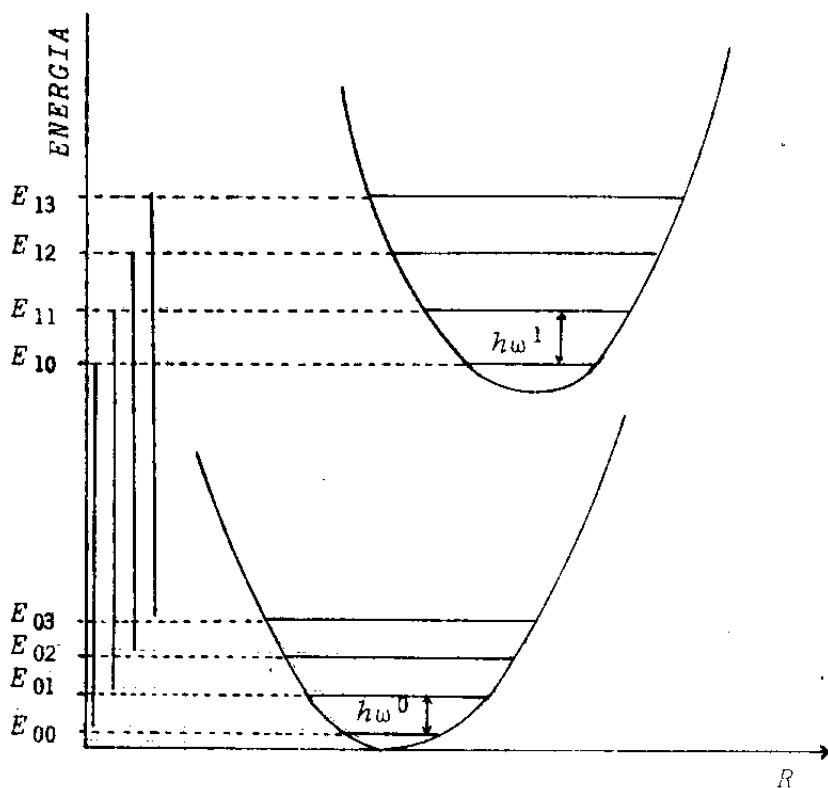


figura I-2

Transição eletrônica zero fonon. $E_{10} - E_{00}$, $E_{11} - E_{01}$, $E_{12} - E_{02}$ e $E_{13} - E_{03}$.

Transições Fônon Assistidas

Uma transição eletrônica é dita fônon assistida quando há uma variação do estado vibracional do sistema durante a transição. Este tipo de transição também é chamada de transição vibracional-eletrônica ou de transição vibrônica.

Uma transição de zero fônon e as transições vibrônicas correspondentes formam uma banda espectral. A intensidade integrada desta banda, dentro das aproximações deste modelo até aqui descrito, é independente da temperatura. Esta independência significa que a energia perdida na transição de zero fônon é ganha pela parte vibrônica da banda. A dependência da transição vibrônica com a temperatura aumenta com o número de fônons envolvidos. Assim um espectro vibrônico de multifônons se apresenta como uma banda pouco resolvida mesmo a baixas temperaturas.

A intensidade das transições vibrônicas envolvendo um fônon é proporcional ao produto da densidade de estados de fônons, $g(\omega)$, pelas perdas Stokes, $L(\omega)$. Assim a estrutura apresentada pelo espectro vibrônico de um fônon pode ser correlacionada com a estrutura das funções $g(\omega)$ e $L(\omega)$. A estrutura de $g(\omega)$, em geral, corresponde a algum ponto crítico da relação de dispersão dos fônons do cristal que por sua vez, geralmente ocorre em pontos de alta simetria da ZB. As vibrações localizadas geram uma estrutura em $g(\omega)$ na forma de funções delta de Dirac nas respectivas frequências de vibração. A estrutura da função de perdas Stokes, $L(\omega)$, está relacionada com a existência de vibrações pseudo-localizadas (que ocorrem quando a perturbação do íon impureza sobre a rede não é muito forte) e das interações seletivas da impureza com os fônons da rede. A estrutura na função de perdas Stokes é responsável por uma estrutura no espectro vibrônico de um fônon que não se encontra relacionado com nenhum pico na densidade de estados dos fônons do cristal perfeito ou com alguma vibração localizada. Isto não implica que

toda a estrutura na função $g(\omega)L(\omega)$ deva aparecer num espectro vibrônico de um fônon. Pode ocorrer que algum modo de vibração não participe do espectro vibrônico porque não seja permitida por regras de seleção determinadas por simetria no sítio da impureza. Na ausência de vibrações localizadas e de vibrações pseudo-localizadas, o espectro vibrônico a baixa temperatura é essencialmente devido ao espectro de um fônon do cristal.

No caso de transições vibrônicas envolvendo muitos fônons pode-se distinguir vários casos dependendo da combinação entre a criação e aniquilação dos fônons do cristal das vibrações localizadas e das vibrações pseudo-localizadas. Portanto, transições vibrônicas multifônons, devido a sua própria natureza, apresentam espectro pouco resolvido formado por uma banda larga.

Na presença de vibrações localizadas ou de vibrações pseudo-localizadas uma transição vibrônica mais geral terá uma probabilidade de transição dada pelo produto de tres fatores: (1) Probabilidade de transição de zero fônon; (2) probabilidade de criação e destruição de fônons e (3) presença das vibrações localizadas.

Processos não Radiativos em Cristais

Os processos não radiativos em cristais resultam da interação do íon com as vibrações da rede. Através desta interação, por exemplo, um íon em um estado excitado transfere energia para a rede criando fônons. Esta interação é responsável pela largura e posição de linhas espectrais em função da temperatura.

Em geral, as flutuações do campo cristalino devido aos primeiros vizinhos é que são importantes nos processos não radiativos (distorções de Jahn-Teller). Neste caso o Hamiltoniano de interação é o mesmo que para as transições de dipolo elétrico forçado. As vibrações que podem induzir as transições não radiativas tem que apresentar a simetria resultante do produto direto entre as sime-

trias dos estados eletrônicos envolvidos nas transições e ao mesmo tempo pertencer a uma das representações do grupo de simetria de sítio.

Espectro de Fluorescência

Nem todas as linhas que aparecem no espectro de absorção de uma impureza aparecem no espectro de fluorescência (emissão espontânea). As linhas de fluorescência se originam de estados metaestáveis, ou seja, estados cujos tempos de vida são da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} s, enquanto que as bandas de absorção correspondem a estados de tempos de vida curtos a partir dos quais os íons decaem rapidamente para níveis metaestáveis.

O diagrama de níveis de energia mostrado na figura I-3 pode ser usado para descrever um processo de fluorescência de uma impureza no cristal. Assim a luz incidente é absorvida pelo íon, excitando-o de um estado fundamental 1 para um estado excitado 3. Os íons então decaem rapidamente por transições não radiativas para um estado metaestável 2. Este é o nível fluorescente do íon a partir do qual o íon decai para o estado fundamental por um processo puramente radiativo.

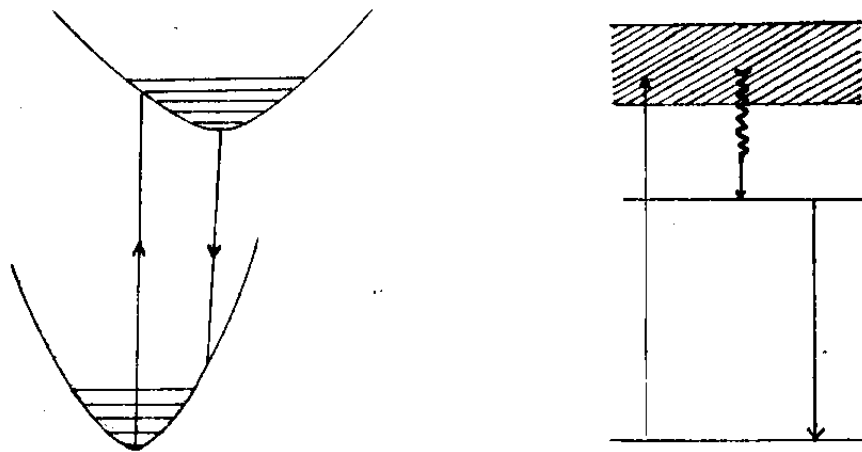


figura I-3

Processo de uma transição fluorescente.

CAPÍTULO II

ESPALHAMENTO RAMAN

ELETRÔNICO

II-1 Efeito Raman

C.V.Raman em 1921 começou um estudo experimental sobre o espalhamento de luz por vários tipos de meios transparentes sólidos, líquidos e gasosos. As amostras eram iluminadas por uma lâmpada de mercúrio e a luz espalhada era analisada por um espectrôgrafo. Os espectros da luz espalhada apresentavam uma série de linhas e bandas, sendo que algumas destas não se encontravam no espectro da luz da lâmpada de mercúrio. A radiação espalhada não modificada constituía o espalhamento Rayleigh, enquanto que as linhas extras indicavam a presença de um novo processo no espalhamento da luz.

Em 1928, Raman ⁽⁷⁾ apresentou pela primeira vez, no encontro da Associação de Ciência do Sul da Índia, a sua descoberta deste novo fenômeno que apresentava como características básicas:

(1) Para cada linha da radiação incidente, desde que fosse suficientemente intensa, resultava um espectro modificado próprio.

(2) Estas linhas e bandas novas apresentavam deslocamentos de frequência em relação a cada linha da radiação de excitação, intensidades relativas e estado de polarização independentes da frequência de excitação.

(3) As novas linhas eram características da substância usada como centro espalhador.

(4) As novas linhas apareciam aos pares e com deslocamentos de frequência simétricos em relação à frequência de excitação.

(5) As linhas que apareciam no lado correspondente a maior comprimento de onda eram mais numerosas e intensas que as linhas que apareciam no lado de menor comprimento de onda da frequência de excitação.

C.V.Raman constatou que as diferenças de frequência entre as frequências da radiação espalhada e a frequência da radiação de excitação, para as várias linhas do espectro espalhado coincidiam

com as frequências das bandas de absorção infravermelha da mesma substância. C.V.Raman interpretou os deslocamentos de frequência observados como sendo as frequências de oscilação dos átomos de uma molécula, sendo portanto, estas frequências dependentes das ligações químicas e geometria das moléculas.

Este novo fenômeno de espalhamento de luz foi chamado de Efeito Raman e o espectro das novas linhas de espectro Raman.

Uma descrição do mecanismo do espalhamento Raman por moléculas pode ser dado considerando-o como uma colisão de um fóton da radiação incidente com a molécula satisfazendo a lei de conservação de energia. Se o quantum de luz incidente perde energia ao interagir com o centro espalhador, a luz espalhada aparecerá no espectro como uma radiação de comprimento de onda maior, isto é, como uma linha Stokes, e esta diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é absorvida pelo centro espalhador que sofre uma transição para um nível de rotação ou vibração mais alto. Se um centro espalhador já se encontra em um estado excitado pode, interagindo com o fóton incidente, transferir para a radiação sua energia passando para um estado de energia mais baixo. A radiação espalhada aparecerá no espectro como uma linha de menor comprimento de onda, ou seja, uma linha Anti-Stokes. Em ambos os casos a separação espectral entre a linha incidente e as linhas espalhadas são uma medida das frequências vibracionais e rotacionais da molécula.

A previsão teórica de um processo de espalhamento do tipo do Efeito Raman foi previsto em 1923 por Smekal⁽⁸⁾, que ao tratar da interação da luz com a matéria com base na teoria quântica prevê que num processo de espalhamento pode haver uma variação da energia do sistema espalhador com a energia espalhada, diferindo da radiação incidente por frequências características do sistema. Esta idéia foi desenvolvida por Kramers e Heisenberg⁽⁹⁾ em seu tratamento da teoria quântica da dispersão da luz.

O espalhamento Raman se mostrou logo de início num método de investigação muito conveniente para a obtenção dos espectros vibracionais e rotacionais de compostos químicos, já que permite determinar as frequências características de moléculas trabalhando na região do visível. As informações obtidas a partir destes espectros são importantes não só na determinação da estrutura e composição de moléculas como também na determinação da interação inter-molecular, ligações químicas, isomerismo e outros efeitos físico-químicos.

O Efeito Raman Vibracional é essencialmente diferente de um processo de absorção infravermelha. Um processo de absorção infravermelha de modos vibracionais envolve uma transição direta entre dois estados vibracionais estacionários e a vibração envolvida provoca uma mudança do momento elétrico. A transição se dá entre níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula. Por outro lado, um processo Raman vibracional resulta da absorção de um fóton incidente com o sistema passando do estado fundamental eletrônico e vibracional para um estado virtual eletrônico e vibracional e da reemissão simultânea de um fóton, com o sistema voltando para o estado fundamental eletrônico, e havendo a criação ou a destruição de um quantum vibracional. A figura II.1 mostra um diagrama de energia com as transições Stokes e Anti-Stokes.

A principal diferença entre o Efeito Raman Vibracional em moléculas e em cristais é que em moléculas envolve a variação da polarizabilidade associada a um modo normal de vibração da molécula e em sólidos o fato de um íon oscilar induz os íons vizinhos mais próximos a oscilarem e a vibração resultante se propaga através do cristal como uma onda de número de onda definido, μ , e frequência ν . No Efeito Raman Vibracional em cristais além da energia ser conservada, a simetria translacional do cristal impõe a conservação de vetor de onda também.

Aplicações do Efeito Raman em cristais até 1940 foi limi

tada, principalmente devido as dificuldades técnicas de se obter bons monocristais e a falta de uma fonte de luz monocromática e com potência apropriada. Mas mesmo assim, usando uma lâmpada de mercúrio, como fonte de excitação, foi possível investigar o espectro Raman de vários cristais (10).

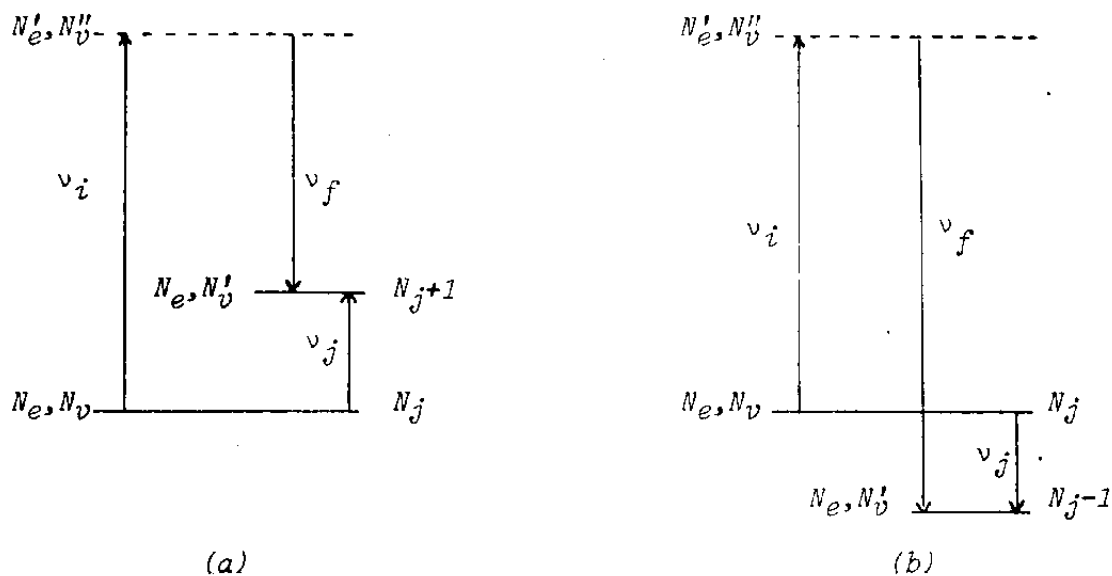


figura II-1

Esparlhamento Raman Vibracional de Primeira ordem. (a) Transição Stokes, $\nu_f = \nu_i - \nu_j$. (b) Transição Anti-Stokes, $\nu_f = \nu_i + \nu_j$. N_e denota os estados eletrônicos, N_v os estados vibracionais e N_j número quântico vibracional.

O emprego de Lasers como fonte de excitação, trouxe um desenvolvimento e ampliação consideráveis no estudo do espectro Raman em cristais. Isto porque sendo o Laser uma fonte de luz monocromática, de divergência desprezível e polarização linear bem definida, permite uma perfeita geometria entre a direção de incidência e de observação, possibilitando espectros bem definidos.

A interpretação de um espectro Raman de fônons de um cristal permite estudar as interações entre os íons e a rede, através da obtenção das constantes de forças a partir da energia de vibra-

ção dos modos no centro da Zona de Brillouin e da simetria dos modos vibracionais, e também a interação fóton-fônon.

Os fônons são vibrações coletivas dos íons da rede, portanto as regras de seleção para a atividade espectral dos fônons depende apenas da simetria da estrutura cristalina e não do tipo das forças de ligação entre os íons. Desta forma, o formalismo de Teoria de Grupo é útil na determinação das regras de seleção e simetrias para os modos de vibração.

O espectro Raman de fônons é importante no estudo do espalhamento de luz por centros de impurezas, no estudo de defeitos em cristais, no estudo de transição de fase estrutural, no estudo do efeito de um campo elétrico externo sobre o cristal e no estudo de todos os fenômenos que diretamente ou indiretamente envolvem ou perturbam os fônons. Por exemplo pode-se citar o estudo de poláritons que são excitações elementares presentes em cristais polares resultantes da interação dos fônons ópticos transversais com os fótons, cujas energias e vetores de onda são aproximadamente iguais.

Entretanto a propriedade fundamental de Efeito Raman é que é um processo de espalhamento de dois fótons e a natureza vibracional das transições excitadas no cristal não é essencial e um efeito similar pode ser observado em transições entre dois estados de uma excitação coletiva, como por exemplo, mágnons, que surgem quando estados apresentando uma ordem magnética são perturbados e esta perturbação se propaga no cristal como uma onda (ondas de spin).

Também é possível se observar o Efeito Raman em transições entre dois estados eletrônicos com energias E_i e E_f pela absorção de um fóton com energia $h\nu_0$ e a emissão de um fóton com energia $h\nu_s$ onde $h\nu_s - h\nu_0 = E_f - E_i$. Este processo é chamado de Efeito Raman Eletrônico.

O Efeito Raman Eletrônico se mostra vantajoso no estudo de transições eletrônicas que não podem ser facilmente observadas

ou que são proibidas por um processo de absorção direta. Em cristais que apresentam centro de simetria os estados eletrônicos tem paridade definida e as transições de dipolo elétrico de zero fônons são observadas entre níveis de paridade oposta. Entretanto, como o Efeito Raman envolve a interação entre dois fótons, as transições Raman ocorrem entre estados de mesma paridade, que são poderiam ser vistas, por um processo de absorção direta, através de interações de dipolo magnético ou de quadrupolo elétrico. Além disso, uma transição eletrônica envolvendo uma energia na região infravermelha, pode ser analisada com $h\nu_0$ e $h\nu_s$ no visível, facilitando a montagem e realização da experiência. Neste sentido, o Efeito Raman Eletrônico se mostra uma técnica ideal para se estudar estados eletrônicos de baixa energia e de mesma paridade que o estado fundamental.

Tais níveis existem em íons magnéticos, metais de transição, Terras Raras e Actinídeos em que o estado inicial e final pertencem a configuração $3d^n$, $4f^n$, $5f^n$ respectivamente, sendo que os estados provêm do desdobramento Stark dos vários valores para o momento angular total do termo da configuração do estado fundamental causado pelo campo cristalino.

Os íons Terras Raras se apresentam particularmente interessantes para serem estudados pelo Efeito Raman Eletrônico porque o desdobramento nos níveis da configuração fundamental causada pelo campo cristalino é da ordem de 100 cm^{-1} enquanto que para os íons metal de transição, o desdobramento é bem maior, sendo da ordem de 10000 cm^{-1} , e portanto apenas alguns íons metal de transição, como os do grupo do ferro, se mostram próprios para serem estudados pelo Efeito Raman Eletrônico.

Elliott e Loudon ⁽¹¹⁾ em 1963 foram os primeiros a discutir da possibilidade de se observar o Efeito Raman Eletrônico em íons de Terras Raras. Hougens e Singh ⁽¹²⁾ em 1963 foram os primeiros a observar o Efeito Raman Eletrônico em cristais, observando al-

gumas transições eletrônicas da configuração fundamental do Pr^{3+} em PrCl_3 . Chau ⁽¹³⁾, em 1966, observou transições Raman eletrônicas de Ce^{3+} em CaWO_3 . As fontes de excitação nestas experiências ainda eram lâmpadas de mercúrio e as transições eram registradas em placas fotográficas. Nestas condições pouca informação era possível se obter dos espectros observados quanto a intensidade e propriedades das componentes do tensor espalhamento Raman.

Em 1966, Koningstein e seus colaboradores, iniciaram um programa de estudo do espalhamento Raman eletrônico por íons de Terras Raras, usando como fonte de excitação um Laser de He-Ne e um sistema de detecção eletrônica da luz espalhada. O primeiro espectro Raman eletrônico que obtiveram foi do Yb^{3+} , Eu^{3+} e Nd^{3+} em "yttrium-Gallium garnets" ⁽¹⁴⁾. Como resultado da análise dos diversos espectros obtidos com vários íons de Terras Raras (Eu, Tb, Yb e Nd) em cristais diferentes - YVO_4 , YGaG , YAlG - Koningstein ⁽¹⁵⁾ desenvolveu a teoria para o tensor Raman quanto as regras de seleção e cálculo das intensidades das componentes do tensor espalhamento.

Também já foram observados espectros Raman eletrônicos de doadores e aceitadores em semicondutores ⁽¹⁶⁾, e de excitações coletivas de portadores móveis (espalhamento Raman eletrônico intra-banda) ^(17,18) e de excitações eletrônicas interbanda ⁽¹⁹⁾.

II-2 Tensor Espalhamento Raman Eletrônico

A teoria formal do espalhamento Raman e Rayleigh tem o seu princípio na equação de dispersão da luz de Kramers e Heisenberg. Em 1929 Van Vleck ⁽²⁰⁾ a partir de uma extensão da equação de dispersão demonstrou rigorosamente algumas regras de seleção para o espalhamento Raman de fônons, introduzindo uma regra de soma modificada, conseguindo assim reduzir a soma sobre todos os estados vibrônicos virtuais, que aparece na teoria da dispersão, em uma soma sobre apenas os estados eletrônicos. Em 1934, Plazcek ⁽²¹⁾ explicou o Efeito Raman para moléculas em termos da teoria da polarizabilidade atômica. Assim, nesta época, surgiu um novo enfoque ao problema no qual as componentes da polarizabilidade do estado fundamental são desenvolvidas em série de Taylor dos deslocamentos nucleares. As componentes da polarizabilidade responsável pelo espalhamento consiste de elementos de matriz envolvendo o operador tensor polarizabilidade e as funções de estados inicial e final. Neste modelo a intensidade de um espalhamento Rayleigh está relacionado com o tensor polarizabilidade consistindo do termo de ordem zero desta expansão, enquanto que as intensidades Raman de primeira ordem estão relacionadas ao coeficiente do termo de primeira ordem da expansão consistindo das derivadas primeiras da polarizabilidade com relação aos deslocamentos nucleares. Como dentro do contexto da Teoria da Polarizabilidade de Plazcek nenhuma referência é feita aos estados virtuais intermediários a influência dos estados eletrônicos excitados para a polarizabilidade é camuflada.

A teoria para o Efeito Raman Vibracional em cristais foi desenvolvida por Born ⁽²²⁾ e seus colaboradores e é uma extensão da teoria da Plazcek para átomos e moléculas.

Mesmo para a descrição do espalhamento Raman por fônons já na década de 40 o tensor espalhamento Raman obtida segundo a teo

ria da polarizabilidade se mostrava inadequado para descrever alguns dados experimentais como as regras de seleção e a dependência com a temperatura de algumas transições Raman. Theimer ⁽²³⁾ explica as discrepâncias entre a teoria e os dados experimentais abandonando algumas restrições impostas pela teoria de Born, como por exemplo que a polarizabilidade é uma propriedade característica do estado fundamental eletrônico, o que altera as regras de seleção na medida em que leva em consideração os estados eletrônicos intermediários e de considerar apenas vibrações harmônicas, o que altera a dependência da intensidade com a temperatura. Além disso, o tensor Raman obtido a partir da teoria da polarizabilidade só é válido para o caso em que o estado eletrônico fundamental não é degenerado.

No início da década de 60 com o surgimento do Laser como fonte de excitação, e como proporciona um fluxo de luz intenso, e portanto a possibilidade de se observar o espalhamento de dois fótons, como por exemplo absorção de dois fótons, a interação entre a matéria e dois quanta da radiação eletromagnética voltou a ser discutido. Também nesta época surgiram experiências de espalhamento Raman ressonante ou quase-ressonante em que a luz incidente tem frequência em ressonância ou próxima de uma transição virtual. Nestes casos o papel dos estados eletrônicos excitados (níveis virtuais) são relevantes na determinação das intensidades do espalhamento e a teoria da polarizabilidade não se aplica.

Albrecht ⁽²⁴⁾ em 1961, partindo da teoria da dispersão de Kramers-Heisenberg que contém referência explícita aos estados eletrônicos excitados, determinou o tensor espalhamento Raman e mostrou a importância do acoplamento vibrônico dos estados intermediários para as intensidades das transições Raman vibracionais tanto para o caso ressonante quanto para o caso não ressonante.

No caso do espalhamento Raman eletrônico em cristais, mes-

mo para o caso não ressonante, é de se esperar que a teoria da polarizabilidade não seja aplicável uma vez que o estado inicial e final da transição Raman envolve estados eletrônicos distintos.

Expressão Geral do Tensor Espalhamento Raman Eletrônico

Em uma experiência de espalhamento onde a luz incidente plano-polarizada de frequência ν_0 e a polarização na direção σ e a radiação espalhada de frequência ν_f com polarização na direção ρ sendo a direção de propagação do feixe incidente perpendicular ao do feixe espalhado, então segundo a teoria da dispersão da luz, uma transição Raman entre os estados m e n é proporcional ao módulo ao quadrado do tensor espalhamento dado por:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = h^{-1} \sum_r \left[\frac{(M_\rho)_{nr} (M_\sigma)_{rm}}{\nu_{rm} - \nu_0 - i\gamma_r} + \frac{(M_\sigma)_{nr} (M_\rho)_{rm}}{\nu_{rn} + \nu_0 + i\gamma_r} \right] \quad (\text{II.1})$$

onde ρ e σ se referem a um sistema de eixos coordenados fixos (x, y, z), h é a constante de Planck, o somatório é sobre todos os estados vibrônicos intermediários r , as frequências ν_{rm} e ν_{rn} são obtidas a partir das diferenças de energia entre os estados vibrônicos intermediário e inicial e entre os estados intermediários e o estado final respectivamente, e $(M_\rho)_{nr}$ e $(M_\sigma)_{rm}$ se referem as amplitudes dos momentos de transição sendo dados por

$$(M_\rho)_{rn} = \int \Psi_r^* \bar{m}_\rho \Psi_n \, d\tau \quad (\text{II.2})$$

onde Ψ_r^* e Ψ_n são funções de onda dos estados vibrônicos do sistema não perturbado (do sistema antes de interagir com o campo de radiação), e \bar{m}_ρ é a componente ρ do operador momento elétrico.

Na aproximação de ordem zero o Born-Oppenheimer, as funções de um estado vibrônico são dadas por

$$\Psi_m = \Theta_g(\xi, Q) \Phi_j^g(Q) \quad (\text{II.3})$$

onde $\Theta_g(\xi, Q)$ é a função de onda eletrônica do estado g e $\Theta_j(Q)$ é a função de estado vibracional do j 'ésimo estado vibracional do estado eletrônico g . Os símbolos ξ e Q representam o conjunto completo de coordenadas internas de posição dos elétrons e dos núcleos.

A equação (II.1) fica então, sendo $m=gi$, $r=ev$ e $n=fj$ sendo que o primeiro índice se refere a função de onda eletrônica e o segundo índice se refere a função de onda vibracional.

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi} = h^{-1} \sum_{e,v} \left[\frac{(M_\rho)_{fj,ev} (M_\sigma)_{ev,gi}}{v_{ev,gi} - v_0 - i\gamma_e} + \frac{(M_\sigma)_{fj,ev} (M_\rho)_{ev,gi}}{v_{ev,fj} + v_0 - i\gamma_e} \right] \quad (II.4)$$

sendo

$$(M_\rho)_{ev,gi} = \int (\Phi_v^e)^* [\bar{M}_\rho(Q)]_{e,g} \Phi_i^g dQ \quad (II.5)$$

$$[\bar{M}_\rho(Q)]_{e,g} = \int \Theta_e^* \bar{m}_\rho \Theta_g d\xi$$

e $[\bar{M}_\rho(Q)]_{e,g}$ é a expressão para o momento de transição eletrônico na configuração Q .

Para se fazer a integração sobre todo o espaço dos núcleos na equação (II.5) acima, é necessário o conhecimento da dependência em Q do momento de transição eletrônico. Como não se conhece a forma explícita desta dependência, duas atitudes podem ser tomadas:

(a) despreza-se a dependência de $\Theta(\xi, Q)$ sobre as coordenadas nucleares;

(b) determina-se, em primeira ordem de perturbação o efeito sobre a função de estado eletrônico, do a 'ésimo modo normal de vibração.

A primeira atitude é muito simplista e mesmo para o Efeito Raman Vibracional nem sempre é satisfatória. A segunda atitude é a usualmente usada em processos de espalhamento e foi aplicada para o Efeito Raman Vibracional por Albrecht ⁽²⁴⁾ e para o caso do Efeito Ra-

man Eletrônico por Mortensen e Koningstein (25). A segunda atitude implica em que sendo H o Hamiltoniano eletrônico, então o operador perturbação será

$$\bar{H} = \left(\frac{\partial H}{\partial Q_a} \right)_0 Q_a \quad (\text{II.6})$$

onde Q_a é o deslocamento do a 'ésimo modo vibracional e a derivada parcial é feita na posição de equilíbrio. Assim em primeira ordem de perturbação a função de onda eletrônica é dada por:

$$\begin{aligned} \theta_g(\xi, Q) = & \theta_g^0(\xi, Q=0) + \\ & + \sum_{a,t} \frac{\int \theta_t^*(\xi, Q) H'' \theta_g(\xi, Q) d\tau}{E_k - E_t} \theta_t(\xi, Q) Q_a \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

onde Q_a é o deslocamento do a 'ésimo modo normal, $H'' = (\partial H / \partial Q_a)_0$ e $h_{tk}^a = \frac{\langle t | H'' | k \rangle}{E_k - E_t}$ é a energia de perturbação por unidade de deslocamento do a 'ésimo modo normal devido a mistura das configurações de equilíbrio θ_t^0 e θ_k^0 frente a perturbação vibracional.

Com a expressão para a função de onda eletrônica dada pela equação (II.7) o tensor espalhamento Raman pode ser decomposto em uma soma de dois termos, a saber:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi} = (\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{estático}} + (\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}} \quad (\text{II.8})$$

onde

$$\begin{aligned} (\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{estático}} = & h^{-1} \sum_{e,v} \left[\frac{(M_\rho)_f^0 (M_\sigma)_e^0 \langle j | v \rangle \langle v | i \rangle}{v_{ev,gi} - v_0 + i\gamma_e} + \right. \\ & \left. + \frac{[\rho + \sigma]}{v_{ev,fj} + v_0 + i\gamma_e} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

$$\begin{aligned}
 (\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}} = & h^{-1} \sum_{e,v} \left[\frac{(M_{\rho})_{fe}^0 \langle j|v\rangle \sum_{t,a} \langle v|Q_a|i\rangle \left(h_{et}^a (M_{\sigma})_{tg}^0 + h_{gt}^{a*} (M_{\sigma})_{et}^0 \right)}{\nu_{ev,gi} - \nu_0 + i\gamma_e} + \right. \\
 & \left. + \frac{(M_{\sigma})_{eg}^0 \langle v|i\rangle \sum_{t,a} \langle j|Q_a|v\rangle \left(h_{et}^{a*} (M_{\rho})_{ft} + h_{ft}^a (M_{\rho})_{te}^0 \right)}{\nu_{ev,gi} - \nu_0 + i\gamma_e} \right] + \\
 & + \frac{[\rho + \sigma]}{\nu_{ev,gi} + \nu_0 + i\gamma_e} \quad (II.10)
 \end{aligned}$$

A figura II.2 mostra o acoplamento vibrônico e um diagrama do processo de espalhamento Raman Stokes.

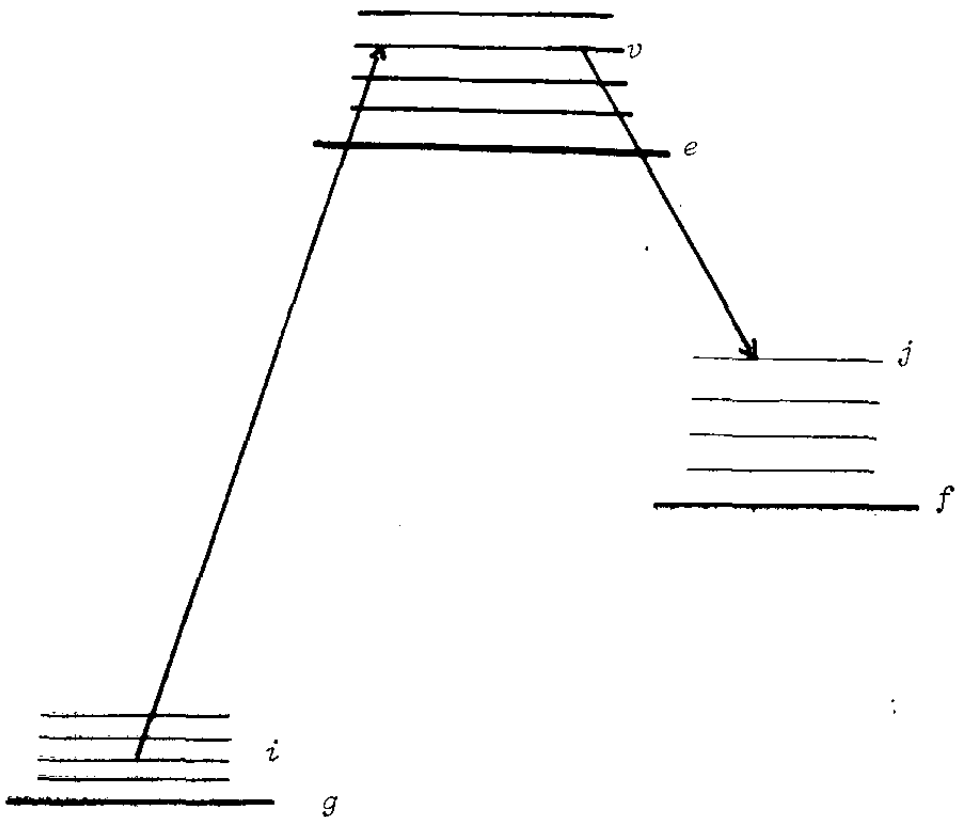


figura II-2

Espalhamento Raman Eletrônico. Transição Stokes. Os estados vibrônicos inicial, intermediário e final são denotados por g_i , ev e f_j respectivamente, onde o primeiro índice se refere a função de onda eletrônica e o segundo índice se refere a função de onda vibracional

As expressões acima são expressões gerais para o tensor espalhamento Raman. Se o estado eletrônico inicial e final é o estado eletrônico fundamental ($f=g$) então estas expressões recaem nas expressões obtidas por Albrecht ⁽²⁴⁾ para o tensor Raman Vibracional.

A seguir será determinada as expressões para o caso do espalhamento Raman não ressonante onde $\nu_{ev,gi} \gg \nu_0$ e para o caso ressonante onde $\nu_{ev,gi} \approx \nu_0$.

Tensor Raman Eletrônico Não Ressonante

O Efeito Raman não ressonante implica em que $\nu_{ev,gi} \gg \nu_0$ e γ_e , a constante de amortecimento é nula, e portanto sem muito erro pode-se desprezar a pequena variação dos denominadores que aparecem na expressão para o tensor espalhamento com os números quânticos vibracionais. Fazendo $\nu_{ev,gi} \approx h^{-1} (E_e^0 - E_g^0) = \bar{\nu}_{eg}$ onde $\bar{\nu}_{eg}$ é a frequência média da configuração excitada. Pode-se aplicar a regra de soma de Van Vleck ⁽²⁰⁾ no espaço vibracional,

$$\sum_{\nu} \langle j | \nu \rangle \langle \nu | i \rangle = \langle j | i \rangle \quad (II.11)$$

$$\sum_{\nu} \langle j | \nu \rangle \langle \nu | Q_a | i \rangle = \langle j | Q_a | i \rangle$$

e as expressões (equações II.9 e II.10) resultam para o tensor Raman eletrônico não ressonante

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{estático}} = h^{-1} \langle j | i \rangle \sum_e \left[\frac{(M_{\rho})_{fe}^0 (M_{\sigma})_{eg}^0}{\bar{\nu}_{eg} - \nu_0} + \frac{[\rho + \sigma]}{\bar{\nu}_{eg} - \nu_0} \right] \quad (II.12)$$

$$\begin{aligned}
(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}} = & h^{-1} \sum_a \left[\langle j|Q_a|i\rangle \sum_{e,t} \left[\frac{(M_\rho)^0_{fe} \{ (M_\sigma)^0_{tg} h_{et}^a + (M_\sigma)^0_{et} h_{gt}^{a*} \}}{\bar{\nu}_{eg} - \nu_0} \right] + \right. \\
& + \left. \langle j|Q_a|i\rangle^* \sum_{e,t} \left[\frac{(M_\sigma)^0_{eg} \{ h_{et}^{a*} (M_\rho)^0_{ft} + h_{ft}^a (M_\rho)^0_{te} \}}{\bar{\nu}_{eg} - \nu_0} \right] \right] + \\
& + \frac{[\rho \rightarrow \sigma]}{\bar{\nu}_{ef} + \nu_0}
\end{aligned} \tag{II.13}$$

Se a aproximação de Born-Oppenheimer é válida então temos que $h_{tk}^a \ll 1$ e neste caso a parte dinâmica do tensor pode ser desprezada e a intensidade Raman, dada pela parte estática, vai depender de um "overlapping" de Franck-Condon e de um fator dependendo das funções de onda não perturbadas eletrônicas independente do acoplamento vibrônico e portanto independente da temperatura, já que a intensidade é proporcional ao módulo ao quadrado do tensor e $\sum_j |\langle j|i\rangle|^2 = 1$.

Se compararmos estas expressões para o espalhamento Raman Eletrônico não ressonante com a expressão para o espalhamento Raman Vibracional onde $f=g$, então devido a ortogonalidade das funções de onda vibracionais pertencentes a um mesmo estado eletrônico (então $\langle j|i\rangle = \delta_{ij}$) a parte estática não contribui para o espalhamento Raman e a intensidade de uma transição Raman é então fortemente dependente do acoplamento vibrônico. Por outro lado com $f=g$ o tensor $(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}}$ é simétrico dado que o estado fundamental seja não degenerado nas componentes σ e ρ , portanto o tensor espalhamento Raman Vibracional é sempre simétrico, o que não é, em princípio, sempre verdade para o espalhamento Raman Eletrônico.

O efeito do campo cristalino (H') sobre a intensidade de um ERE se manifesta através da simetria e da capacidade de H' de misturar funções de onda de momento angular diferentes ou de misturar, quando J for um bom número quântico, funções de onda dentro do

subespaço invariante J , ou seja $\langle JJ'_z | H' | JJ_z \rangle \neq 0$. Em ambos os casos, a influência de H' , a intensidade da transição RE se dá através da amplitude da transição de dipolo elétrico entre os estados inicial e intermediário e entre os estados intermediários e o estado final.

Tensor Raman Ressonante

Em condições de ressonância ou de pré-ressonância a primeiro termo da expressão (II.9) e os dois primeiros termos da equação (II.10) são relevantes e ainda apenas o estado ou os estados da configuração e em ressonância precisam ser considerados no somatório sobre os estados intermediários. Introduzindo nas expressões (II.9) e (II.10) as funções de onda perturbadas pelas vibrações, tal como no caso não ressonante então obtêm-se as expressões para o tensor espalhamento Raman ressonante estático e dinâmico

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{estático}} = h^{-1} \sum_v \left[\frac{(M_\rho)^0_{fe} (M_\sigma)^0_{eg} \langle j|v\rangle \langle v|i\rangle}{v_{ev,gi} - v_0 + i\gamma_e} \right] \quad (\text{II.14})$$

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}} = h^{-1} \sum_v \left[\frac{(M_\rho)^0_{fe} \langle j|v\rangle \sum_{t,a} \langle v|Q_a|i\rangle \left[h_{et}^a (M_\sigma)^0_{tg} + h_{gt}^{a*} (M_\sigma)^0_{et} \right]}{v_{ev,gi} - v_0 + i\gamma_e} \right] +$$

$$+ h^{-1} \sum_v \left[\frac{(M_\sigma)^0_{eg} \langle v|i\rangle \sum_{t,a} \langle j|Q_a|v\rangle \left[h_{et}^{a*} (M_\rho)^0_{fe} + h_{fe}^a (M_\rho)^0_{te} \right]}{v_{ev,gi} - v_0 + i\gamma_e} \right] \quad (\text{II.15})$$

No caso ressonante, a aplicação do teorema de fechamento no espaço vibracional não pode ser feito porque o denominador é sensível a este somatório. Entretanto algumas considerações podem ser feitas quanto a importância relativa entre a parte estática e

a parte dinâmica do tensor:

(a) como as funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos f , e e g não são soluções da mesma equação de Schrodinger no caso geral, então para $i \neq j$ os elementos da matriz $\langle j | v \rangle \langle v | i \rangle$ não são necessariamente nulos assim como os elementos da matriz $\langle j | v \rangle \langle v | Q_a | i \rangle$ e $\langle j | Q_a | v \rangle \langle v | i \rangle$ para $i = j$. Porém, em todo caso, é de se esperar que $\langle j | v \rangle \langle v | i \rangle$ seja pequeno para $i \neq j$, assim como $\langle j | v \rangle \langle v | Q_a | i \rangle$ ou $\langle j | Q_a | v \rangle \langle v | i \rangle$ seja pequeno para $i = j$ e grande principalmente quando $v_a^j = v_a^i \pm 1$. Nestas condições se o estado ressonante corresponder a uma transição zero fônons, a parte estática será dominante, enquanto que se o estado ressonante for de natureza vibrônico então a parte estática e a parte dinâmica precisam ser consideradas.

(b) as propriedades de polarização das transições entre os estados vibrônicos inicial e intermediário ressonante e as transições entre estes e os estados vibrônicos finais tem uma influência direta na intensidade e propriedades de simetria do tensor espalhamento Raman Ressonante. Assim, por exemplo, se a transição entre os dois estados $g \rightarrow e$ é proibida nada será observado o espalhamento Raman ressonante quanto a transição $g \rightarrow f$, ao mesmo tempo em que não haverá nenhuma linha no espectro de absorção em ν_{eg} . Assim, uma transição Raman eletrônica sofrerá um acréscimo na intensidade, dependendo da força de oscilador das transições envolvidas, ou seja, das amplitudes das transições dipolar elétrica entre os estados inicial e ressonante e entre os estados ressonante e final. Se, por exemplo a força de oscilador for muito pequena (banda de absorção de baixa intensidade) apenas haverá um pequeno aumento na intensidade do espalhamento Raman ressonante em relação ao espalhamento não ressonante. Entretanto no caso oposto (quando a força de oscilador for muito grande) então a luz de excitação será absorvida em uma camada muito pequena na superfície do cristal e o sinal detectado do espalhamento Raman ressonante será muito fraco. Assim para uma ex-

periência de Raman eletrônico ressonante as melhores condições são aquelas em que a frequência de excitação coincide com uma banda de absorção de intensidade intermediária ao mesmo tempo em que não deve existir absorção pela amostra na região das linhas Raman.

(c) se os estados eletrônico e e t são soluções da mesma equação de Schrodinger (pertencentes a mesma configuração) então temos que $(M_{\rho})_{te}^0 = (M_{\sigma})_{et}^0 = 0$ por paridade e o tensor espalhamento Raman dinâmico fica

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}} = h^{-1} \sum_{v,t,a} \left[\frac{h_{et}^a (M_{\rho})_{fe}^0 (M_{\sigma})_{tg}^0 \langle j|v\rangle \langle v|Q_a|i\rangle}{\nu_{ev,gi} - \nu_0 + i\gamma_e} \times \right. \\ \left. \times h_{et}^{a*} (M_{\sigma})_{eg}^0 (M_{\rho})_{fe}^0 \langle v|i\rangle \langle j|Q_a|v\rangle \right] \quad (\text{II.16})$$

Nestas condições a soma em v terá dois termos não nulos quando tivermos $\langle j|v\rangle = \delta_{vj}$ e $\langle v|i\rangle = \delta_{vi}$ e assim o termo $v=j$ contribui para $(\alpha_{\rho\sigma})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}}$ e o termo $v=i$ para $(\alpha_{\sigma\rho})_{fj,gi}^{\text{dinâmico}}$.

Tomando as funções vibracionais harmônicas, o somatório em v pode ser feito aplicando-se a regra de soma de Van Vleck:

$$\sum_v \langle i|v\rangle \langle v|Q_a|j\rangle = \sum_v \langle i|Q_a|v\rangle \langle v|j\rangle = \\ = \langle i|Q_a|j\rangle = \begin{cases} 0 & ; \nu_a^j = \nu_a^i \pm 1 \\ \left[\frac{\nu_a^i + 1}{2\gamma_a} \right]^{1/2} & ; \nu_a^j = \nu_a^i + 1 \\ \left[\frac{\nu_a^i}{2\gamma_a} \right]^{1/2} & ; \nu_a^j = \nu_a^i - 1 \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

onde ν_a^i é o número quântico do modo vibracional a do i 'ésimo estado vibracional, sendo ν_a a frequência característica do a 'ésimo modo vibracional e $\gamma_a = (4\pi^2\nu_a / h)$.

II-3 Regras de Seleção

A intensidade de uma transição Raman Eletrônica é proporcional ao módulo ao quadrado do tensor espalhamento Raman eletrônico. As regras de seleção para uma transição Raman são obtidas a partir da análise em que circunstâncias a intensidade de uma transição RE é nula.

As regras de seleção obtidas por argumentos de simetria são determinadas aplicando-se o teorema da teoria de representação que diz:

"Uma transição entre dois estados é permitida por simetria se a representação totalmente simétrica irredutível estiver contida no produto de Kronecker das representações irredutíveis dos estados envolvidos na transição e a representação irredutível do operador de transição".

Analisando-se as expressões gerais para o tensor espalhamento Raman [equações II.9 e II.10] se vê que o tensor ERE estático é um tensor de segunda ordem que envolve elementos de matriz da forma:

$$\sum_e \langle f | \rho | e \rangle \langle e | \sigma | g \rangle \quad (\text{II.18})$$

Como os operadores momento de dipolo elétrico se transformam frente as operações do grupo de rotações $O(3)$ como as coordenadas, então os nove elementos do operador tensor RE estático são do tipo $\Gamma_{\rho\sigma}$ com $\rho, \sigma \equiv x, y, z$ e se transformam frente as rotações como

$$\Gamma_{\rho\sigma} = \sum_{\mu, \eta} \Gamma_{\mu\eta} R_{\mu\rho} R_{\eta\sigma} \quad (\text{II.19})$$

onde $R_{\mu\rho}$ é a matriz de transformação das coordenadas.

Substituindo o índice duplo por um único índice tal que se $\rho\sigma = \alpha$ temos $\Gamma_{\rho\sigma} = \Gamma_{\alpha}$ e então Γ_{α} forma uma base para uma repre-

representação reduzível de dimensão nove para o operador tensor RE estático que se transforma frente as operações do grupo de rotações $O(3)$ como:

$$\Gamma'_{\alpha} = \sum_{\beta} \Gamma_{\beta} \Gamma(R)_{\beta\alpha} \quad (\text{II.20})$$

$$\Gamma(R)_{\beta\alpha} = \Gamma(R)_{\mu\eta} R_{\rho\sigma} = R_{\mu\rho} R_{\eta\sigma} \quad (\text{II.21})$$

onde (R) cuja representação matricial é dada pela equação II.21 é a nova representação que pode ser obtida a partir do produto de Kronecker das representações das coordenadas denotada por $D^{(1)}$.

Assim, a representação reduzível do operador tensor RE estático é obtida pelo produto Kronecker das representações das coordenadas denotadas por $D^{(1)}$, ou seja,

$$\Gamma^{(\alpha)}(R) = D^{(1)}(R) \otimes D^{(1)}(R) \quad (\text{II.22})$$

Pelo princípio de adição vetorial a representação assim construída para o operador tensor RE estático pode ser decomposta em uma soma de representações irreduzíveis diagonalizando-se em bloco a representação $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ obtendo-se assim uma representação de uma dimensão (α^0) , uma representação de dimensão tres $(\alpha^{(1)})$ e uma representação de dimensão cinco $(\alpha^{(2)})$.

$$\Gamma^{(\alpha)} = \alpha^0 + \alpha^1_Q + \alpha^2_Q \quad (\text{II.23})$$

As propriedades de transformação dos operadores tensores irreduzíveis para o ERE estático α^K_Q ; $K=0,1,2$ são as mesmas que as funções harmônicas esféricas para $l=0,1,2$ respectivamente [26], uma vez que tomando como base as funções harmônicas esféricas se obtêm todas as representações irreduzíveis distintas para o grupo de rotações $O(3)$ de dimensão ímpar. Assim, há uma equivalência entre as representações irreduzíveis construídas para o operador tensor RE

estático e as representações construídas tomando as funções harmônicas esféricas como base. Logo, os caracteres das representações irreduzíveis para o operador tensor RE estático para as operações de simetria do grupo de rotações $O(3)$ são determinados por:

$$\frac{\text{sen } (K + (1/2))\theta}{\text{sen } (\theta/2)} = X^{\alpha K}(\theta) \quad (\text{II.24})$$

sendo θ o ângulo de rotação.

O tensor espalhamento Raman Eletrônico dinâmico envolve elementos de matriz da forma

$$\sum_{e,t} \langle f|\rho|e\rangle \langle e|H''|t\rangle \langle t|\sigma|i\rangle \quad (\text{II.25})$$

Os operadores de momento de dipolo elétrico se transformam frente as operações do grupo de rotações $O(3)$ como as coordenadas. Por outro lado, H'' é a base para uma representação no espaço dos elétrons $\Gamma^{H''}$. Agora, como Q_a no espaço de configuração dos núcleos é base para uma representação para o a 'ésimo modo vibracional Γ_a e como Γ_a é equivalente a representação $\Gamma^{H''}$, então $\Gamma^{H''}$ se transforma frente as operações do grupo de rotação $O(3)$ como as coordenadas Q_a . Assim, o tensor espalhamento Raman dinâmico é um tensor de ordem tres que se transforma frente as operações de simetria como o produto de tres coordenadas $\rho, \sigma \doteq x, y, z$ e $\delta = Q_a$.

A representação reduzível para o operador tensor RE dinâmico é então construída tomando como base os produtos das tres coordenadas ρ, σ e δ e é dada pelo produto de Kronecker da representação das coordenadas, ou seja

$$\Gamma^{(\alpha)} = D^{(1)} \otimes D^{(1)} \otimes D^{(1)} \quad (\text{II.26})$$

As representações irreduzíveis para o operador tensor RE dinâmico são obtidas pela diagonalização em bloco de $\Gamma^{(\alpha)}$ e se ob-

têm pelo princípio de adição vetorial uma representação de uma dimensão α^0 , tres representações de dimensão tres $\alpha^{(1)}$, duas representações de dimensão cinco $\alpha^{(2)}$, e uma representação de sete dimensões $\alpha^{(3)}$.

$$\Gamma(\alpha) = \alpha^{(0)} + \alpha^{(1)} + \alpha^{(1)} + \alpha^{(1)} + \\ + \alpha^{(2)} + \alpha^{(2)} + \alpha^{(3)} \quad (\text{II.27})$$

As propriedades de transformação dos operadores tensores irredutíveis para o espalhamento RE dinâmico são dadas pelas propriedades de transformação das funções harmônicas esféricas com $l=0, 1, 2, 3$.

Numa determinada transição Raman Eletrônica entre dois estados descritos numa representação $|JM_J\rangle$ ou seja quando o número quântico J é um bom número quântico e portanto o momento angular total se conserva, de todos os operadores tensores irredutíveis para o espalhamento Raman eletrônico, apenas aquele que satisfizer a condição triangular é que será responsável pela transição Raman. Assim, se os estados inicial e final são caracterizados respectivamente por $|g\rangle = |JJ_z\rangle$ e $|f\rangle = |J'J'_z\rangle$ o operador tensor Raman Eletrônico responsável por uma transição Raman entre $g \rightarrow f$ será α_Q^K e

$$-J' + K + J = 0 \quad \text{e} \quad -J'_z + Q + J_z = 0 \quad (\text{II.28})$$

Uma vez determinado qual o operador tensor irredutível responsável por uma transição RE e a sua representação, o procedimento para a aplicação do teorema da teoria de representação para se determinar se a transição Raman é permitida por simetria, consiste em reduzir a representação encontrada para o operador tensor irredutível RE nas representações irredutíveis do grupo de simetria relevante para a transição e então fazer o produto de Kronecker entre as representações dos estados inicial e final e as representa

ções do operador tensor irreduzível RE relevante. Se a representação irreduzível totalmente simétrica estiver contida neste produto de Kronecker, a transição \bar{e} permitida por simetria e \bar{e} dita Raman ativa.

A conexão entre as componentes do operador tensor irreduzível RE e as componentes do operador tensor RE cartesiano são as seguintes (25):

$$\begin{aligned} \alpha_0^0 &= (-1/\sqrt{3}) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\ \alpha_1^1 &= (1/2) (-\alpha_{xz} + \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}) \\ \alpha_1^0 &= \sqrt{1/2} (i\alpha_{xy} - i\alpha_{yx}) \\ \alpha_{+1}^{-1} &= (-1/2) (\alpha_{xz} - \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}) \\ \alpha_2^2 &= (1/2) (\alpha_{xx} - \alpha_{yy} + i\alpha_{xy} + i\alpha_{yx}) \\ \alpha_2^1 &= (1/2) (\alpha_{xz} + \alpha_{zx} + i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}) \\ \alpha_2^0 &= \sqrt{1/6} (2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \\ \alpha_{+2}^{-1} &= (1/2) (\alpha_{xz} + \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} - i\alpha_{zy}) \\ \alpha_{+2}^{-2} &= (1/2) (\alpha_{xx} - \alpha_{yy} - i\alpha_{xy} - i\alpha_{yx}) \end{aligned} \tag{II.29}$$

CAPÍTULO III

NÍVEIS ELETRÔNICOS DO

Sm^{2+} EM CaF_2

III-1 Estrutura Cristalográfica do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$

O fluoreto de cálcio é um cristal iônico, transparente (gap=12,2 eV) ⁽²⁷⁾ tendo como estrutura cristalográfica uma rede do tipo fluorite (RX_2) com os íons de cálcio e de flúor formando tres sub-redes cúbicas de face centrada interpenetradas. As posições de Wicoff ⁽²⁸⁾ para os átomos na célula unitária convencional mostra da na figura III-1 são:

Ca: (4a) (000) ; FC

F: (8c) $\pm(\frac{111}{444})$; FC

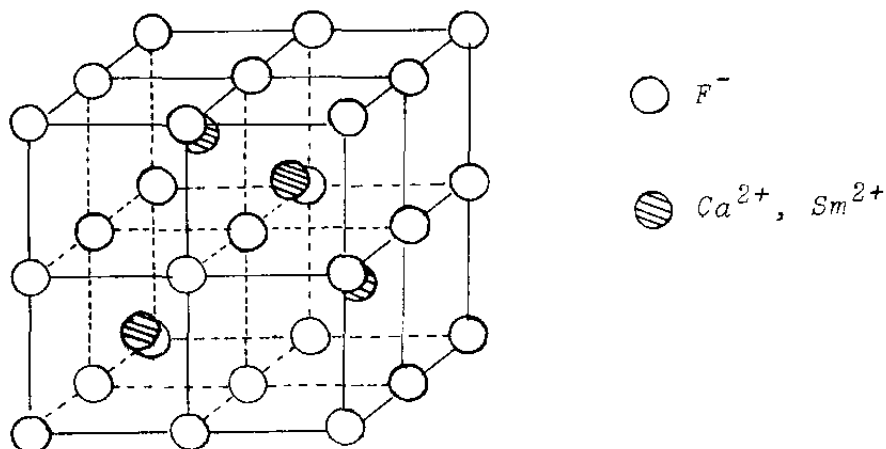


figura III-1

Celula Unitária Fluorite

O parâmetro de rede para o CaF_2 é $a=5,46295 \text{ \AA}$ a 28°C ⁽²⁹⁾. O grupo de simetria espacial é Oh^5 ($\text{Fm}3\text{m}$). Cada íon de cálcio tem como primeiros vizinhos oito íons de flúor (F^-) equivalentes nos vértices de um cubo com o íon de Ca^{2+} no centro. Por outro lado, temos que cada íon de F^- tem como primeiros vizinhos quatro íons de Ca^{2+} formando um tetraedro. Portanto, a simetria de sítio dos íons cálcio é O_h enquanto que a simetria de sítio dos íons flúor é T_d .

A influência de um íon impureza na simetria do cristal

matriz \bar{e} , em primeiro lugar, quebrar a simetria de translação do cristal. Portanto no estudo das propriedades da impureza no cristal o grupo de simetria relevante passa a ser o grupo de ponto de sítio da impureza. Por outro lado, quando a valência do íon impureza em relação a do íon substituído for diferente haverá, de alguma forma, uma compensação de carga no cristal para preservar a sua neutralidade de carga. Se a compensação de carga for local haverá uma redução da simetria de sítio da impureza em relação a simetria de sítio da rede. Tal efeito também pode ocorrer se o raio iônico do íon impureza for diferente do raio iônico do íon substituído ou se o íon impureza se encontrar deslocado em relação a posição original do sítio da rede, ocorrendo em ambos os casos distorção na estrutura cristalina do cristal puro.

O cristal que será estudado neste trabalho é o fluoreto de cálcio dopado com o íon samário com valência 2. O Sm^{2+} entra substitucionalmente na rede do fluoreto de cálcio no lugar do Ca^{2+} . Como o Sm^{2+} tem a mesma valência do Ca^{2+} e a diferença entre os raios iônicos do Sm^{2+} (1,11 Å) (30) e do Ca^{2+} (0,99 Å) (31) não é suficiente para causar uma distorção na rede do fluoreto de cálcio, então a simetria de sítio do íon impureza Sm^{2+} é a mesma que a dos íons Ca^{2+} , ou seja, O_h .

Alguns íons Terras Raras, como o Sm e o Eu, podem apresentar mais de um estado de oxidação (valência 2 ou 3). O fluoreto de cálcio dopado com Sm^{2+} apresenta uma coloração verde, mesmo em baixa concentração, enquanto que a presença do Sm^{3+} no $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ pode ser notada visualmente pela perda de cor do cristal, sendo que o $\text{Sm}^{3+}:\text{CaF}_2$ é transparente. O crescimento de monocristais de fluoreto de cálcio dopado com íons Terras Raras é descrito por Guggenheim (32).

III-2 Esquema de Níveis Eletrônicos do Sm^{2+} no CaF_2

Encontra-se na literatura vários trabalhos experimentais sobre o espectro de absorção, fluorescência e vibrônico do Sm^{2+} não só em rede do tipo fluorite (33,34,...44) mas também em diversas redes cristalinas (45,46,...53). Normalmente o íon Sm^{2+} entra na rede substitucionalmente no lugar do cátion. Assim, diferentes estruturas cristalinas proporcionam diferentes simetrias de sítio para o samário. Nas redes do tipo fluorite como CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 e SrCl_2 o Sm^{2+} ocupa um sítio de simetria cúbica. Em cristais como BaClF (45), BaBrF , SrClF , SrBrF , CaClF e CaBrF , o Sm^{2+} ocupa um sítio de simetria tetragonal. Além disto o Sm^{2+} pode ser introduzido em redes havendo de alguma forma efeitos de compensação de cargas, como por exemplo nos cristais LaCl_3 (46), KCl (47), KBr (48) e NaCl (49) onde a natureza da compensação de carga e a estrutura cristalina do cristal hospedeiro determinam a simetria local do sítio do samário (50,51).

A configuração iônica do samário com valência 2 é $|\text{Pd}| 4f^6 (5s^2 5p^6)$ sendo que os seis elétrons da camada f é que são os responsáveis pelo espectro óptico do íon. A configuração fundamental $4f^6$ tem como termo fundamental 7F_J ($J=1,2,\dots,6$) e para os estados excitados 5D_J ($J=0,1,\dots,4$). As configurações excitadas são $(4f^5 5d)$ e $(4f^5 6s)$.

G.H. Dieke (52) e outros determinaram a partir do espectro emissão do íon livre a estrutura do espectro óptico dos íons Terras Raras dupla e triplamente ionizados. A figura III-2a mostra um diagrama esquemático da posição relativa, em energia, entre as configurações $4f^n$ (branco) e $4f^{n-1} 5d$ (preto) para os íons Terras Raras divalentes. Como se pode notar os estados de mais baixa energia da configuração para o Sm^{2+} , $4f^{n-1} 5d$, se encontram na região do visível se sobrepondo aos estados excitados da configuração fundamental, em energia. Isto é uma consequência do fato de que nos íons

Terras Raras os elétrons 4f, 5d e 6s tem aproximadamente a mesma energia. A figura III-2b mostra os níveis de energia apresentados por McClure (53) para o íon samário divalente.

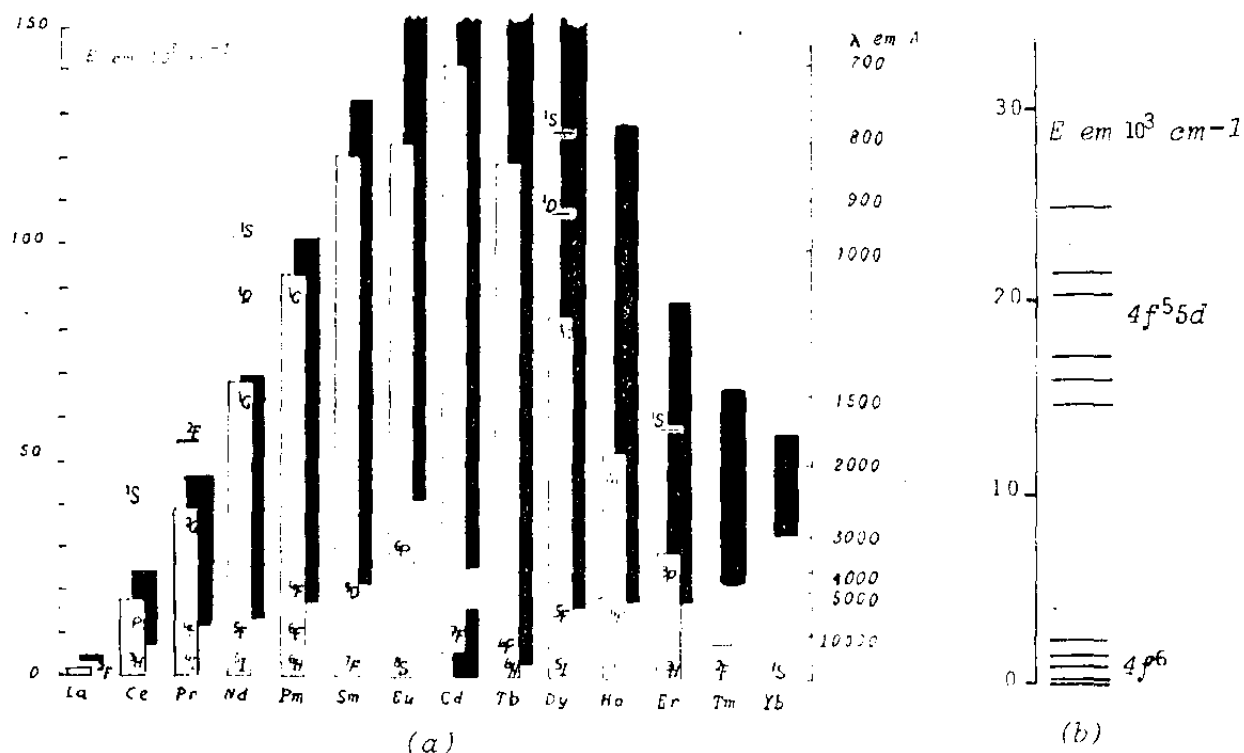


figura III-2

(a) Diagrama esquemático da posição relativa em energia entre as configurações $4f^n$ (branco) e $4f^{n-1}$ (preto) para os íons Terra Raras divalentes. (b) Níveis de energia do íon livre Sm^{2+} .

O comportamento de níveis de impureza em cristais é, pelo menos qualitativamente, bem descrito pela teoria de campo cristalino.

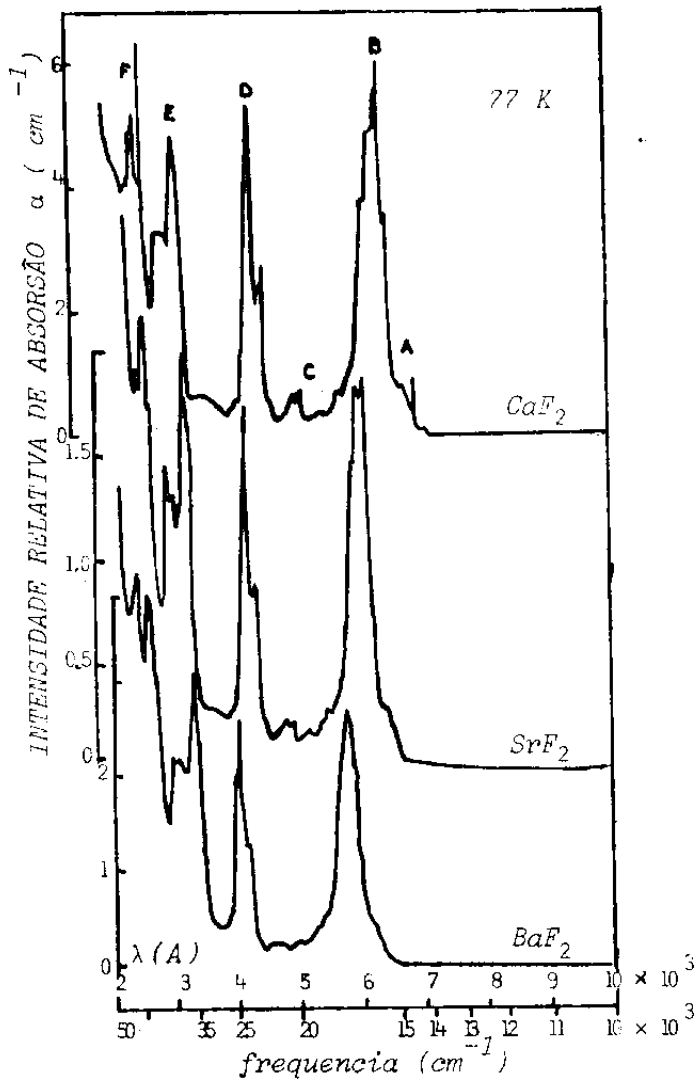
A semelhança entre os espectros de absorção e de emissão dos íons Terras Raras quando impurezas em diversos cristais constitui em uma indicação experimental de que a Teoria de Campo Cristalino Fraco é apropriada para descrever o desdobramento dos níveis do Sm^{2+} no CaF_2 . Nos primeiros trabalhos argumentava-se que esta

semelhança nos espectros era devido ao fato que os íons TR tem as camadas fechadas $5s^2 5p^6$ mais externa que a camada semi-preenchida $4f^n$, reduzindo o efeito do campo cristalino sobre os elétrons $4f^n$. Entretanto, Burns ⁽⁵⁴⁾, mostrou que o desdobramento dos níveis dos íons TR com valência 2 pelo campo cristalino de redes fluorite pode ser explicado sem o requerimento de blindagem pelos elétrons mais externos.

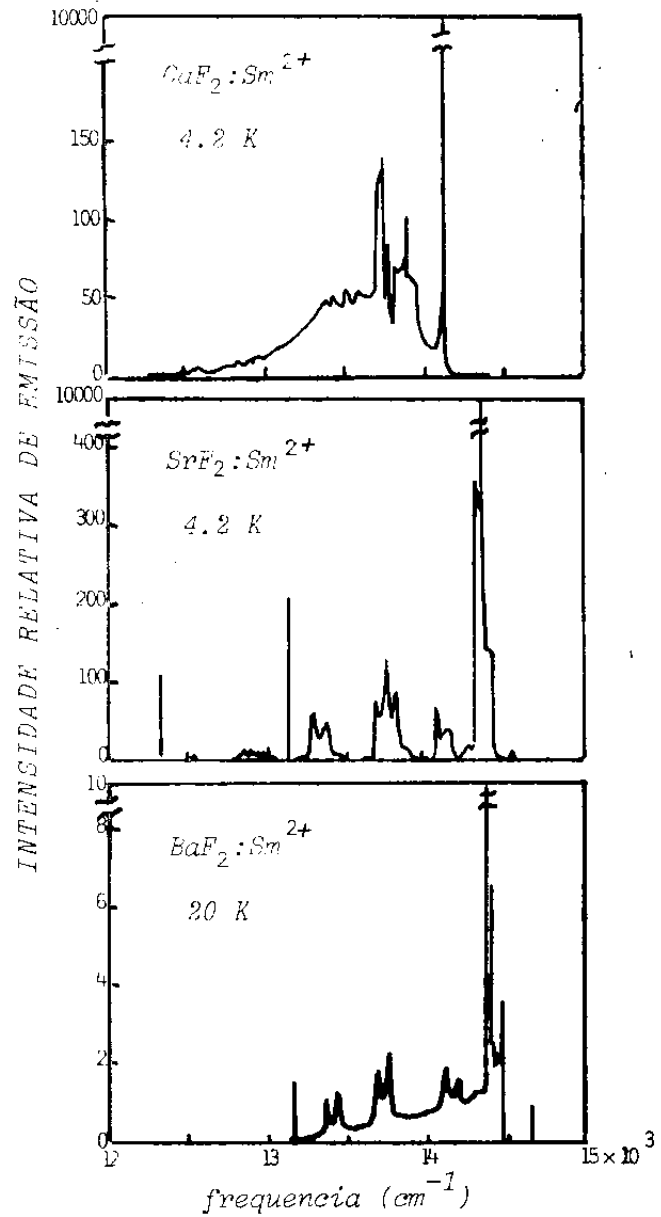
Kaiser e outros ^(33,34) estudaram em detalhe o espectro de absorção na região do visível e UV e a banda fluorescente do Sm^{2+} (7000 \AA) nos cristais CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 . Cohen e outros ⁽³⁰⁾ e Barch-Bruevich e outros ⁽⁴⁴⁾ analisaram o espectro vibrônico da banda fluorescente. A partir dos resultados experimentais obtidos nestes trabalhos discutiremos as características dos principais estados eletrônicos do Sm^{2+} em redes do tipo fluorite e estabeleceremos o esquema de níveis do Sm^{2+} no CaF_2 no intervalo de energia do infravermelho até o ultra-violeta.

O espectro óptico do Sm^{2+} em cristais do tipo CaF_2 apresenta tres bandas características na região do visível e UV. Uma banda na região do vermelho, outra na região do azul e outra na região do UV. Na figura III-3 são mostrados os espectros obtidos por Wood e Kaiser ⁽³⁹⁾ para a absorção e a banda fluorescente para o CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 dopados com Sm^{2+} . Comparando os espectros de absorção (figura III-3a) pode-se notar que as bandas vermelha e azul no SrF_2 e BaF_2 se deslocam para a região de maior frequência, enquanto que a banda UV se desloca para a região de menor frequência em relação ao CaF_2 . A partir disto podemos concluir que os estados responsáveis pela banda UV interagem diferentemente com o campo cristalino que os estados responsáveis pelas bandas azul e vermelha.

Por outro lado analisando a banda fluorescente (vermelha) que corresponde aos primeiros estados excitados do samário verifica-se que quanto ao espectro de absorção a banda vermelha no



(a)



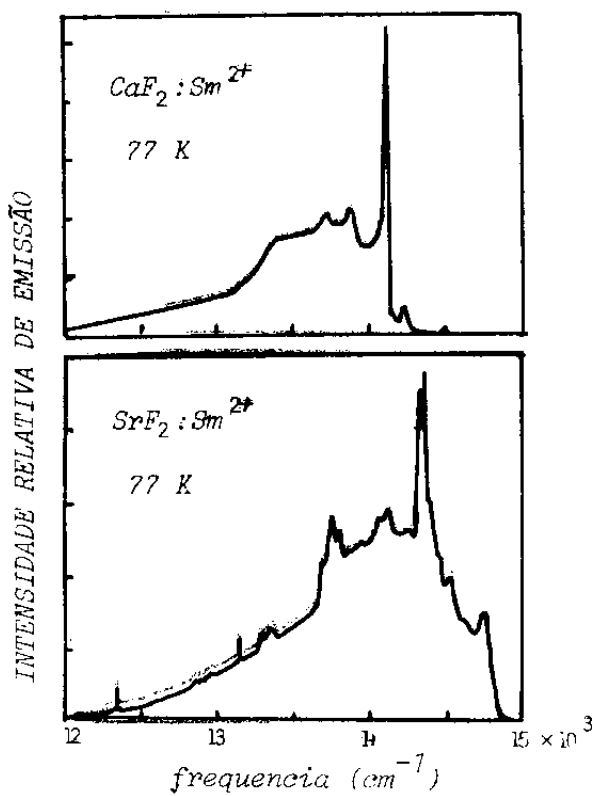
(b)

figura III-3

(a) Espectro de Absorção do Sm^{2+} nos cristais CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 .

(b) Banda Fluorescente do Sm^{2+} nos cristais CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 a baixa temperatura.

(c) Banda fluorescente do Sm^{2+} nos cristais CaF_2 e SrF_2 na temperatura do Nitrogenio.



(c)

CaF_2 pode ser separada em duas partes distintas A e B, como esta as sinalado na figura III-3a, e, ainda que o intervalo de energia des ta banda é igual nos demais cristais estes não apresentam esta se-paração. Por outro lado, o coeficiente de absorção é tres vezes maior no CaF_2 que no SrF_2 e 2 vezes maior que no BaF_2 . Além disto comparando os espectros de fluorescência, nota-se que, tanto na temperatura do nitrogênio líquido como na temperatura do hélio líquido os espectros apresentam uma estrutura bem distinta. Enquanto que o espectro do Sm^{2+} no CaF_2 é formado por uma banda larga com alguns picos sobressaindo com mais ou menos a mesma intensidade, a banda fluorescente do Sm^{2+} no SrF_2 apresenta alguns picos intensos e estreitos ladeados por uma série de picos menos intensos e pouco mais largos em grupos bem definidos.

Como mostra a figura III-2a os estados da configuração excitada $4f^5 5d$ do Sm^{2+} no íon livre se encontra um pouco acima do termo 5D_J que corresponde aos estados excitados da configuração fundamental $4f^6$. Assim se espera que os níveis absorventes do Sm^{2+} tanto no SrF_2 como no CaF_2 sejam os níveis pertencentes a configuração excitada $4f^5 5d$. Por outro lado, se espera que a banda fluorescente seja constituída pelas transições entre os primeiros estados excitados do samário no cristal e os diversos estados resultantes do desdobramento pelo campo cristalino do termo fundamental 7F_J da configuração $4f^6$.

Assim como os espectros vibrônicos da banda fluorescente apresenta estruturas distintas no CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 isto indica que o estado fluorescente no CaF_2 tem uma natureza distinta do estado fluorescente nos outros dois cristais. A determinação do carater do estado fluorescente do Sm^{2+} no CaF_2 pode ser feita através do estudo comparativo do comportamento dos espectros de absorção e fluorescência do Sm^{2+} no CaF_2 e SrF_2 com a temperatura.

Na tabela III-1 se encontra as frequências de absorção e

emissão para a transição fluorescente do Sm^{2+} no CaF_2 e SrF_2 .

Tabela III-1

$\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$		$\text{SrF}_2:\text{Sm}^{2+}$	
Absorção	Emissão	Absorção	Emissão
14118 (77K)	14114		14353
14234 (77K)	14234	14616	14616
14497	14497	14803 (77K)	14803
15387		14925 (77K)	14918
		15181	15181
			16142

A banda vermelha do Sm^{2+} no SrF_2 está um pouco deslocada, em relação ao CaF_2 , para frequências mais altas de aproximadamente 700 cm^{-1} . Analisando o comportamento com a temperatura destas transições tanto no espectro de absorção como no de emissão verifica-se que em ambos os cristais o Sm^{2+} apresenta um comportamento semelhante, ou seja, na temperatura do hélio líquido apenas as transições em 14497 cm^{-1} no CaF_2 e 15181 cm^{-1} no SrF_2 são vistas no espectro de absorção, enquanto que no espectro de emissão todas são vistas. Entretanto na temperatura do nitrogênio líquido aparecem nos espectros de absorção as transições em 14118 cm^{-1} e 14234 cm^{-1} no CaF_2 e 14803 cm^{-1} e 14925 cm^{-1} no SrF_2 . Isto leva a crer que estas transições partem do primeiro estado excitado do termo fundamental (7F_1). Assim se conclui que para o CaF_2 , a transição fluorescente tem como estado final o nível 7F_1 , e que a transição existente em 14234 cm^{-1} se dá entre o estado 7F_1 e o nível absorvedor que se encontra em 14497 cm^{-1} acima do estado de mais baixa energia da configuração fundamental 7F_0 . Na figura III-4a é mostrado o esque-

ma para a transição fluorescente do Sm^{2+} no CaF_2 .

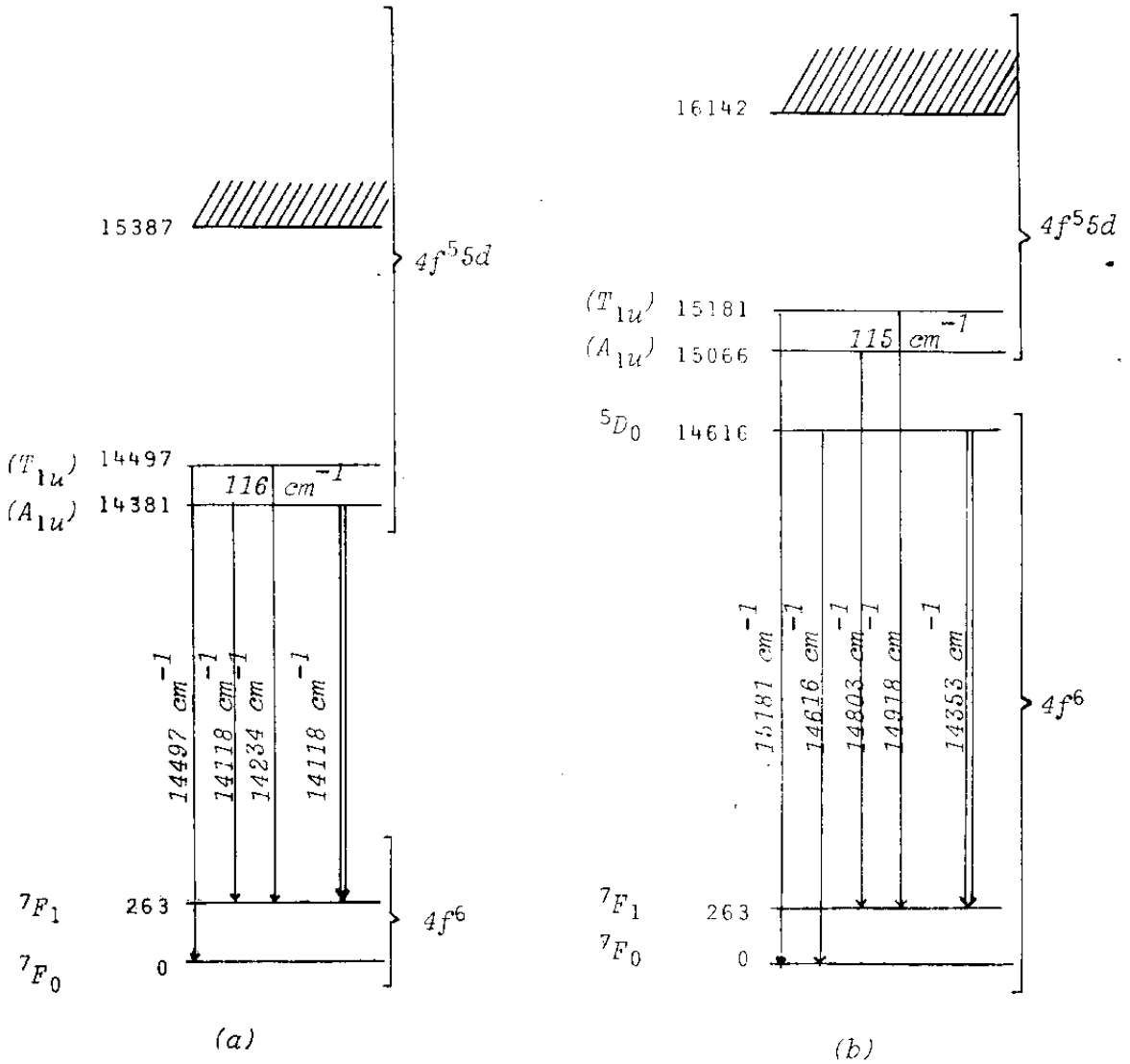


figura III-4

Transição fluorescente do Sm^{2+} em (a) CaF_2 e (b) SrF_2 .

Aplicando o mesmo raciocínio para as transições no SrF_2 ficam determinados os níveis em 15181 cm^{-1} , 15066 cm^{-1} e o nível $7F_1$ a 263 cm^{-1} do nível $7F_0$. Entretanto a transição fluorescente se dá em 14353 cm^{-1} . Assim considerando que em 14616 cm^{-1} há uma fra-

ca linha de absorção e emissão então este é o nível fluorescente, já que coincide em energia com a transição fluorescente mais a separação entre os níveis 7F_1 e 7F_0 . O esquema para as transições fluorescentes é mostrado na figura III-4b. Considerando a similaridade de comportamento, os níveis em 14381 cm^{-1} e 14497 cm^{-1} no CaF_2 e os níveis em 15181 cm^{-1} e 15066 cm^{-1} no SrF_2 foram interpretados como sendo pertencentes a configuração excitada $4f^55d$, enquanto que o nível fluorescente no SrF_2 foi atribuído ao estado 5D_0 da configuração $4f^6$, o que é compatível com o fato de que a intensidade de absorção e de emissão deste nível é baixa em comparação com os demais uma vez que a transição eletrônica pura por dipolo elétrico é proibida por simetria entre os estados ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Com este esquema de níveis pode-se interpretar a estrutura da banda fluorescente do samário nestes cristais. Assim, para o caso do Sm^{2+} no SrF_2 que envolve transições do tipo $f^6 \rightarrow f^6$ entre o estado 5D_0 e o multipletto 7F_J as transições são de dipolo elétrico forçado envolvendo os fônons ímpares do cristal. Assim para cada grupo de picos observados o mais intenso corresponde a transição de zero fônons entre os estados vibrônicos ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ sendo acompanhados pelas transições envolvendo a criação de fônons ímpares. Apesar de que apenas os fônons para $K=0$ não serem suficientes para explicar as diversas transições observadas, podem ser claramente notados (veja figura III-5a). No caso do CaF_2 a banda fluorescente envolve transições entre as configurações $4f^55d \rightarrow 4f^6$, que são dipolo elétrica permitidas, as transições vibrônicas envolvem fônons pares. O fato de que o espectro vibrônico apresentar uma única banda (veja figura III-5b) é uma indicação que as transições de zero fônons são acompanhadas por transições de multi-fônons como foi recentemente analisadas por Bonch-Bruévich (44).

As bandas azul e UV envolvem em ambos os cristais transições entre os estados excitados da configuração $4f^55d$ e os esta-

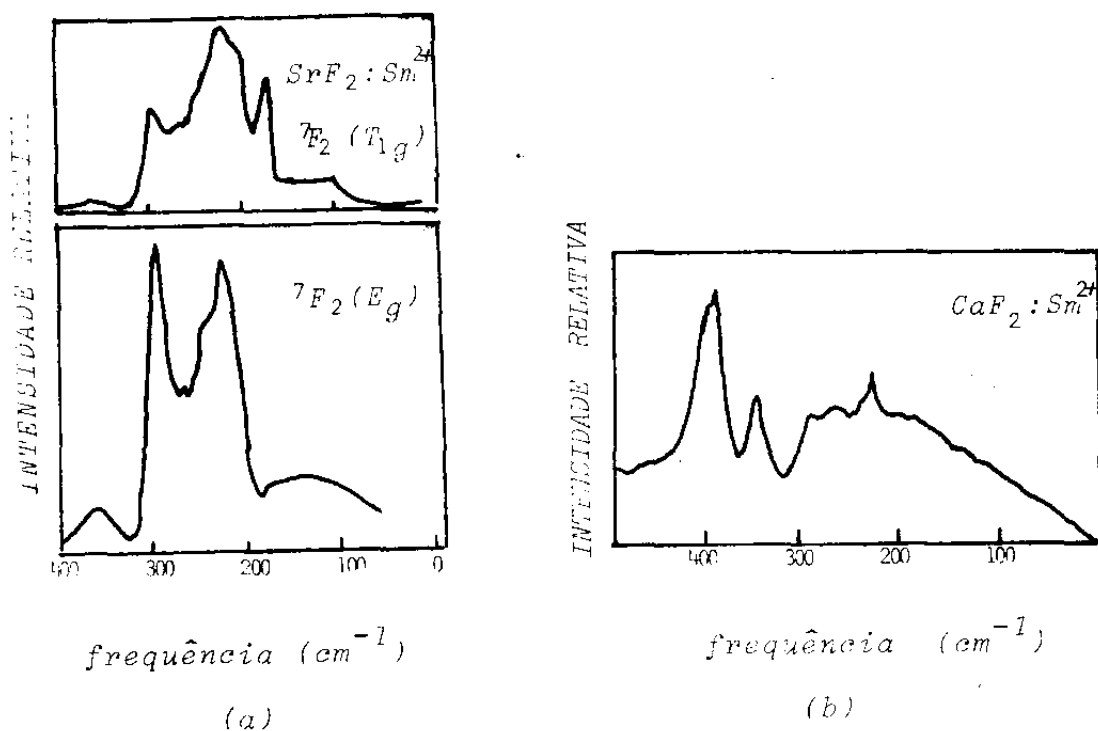


figura III-5

- (a) Transição Vibrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2({}^1\text{T}_{1g}), {}^7\text{F}_2({}^1\text{E}_g)$ do Sm^{2+} em SrF_2 .
 (b) Transição Vibrônica $4f^55d \rightarrow 4f^6$ do Sm^{2+} em CaF_2 .

dos da configuração fundamental $4f^6$.

A complexidade dos espectros de absorção e de emissão de vido a grande quantidade de picos que aparecem, aliado as incertezas das intensidades relativas entre o campo cristalino, interação ele trostática e acoplamento spin-órbita para a configuração $4f^55d$ tor nando difícil de se estabelecer qual o esquema de acoplamento apro priado da Teoria de Campo Cristalino que descreve o comportamento destes estados, dificultam o estabelecimento do esquema de níveis para os estados excitados do samário.

O espectro de absorção para as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ para vários Ions Terra Rara com valência dois em cristais é consti tuido por bandas largas (vermelho, azul, UV (2500 \AA e 3000 \AA)) sen do que em linhas gerais a estrutura de picos na região do visível coincide razoavelmente com as diferenças de energia do multipletto

fundamental da configuração $4f^{n-1}$.

Esta característica aliada ao fato que a banda UV em 3000 \AA° é mais sensível ao campo cristalino e ainda o fato de que a separação entre as bandas do visível e UV são de aproximadamente 16000 cm^{-1} (que corresponde a energia de separação entre os estados de simetria e_g e t_{2g} de um elétron d num campo cúbico), levou a proposição de um modelo em que desprezando a interação entre os elétrons $4f^5$ e o elétron 5d, o esquema de níveis para a configuração $4f^5 5d$ é dado pela interação entre o elétron 5d no orbital e_g ou t_{2g} com os níveis da configuração $4f^{n-1}$ no campo cristalino.

Em linhas gerais este modelo descreve bastante bem o comportamento qualitativo dos espectros de absorção e de emissão para os Ions TR^{2+} nas redes fluorites.

Akira (55,56) calculou a intensidade das interações Coulombianas e de troca para a configuração $4f^5 5d$, o acoplamento spin-órbita e o campo cristalino para o Eu^{2+} e Sm^{2+} no fluoreto de cálcio, e propôs um novo esquema para o acoplamento dos elétrons da configuração $4f^{n-1} 5d$. Com este novo esquema de acoplamento pode-se explicar a estrutura fina do espectro de absorção e de emissão correspondentes as transições $4f^{n-1} 5d \rightarrow 4f^n$ do Sm^{2+} e Eu^{2+} no CaF_2 .

O esquema de acoplamento proposto por Akira pode ser resumido da seguinte forma:

a) O campo cristalino atua no elétron d desdobrando o nível nos orbitais de simetria t_{2g} e e_g , sendo que como o campo tem simetria cúbica, o orbital e_g é o menos energético.

b) A interação de troca isotrópica ($S_f S_d$) entre os elétrons 5d e $4f^5$ separa os estados de spin total $S=3$ e $S=2$ em energia.

c) Dentre as demais interações, a parte anisotrópica das interações de troca e Coulombianas e as interações spin-órbita para os elétrons $4f^5$ são as que apresentam efeitos mais intensos.

d) Os bons números quânticos para estes estados são o momentum

de spin total $S=S_d + S_f$ e o momentum angular composto $J=S + L_f$.

e) Para estados com o elétron d no orbital e_g com spin total $S=2$ os efeitos da parte anisotrópica das interações Coulombianas e de troca são grandes o bastante de forma que não se espera uma estrutura sistemática no espectro de absorção.

f) Nos estados com o elétron d no orbital t_{2g} a interação spin-órbita para o elétron d é tal que mistura os orbitais $t_{2g}(-1,0,1)$. As partes anisotrópicas das interações de troca e Coulombiana podem facilmente misturar os estados de momentum angular composto adjacentes e o espectro resultante destes estados não apresentam uma estrutura sistemática.

Dentro deste esquema então os auto-estados para a configuração fundamental ($4f^6$) e excitada ($4f^5 5d$) são caracterizados pelos auto vetores $|(S_g L_g) J_g; \Gamma \alpha \mu\rangle$ e $|\Gamma_J (S L_f) J; \Gamma \beta \nu\rangle$ respectivamente, sendo S_g e L_g e J_g os momentum total de spin, orbital e angular da configuração fundamental obtidos pelo acoplamento spin-órbita. μ varre os estados dentro da representação irredutível Γ e α distingue a mesma representação dentro de um mesmo J . Γ_d se refere ao orbital do elétron d (Γ_{e_g} ou $\Gamma_{t_{2g}}$). S é o momentum de spin total ($S=S_d + S_f$), L_f é o momentum angular total dos elétrons da camada $4f^5$ e J é o momentum angular composto da configuração $4f^5 5d (J=S+L_f)$. ν varre todos os estados dentro de uma representação irredutível Γ e β distingue a mesma representação dentro do mesmo J e Γ_d .

Estados de mesmo momentum de spin e orbital mas com momentum angular total distinto correspondem a energia distintas porém com degenerescência $2J+1$. O campo cristalino pode ser capaz de levantar pelo menos em parte esta degenerescência em J dependendo apenas do valor de J e da simetria de sítio da impureza. A figura III-6 mostra o esquema de níveis para o Sm^{2+} no CaF_2 segundo o esquema de acoplamento proposto por Akira. Aplicando-se os métodos da Teoria de Grupo obtêm-se a redução da representação de J nas repre

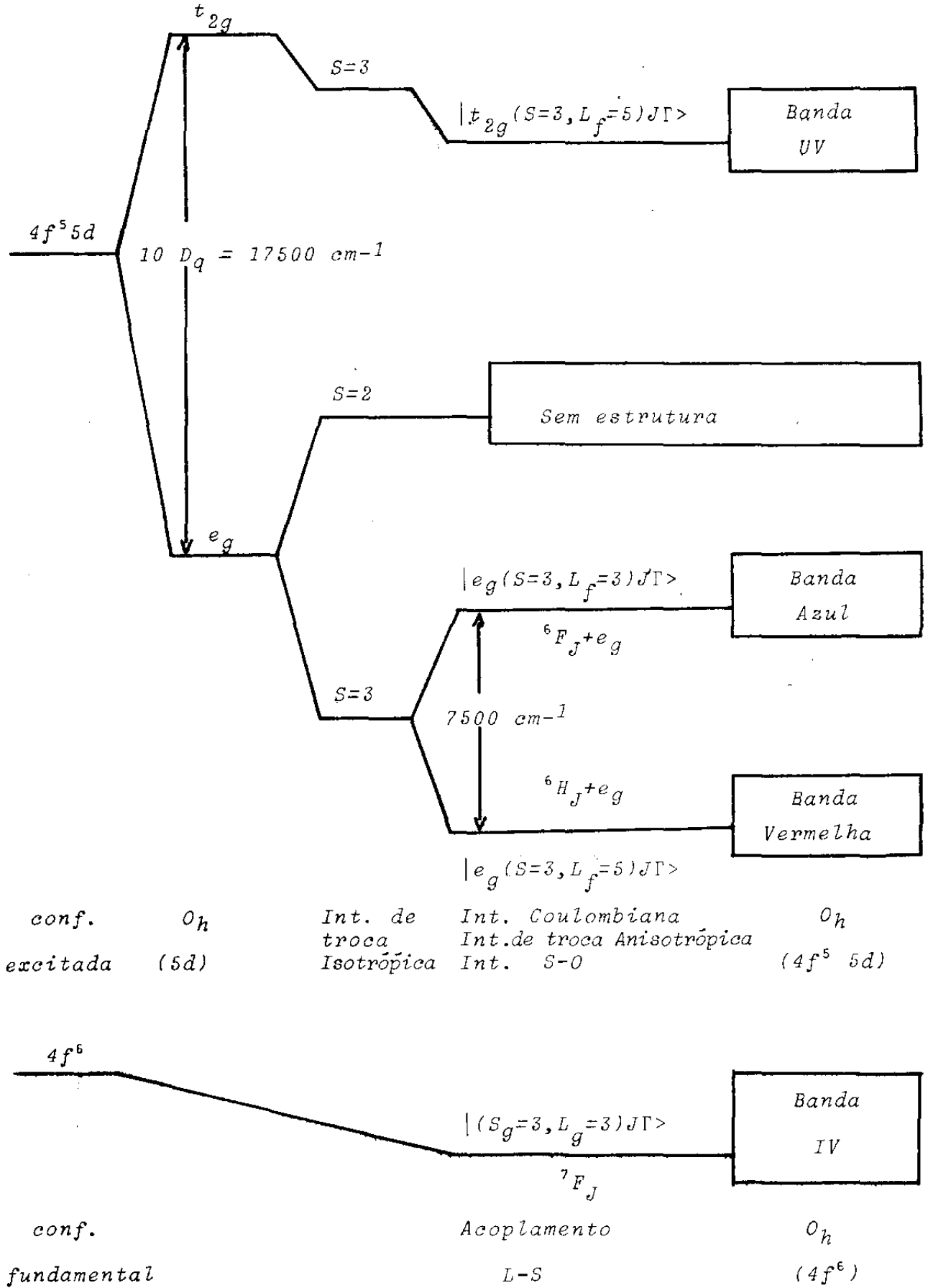


figura III-6

Esquema de níveis para o $Sm^{2+}:CaF_2$ proposto por Akira .

representações irredutíveis do grupo O_h , cujo resultado é mostrado na tabela III-2 para os valores de J de interesse.

O desdobramento de cada estado de momentum angular total J da configuração fundamental pelo campo cristalino é obtido diretamente da tabela III-2. Para os estados da configuração excitada é preciso ainda fazer o produto Kronecker entre as representações irredutíveis do orbital do elétron d (e_g ou t_{2g}) no campo de simetria cúbica com as representações obtidas para o momentum angular composto J .

Como a simetria de sítio do Sm^{2+} no CaF_2 (O_h) contém a inversão, então os estados eletrônicos do samário no cristal tem a paridade definida. A paridade para uma configuração de elétrons é dada por:

$$\prod_{k=1}^n (-1)^{l_k} = \begin{cases} (+1) & \text{par} \\ (-1) & \text{impar} \end{cases}$$

onde l_k é o momentum angular orbital do k 'ésimo elétron. Então a paridade para os estados da configuração fundamental ($4f^6$) é par, enquanto que para os estados da configuração excitada ($4f^5 5d$) é im par.

Tabela III-2

J	Simetrias
0	A_1
1	T_1
2	$T_2 + E$
3	$T_1 + T_2 + A_2$
4	$T_1 + T_2 + E + A_1$
5	$2T_1 + T_2 + E$
6	$2T_2 + T_1 + 2E$
7	$2T_2 + 2T_1 + E + A_2$
8	$2T_2 + 2T_1 + 2E + A_1$

III-3 Regras de Seleção para as Transições Dipolar Elétrica entre as Configurações $4f^5 5d \rightarrow 4f^6$

Os elementos de matriz para as transições dipolar elétrica entre os estados eletrônicos das configurações $4f^5 5d \rightarrow 4f^6$ são do tipo

$$\langle (S_g L_g) J_g; \Gamma'_{\alpha\mu} | M\eta | \Gamma_g (S L_f) J; \Gamma_{\beta\nu} \rangle$$

onde $M\eta$ é o operador momentum de dipolo eletrônico e η é a polarização do fóton incidente.

As regras de seleção entre $\Gamma'_{\alpha\mu} \rightarrow \Gamma_{\beta\nu}$ são obtidas por simetria usando-se os métodos de Teoria de Grupo. Na tabela III-3 é mostrado o resultado do produto Kronecker entre as representações irredutíveis do grupo O_h . As simetrias possíveis para os estados inicial e final de tal forma que uma transição dipolar elétrica entre eles seja permitida por simetria é mostrada na tabela III-4.

A partir da conservação de momentum angular total obtém-se uma regra de seleção especial, característica do esquema de acoplamento empregado para a configuração excitada que é:

$$|J - J_g| \leq 3 |J + J_g|$$

Esta regra de seleção indica que para a temperatura do hélio líquido quando $J_g=0$ (apenas o estado de energia mais baixo está populado) somente os níveis com $J=3$ tem uma forte intensidade de absorção. Entretanto, perturbações devido as partes anisotrópicas da interação Coulombiana e de troca entre os elétrons f e d, tornam possíveis transições para outros valores de J, porém espera-se uma grande diferença nas intensidades entre estas transições e

as transições para $J=3$.

Tabela III-3

	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	
A_2	A_2	A_1	E	T_2	
E	E	E	$A_1 + E + A_2$	$T_1 + T_2$	
T_1	T_1	T_2	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

Tabela III-4

	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1				X	
A_2					X
E				X	X
T_1	X		X	X	X
T_2		X	X	X	

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1 Aspectos Experimentais

Foram feitas medidas de espalhamento Raman por fônon, espectro de emissão, espalhamento Raman Eletrônico e espalhamento Raman Eletrônico ressonante, em uma amostra de CaF_2 dopado com samário com valência 2. Estas medidas foram obtidas usando o sistema de espectroscopia óptica existente no laboratório Raman II do IFGW.

Equipamentos

A figura IV-1 mostra esquematicamente o esquema da montagem utilizada e que passaremos a descrever.

Como fonte de excitação foram usados: um Laser de argônio da Spectra Physics, modelo 165 que emite as linhas do gás de argônio ionizado na região do azul ao verde; um Laser de argônio da Coherent Radiation, modelo 52B-AW que emite uma linha na região do UV ($351,1 \text{ \AA} / 363,8 \text{ \AA}$); um Laser de Criptônio da Coherent Radiation, modelo 52B-K que emite na região do amarelo e do vermelho, ou então, em 6764 \AA , 6471 \AA e 5682 \AA . A luz dos Lasers são linearmente polarizadas, sendo o campo elétrico vertical e o grau de polarização \bar{e} de 1:100.

Em frente do espelho de saída do feixe laser foi colocado um rotor de polarização da Spectra Physics, modelo 310.21 possibilitando a escolha da direção de polarização do feixe, com uma precisão de 0,02 graus para os comprimentos de onda no intervalo de 4000 \AA a 7000 \AA .

Para a análise espectral da luz espalhada foi usado um espectrômetro duplo de 85 cm da Spex, modelo 1401 montado e calibrado segundo as especificações de fábrica. Este espectrômetro é composto de dois monocromadores acoplados com redes de difração planas de 1200 ranhuras/mm e equipado com um motor de avanços escalonados, sendo que cada avanço corresponde a $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

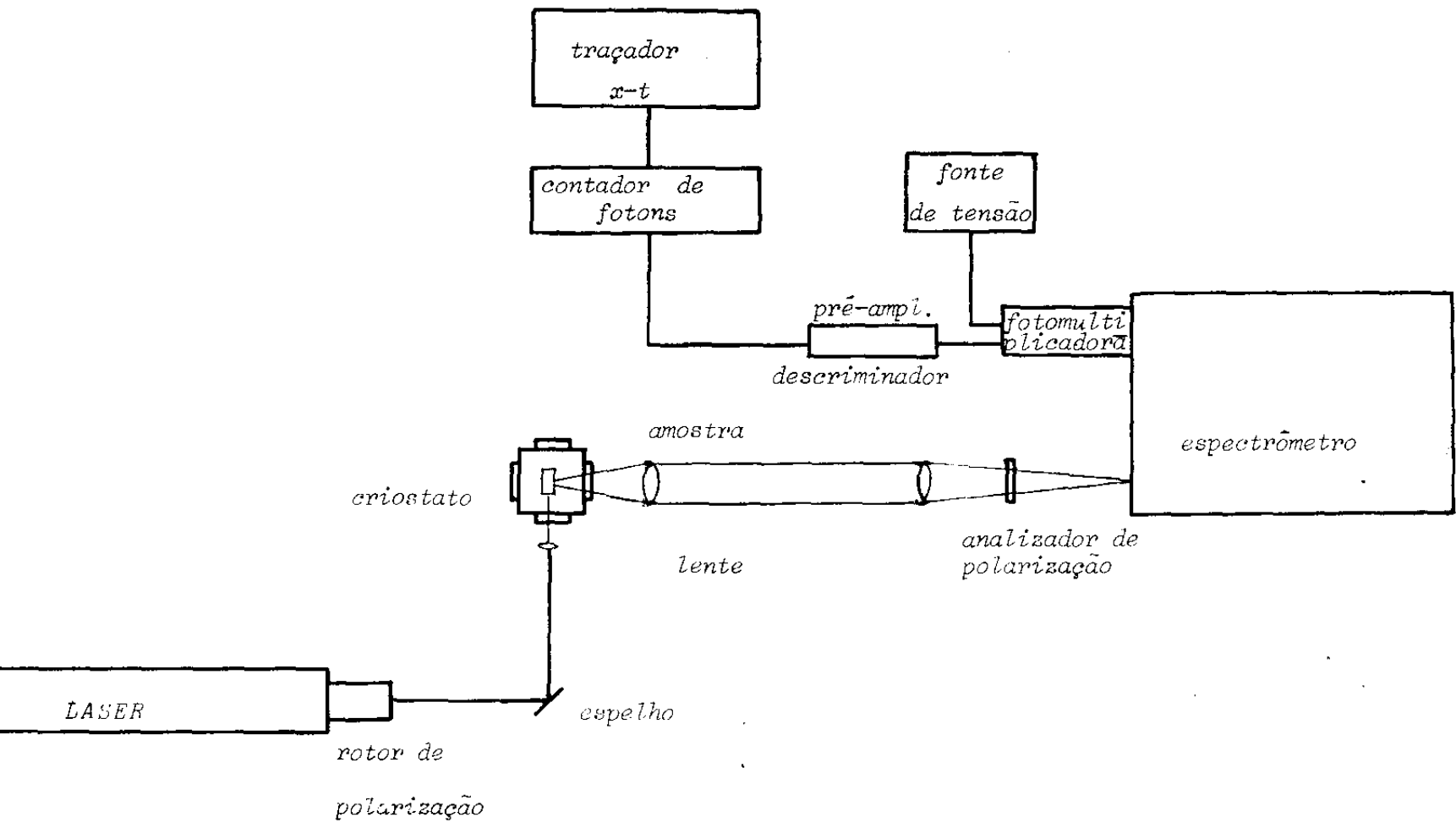


figura IV-1

Esquema da montagem utilizada.

A resolução do espectrômetro foi determinada da forma convencional usando-se o dubleto em $3131,83 \text{ \AA}^{\circ}$ e $3131,55 \text{ \AA}^{\circ}$ de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. A figura IV-2 mostra o espectro obtido para este dubleto. A resolução é definida como:

$$R = \frac{\Gamma}{d} = 0,28 \text{ \AA}^{\circ}$$

foi de $0,045 \text{ \AA}^{\circ}$, sendo que Γ é a largura a meia altura do pico mais intenso, d é a distância entre os picos e $0,28 \text{ \AA}^{\circ}$ é a separação do dubleto.

A detecção dos dados foi feita por um sistema de fóton contagem da SSR Inst. C.O. constituído por um Channeltron, modelo 1155, de um pré-amplificador e discriminador modelo 1120, de um contador de fótons Digital Synchronous Computer, modelo 1110 e de uma fonte de alta tensão/conformador modelo 1106.

Os espectros foram registrados por um traçador x-t da Hewlett-Packard modelo 7100 BM.

Um conjunto de lentes esféricas e de espelhos foi utilizado para guiar e focalizar o feixe laser na amostra e a luz espalhada na fenda de entrada do espectrômetro.

A análise da polarização do feixe de luz espalhada, foi feita por um polarizador de filme colocado na frente da fenda de entrada do espectrômetro de tal forma que a maior área possível do polarizador ficasse iluminada.

Para a linha 4880 \AA° foi usado um filtro de multi-camadas dielétricas de banda passante 12 \AA° com a finalidade de bloquear a luz proveniente da luminescência do tubo laser.

As medidas a baixa temperatura foram feitas usando um sistema de fluxo da Air Products modelo LT-3-110. O sistema consiste de um criostato tipo "dedo frio" com quatro janelas de vidro, um sistema para controlar o fluxo de líquido criogênico (hélio ou ni-

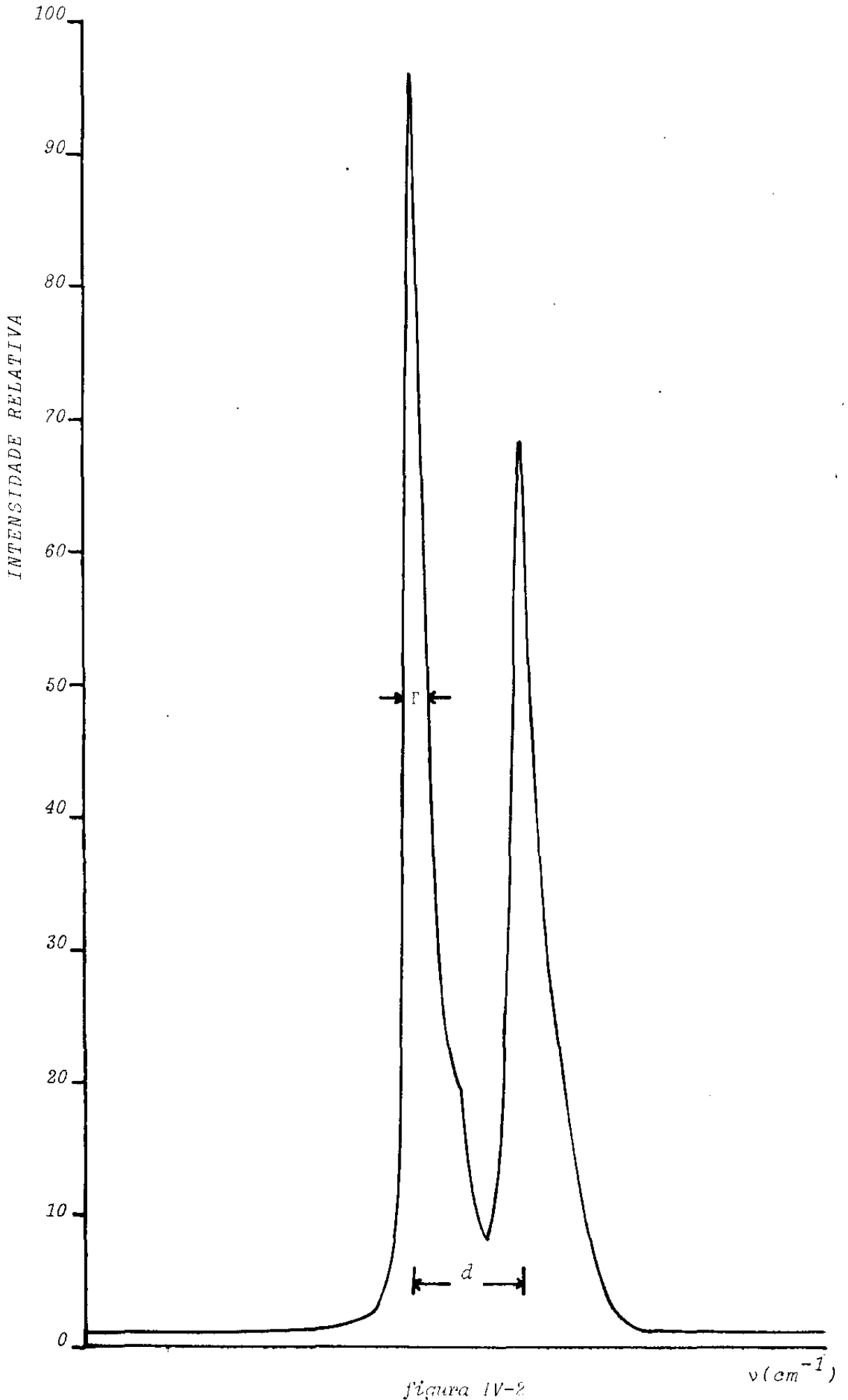


figura IV-2

espectro do duplete em 3131,83 Å e 3131,55 Å do Mercúrio

trogênio), um controlador automático de temperatura modelo APD-C, constituído de uma resistência na cabeça do "dedo frio" e de dois termopares de controle, um de germânio para temperaturas menores que 40K e outro de platina para temperaturas maiores que a de 40K, e finalmente de um indicador de temperatura digital modelo APD-T1 com um termopar de cromel-ouro com 0,07% molar de ferro que possibilita a leitura direta da temperatura da amostra em graus Kelvin. A figura IV-3a mostra o esquema de baixa temperatura usado. A figura IV-3b mostra o suporte construído de bronze na oficina mecânica do IFGW para o criostato. Este suporte pode se movimentar nas direções x,y e z através de parafusos de passo 0,8 mm o que facilita sobremaneira o posicionamento e alinhamento da amostra.

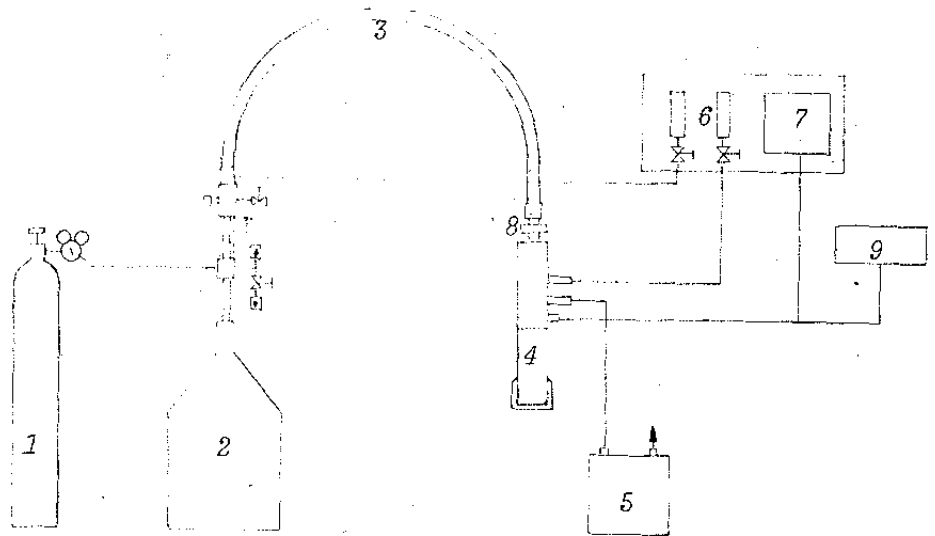
Preparação de Amostras

A amostra de fluoreto de cálcio dopado com samário com valência dois utilizada neste trabalho foi crescida nos Laboratórios "Bell".

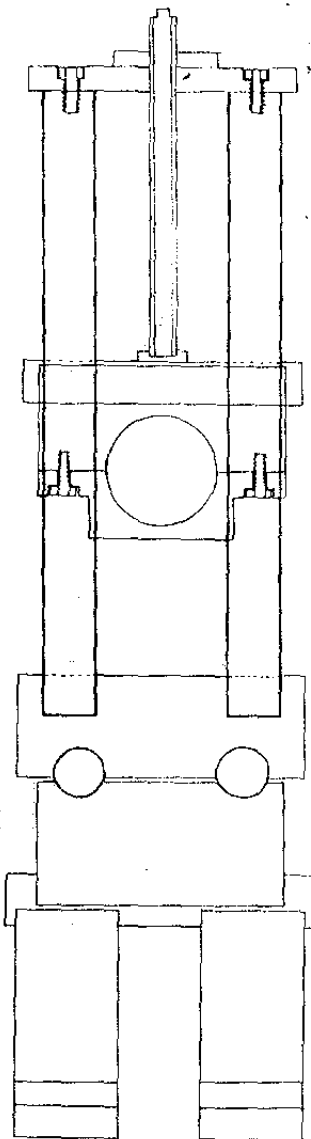
Inicialmente a forma geométrica da amostra era de uma pastilha de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura sendo as suas faces perpendiculares a direção [111] da rede unitária convencional fluorite (veja figura III-1). A dopagem de samário é de 0,05% molar, a sua cor é esverdeada e podemos dizer que a presença de Sm^{3+} é reduzida e a concentração de Sm^{2+} é da ordem de $3 \cdot 10^{18}$ átomos/cm³.

Foram tirados uma série de espectros de Laue no laboratório de Raio-X do IFGW determinando-se as direções [100], [010] e [001] da célula unitária. O cristal foi cortado com uma serra de fio segundo estas direções.

O polimento da amostra foi feito com uma politriz Buchler Minimet usando-se como abrasivo alumina com um pó de até 0,3 micrometros.



(a)



(b)

- 1- Cilindro de Hélio
- 2- Dewar de Hélio
- 3- Linha de transferência
- 4- Criostato
- 5- Bomba de vácuo
- 6- Controle de fluxo
- 7- Controle de temperatura
- 8- Vãlvula de ajuste micrométrica
- 9- Indicador digital de temperatura

figura IV-3

(a) Esquema do sistema de baixa temperatura, (b) Desenho do suporte para o criostato.

Fontes de Erro

Os erros introduzidos em uma experiência de espalhamento de luz são, em geral, devido a:

- a) Instabilidade da fonte de luz, intensidade inadequada, determinação da frequência e da polarização.
- b) Dispositivo de análise espectral da luz espalhada.
- c) Sistema de fóton-contagem.
- d) Condições da amostra.
- e) Controle da temperatura.

Quanto a fonte de luz pode-se dizer que a introdução de erros foi nula uma vez que as frequências do laser são bem conhecidas e determinadas. Quanto a polarização foi usado um rotor de polarização cuja precisão era de $\pm 0,2^\circ$. Tomou-se o cuidado de que a potência do feixe laser se mantivesse constante durante uma medida.

O espectrômetro mostrou uma pequena variação na leitura da frequência dos picos das linhas do dubleto da lâmpada de mercúrio. Isto porém não introduz erro na análise dos espectros Raman, já que as medidas são das posições relativas, sendo o espectrômetro calibrado para cada linha de excitação. Para os espectros de emissão, onde é necessária a leitura absoluta do espectrômetro, foi feita uma correção de 8 cm^{-1} que é aproximadamente a diferença entre a frequência das linhas do Hg e a leitura feita no espectrômetro. Entretanto este fato não é relevante pelo tipo de tratamento que é dado aos resultados experimentais (veja IV-3, IV-4 e IV-5).

O sistema de fóton detecção foi feito por Channaltron, cuja resposta espectral S-20 típica é mostrada na figura IV-4. Como se pode notar a eficiência da foto é de 90% a 80% na região do azul e do verde, caindo rapidamente na região do UV, variando entre 60% a 30% na região do amarelo ao vermelho. Não foi feita nenhuma correção nas intensidades dos picos uma vez que neste trabalho se considera apenas qualitativamente as intensidades relativas num in

tervalo de frequência pequeno de 500 cm^{-1} .

Quanto a amostra, a análise da dopagem não é crítica. A precisão na orientação e corte final da amostra é de no máximo de 2° , o que é satisfatório.

Quanto ao controle de temperatura da amostra, a variação de temperatura durante algumas medidas foi de no máximo 3%. A confiabilidade na leitura da temperatura da amostra foi satisfatória já que o termopar estava colocado no suporte da amostra ao lado da mesma, e a precisão do aparelho é de décimo de grau Kelvin.

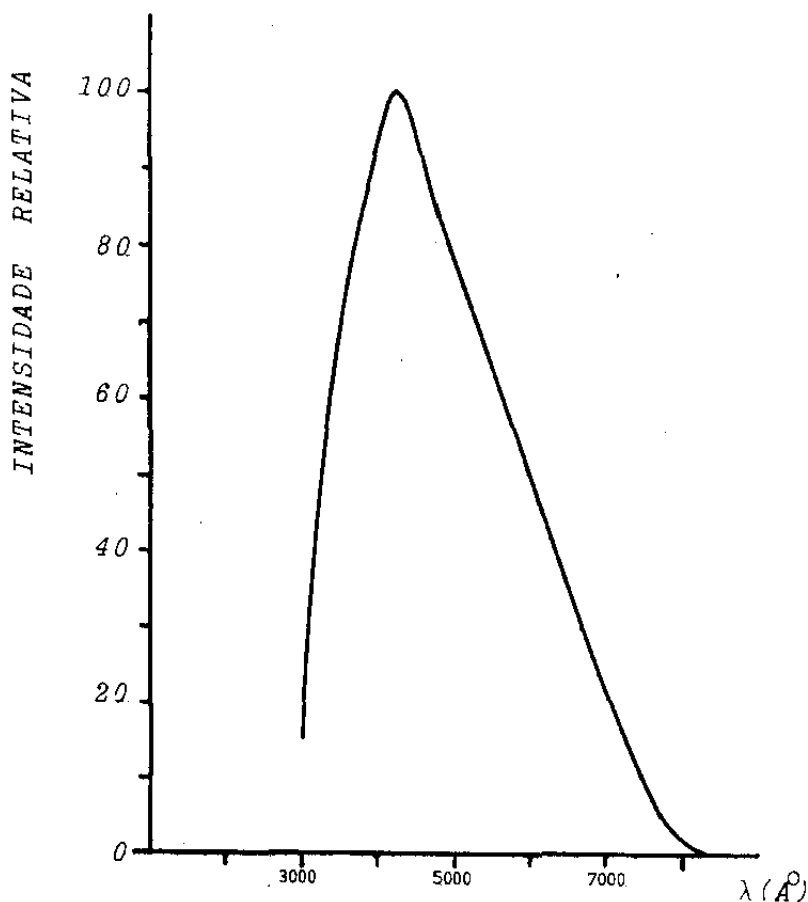


figura IV-4

Resposta espectral do tipo S - 20

IV-2 Espectro Raman de Fônon

A dinâmica de rede de cristais do tipo fluorite é bem conhecida, encontrando-se na literatura trabalhos experimentais de espalhamento Raman por fônons de 1ª (57) e de 2ª (58) ordem, dependência das frequências Raman com a temperatura (59) e pressão (60), medidas de transmissão e reflexão infravermelha (61) e difração de neutrons (62). Também se encontra na literatura vários trabalhos teóricos (63,64), e já foi estudado o espalhamento Raman induzido por impurezas (65,66) (Eu^{2+} nas redes CaF_2 , SrF_2 e BaF_2), sendo que no caso de Eu^{2+} em CaF_2 a intensidade do espalhamento obtido não foi significativa para permitir uma análise do espectro.

CaF_2 tem simetria O_h^5 e uma célula unitária tri-atômica. Assim este cristal apresenta nove fônons no centro da Zona de Brillouin classificados como tres modos acústicos de simetria T_{1u} e seis modos ópticos de simetria T_{1u} e T_{2g} . Como este cristal possui a simetria de inversão os modos infravermelhos ativos não são simultaneamente Raman ativos. Os modos infravermelhos tem simetria T_{1u} e energia 262 cm^{-1} (TO) e 474 cm^{-1} (LO) na temperatura ambiente (61), enquanto que o modo Raman tem simetria T_{2g} e energia 322 cm^{-1} (61).

O estudo experimental dos níveis eletrônicos da configuração fundamental do Sm^{2+} no CaF_2 através do espalhamento Raman Eletrônico (RE) será agora apresentado e discutido. Para confirmar, elucidar e complementar as nossas medidas do espectro RE também foram feitas medidas do espectro de emissão do Sm^{2+} .

Inicialmente foram obtidos os espectros Raman de fônon T_{2g} (Stokes e anti-Stokes), na temperatura ambiente com as linhas 5145 \AA e 4880 \AA que são mostrados no figura IV-5. A potência de excitação foi de 500 mW e as fendas do espectrômetro abertas. Nos espectros Raman Stokes (anti-Stokes) a velocidade de varredura foi de $1 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ ($0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$) e a velocidade do papel no traçador foi de

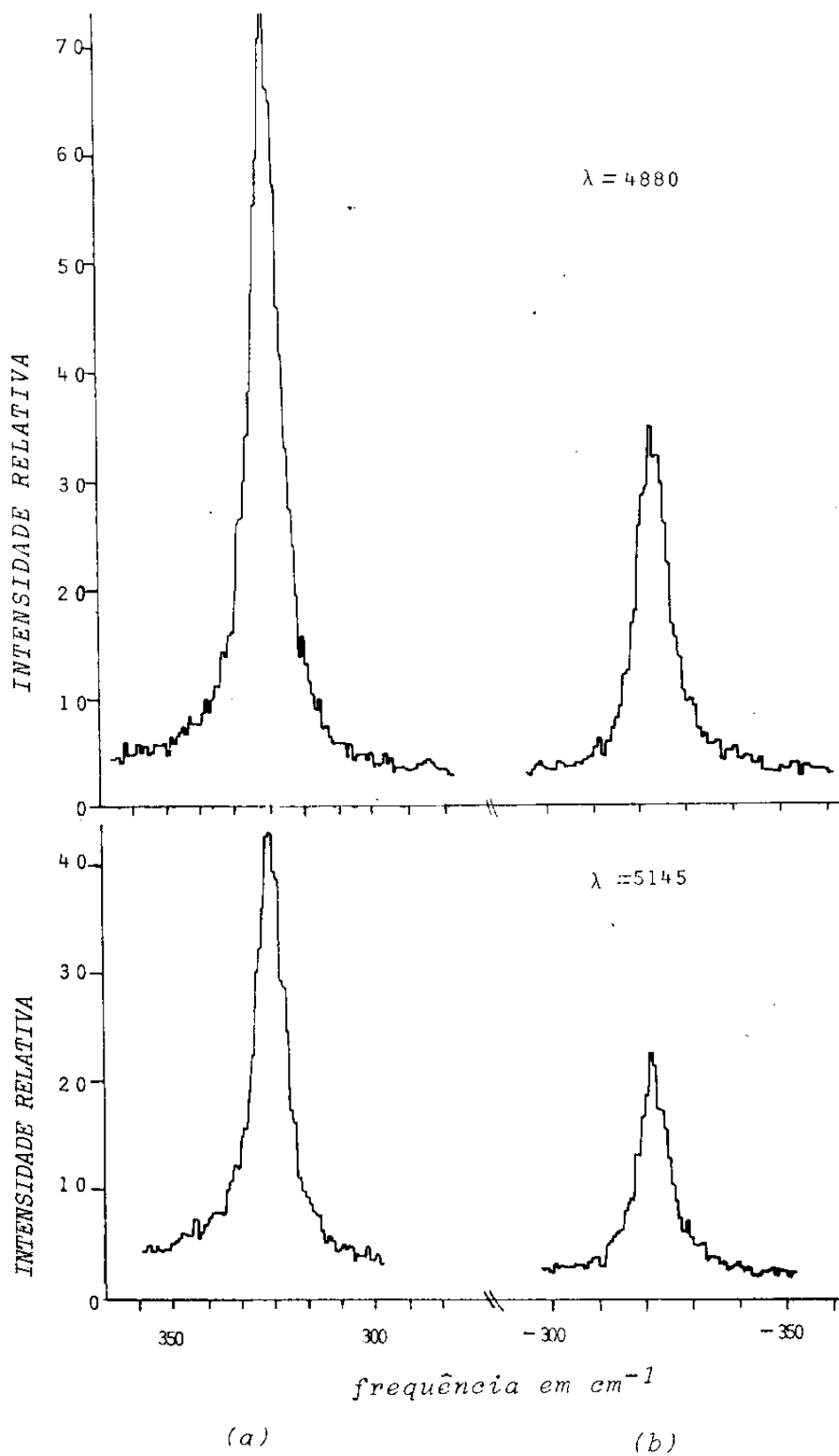


figura IV-5

Espectro Raman do fonon T_{2g} do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ na temperatura ambiente. (a) Transição Stokes. (b) transição Anti-Stokes.

5 cm/s (2,5 cm/s). O tempo de contagem foi de 0,9 s (2 s) e 1 segundo (2 s) para as excitações 4880 Å e 5145 Å respectivamente. A geometria usada foi a de espalhamento a 90°, com o feixe incidente se propagando na direção x e o feixe espalhado detectado na direção y do sistema de referência laboratório. A amostra foi posicionada de tal forma que o eixo [111] da célula unitária coincidia com a direção y do laboratório, assim o feixe laser incidente se propagava dentro do cristal no plano [111].

A energia do fônion Raman ativo para o $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ obtida coincide com a energia do fônion para o cristal puro (57,61). Isto é uma medida da qualidade da amostra indicando que não há distorções na estrutura da rede matriz.*

A fenda do espectrômetro é retangular sendo usada geralmente com uma largura de 0,2 mm e 200 µm de altura. Com esta geometria usada o aproveitamento da região do cristal excitada pelo laser era limitada à largura da fenda usada. Para aumentar o aproveitamento da região do cristal excitada pelo laser foi usado um prisma Dove na frente da fenda de entrada do espectrômetro para rotar a imagem de 90°. A figura IV-6 mostra os espectros Raman de fônion tirados com o prisma Dove e sem este prisma. Ambos os espectros foram tirados nas mesmas condições de excitação e de detecção, que foram: linha de excitação, 4880 Å; potência de excitação 500 mW; fendas do espectrômetro abertas; velocidade de varredura 0,5 cm⁻¹/s; velocidade do papel no registrador, 5 cm/min; tempo de contagem, 1 segundo e 0,5 segundo sem o prisma Dove e com o prisma Dove, respectivamente. Como se pode notar o aumento na eficiência da detecção do sinal espalhado é significativo sendo que o número de contagens obtido com o prisma Dove foi 2,5 vezes maior.

*Como no modo T_{2g} a impureza permanece parada, então este modo do cristal puro é perturbado apenas por variações nas constantes elásticas.

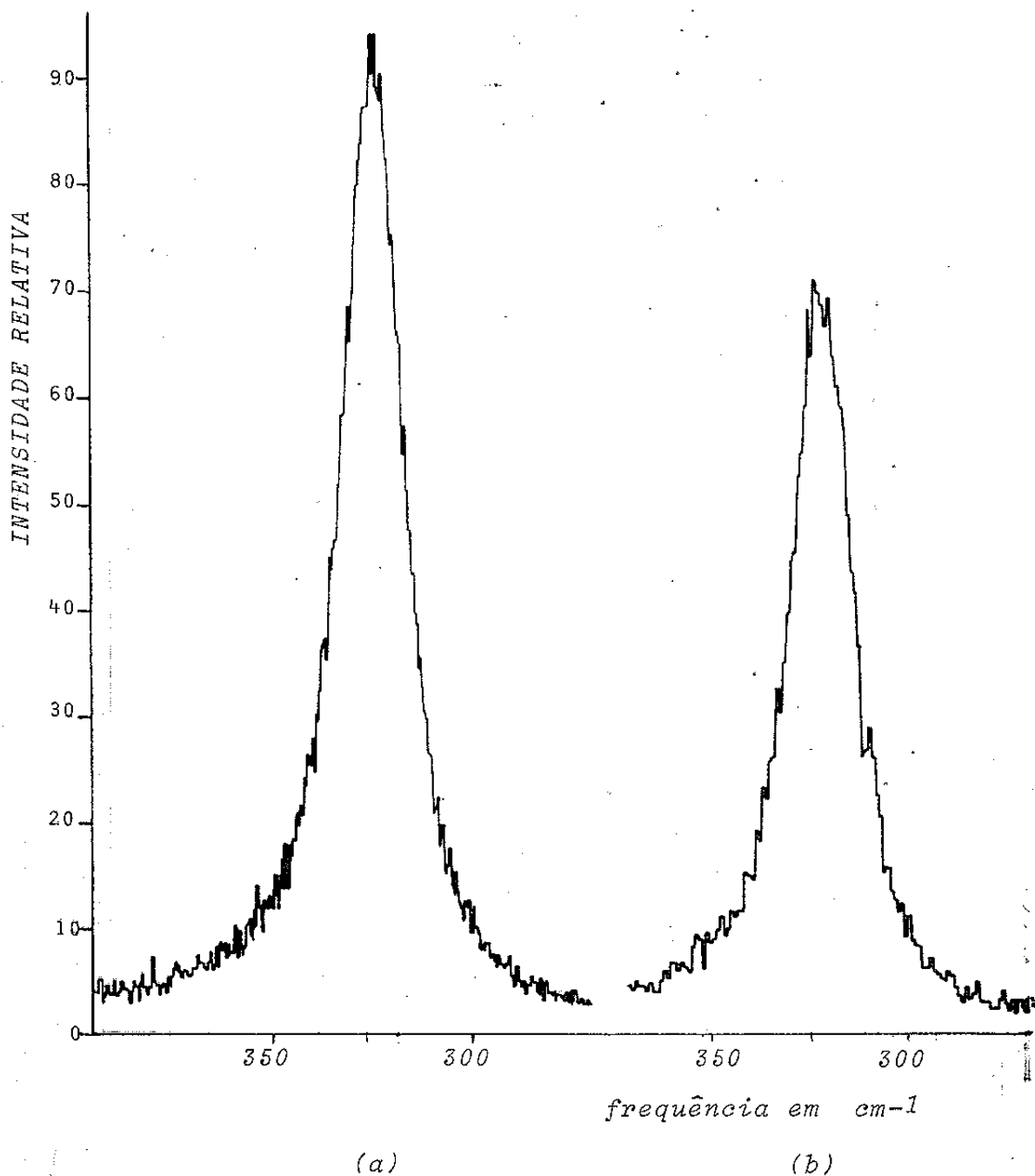


figura IV-6

Espéetro Raman Stokes do fonon T_{2g} do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$. (a) com prisma Dove e (b) sem o prisma Dove.

IV-3 Espectro de Emissão

Com esta geometria foi feita uma varredura na região de 19200 cm^{-1} a 12600 cm^{-1} do espectro de emissão do Sm^{2+} na temperatura ambiente usando-se as linhas 5145 \AA° , 4880 \AA° e 4765 \AA° como excitação. Nos tres espectros que são mostrados na figura IV-7 a velocidade de varredura foi de $5\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ com as fendas de entrada, intermediária e de saída do espectrômetro abertas, e velocidade do papel no traçador de $5\text{ cm}/\text{min}$. A potência P e tempo de contagem t foram respectivamente: para a linha 5145 \AA° , $P=700\text{ mW}$ e $t=0,5\text{ s}$; para a linha 4880 \AA° , $P=700\text{ mW}$ e $t=0,65\text{ s}$ e para a linha 4765 \AA° , $P=200\text{ mW}$ e $t=0,1\text{ s}$.

Comparando os tres espectros nota-se que as intensidades de emissão dependem do comprimento de onda usado para excitação. O espectro fluorescente obtido quando o cristal é excitado com a linha 5145 \AA° apresenta uma distribuição de energia completamente distinta que quando excitado com as linhas 4880 \AA° e 4765 \AA° . Assim para um mesmo número de fótons incidentes a intensidade de pico emitida em 17825 cm^{-1} é aproximadamente tres vezes menor que para a linha 4880 \AA° , enquanto que a banda fluorescente em 14200 cm^{-1} se apresenta com uma largura dobrada e com uma intensidade de aproximadamente cinco vezes maior. Por outro lado apesar da similaridade na distribuição das intensidades apresentadas pelos espectros excitados com as linhas 4880 \AA° e 4765 \AA° , a intensidade do espectro de emissão com a linha 4765 \AA° é da ordem de seis vezes mais intenso que com a linha 4880 \AA° ainda que o número de fótons incidentes com a linha 4880 \AA° é tres vezes maior que com a linha 4765 \AA° .

Na figura IV-8 é apresentado o esquema de níveis do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ obtido a partir dos picos de absorção mais intensos medidos por Wood e Kaiser ⁽⁶⁰⁾, a temperatura de 20 K . Na mesma figura é ainda apresentada as posições relativas em energia da linhas dos

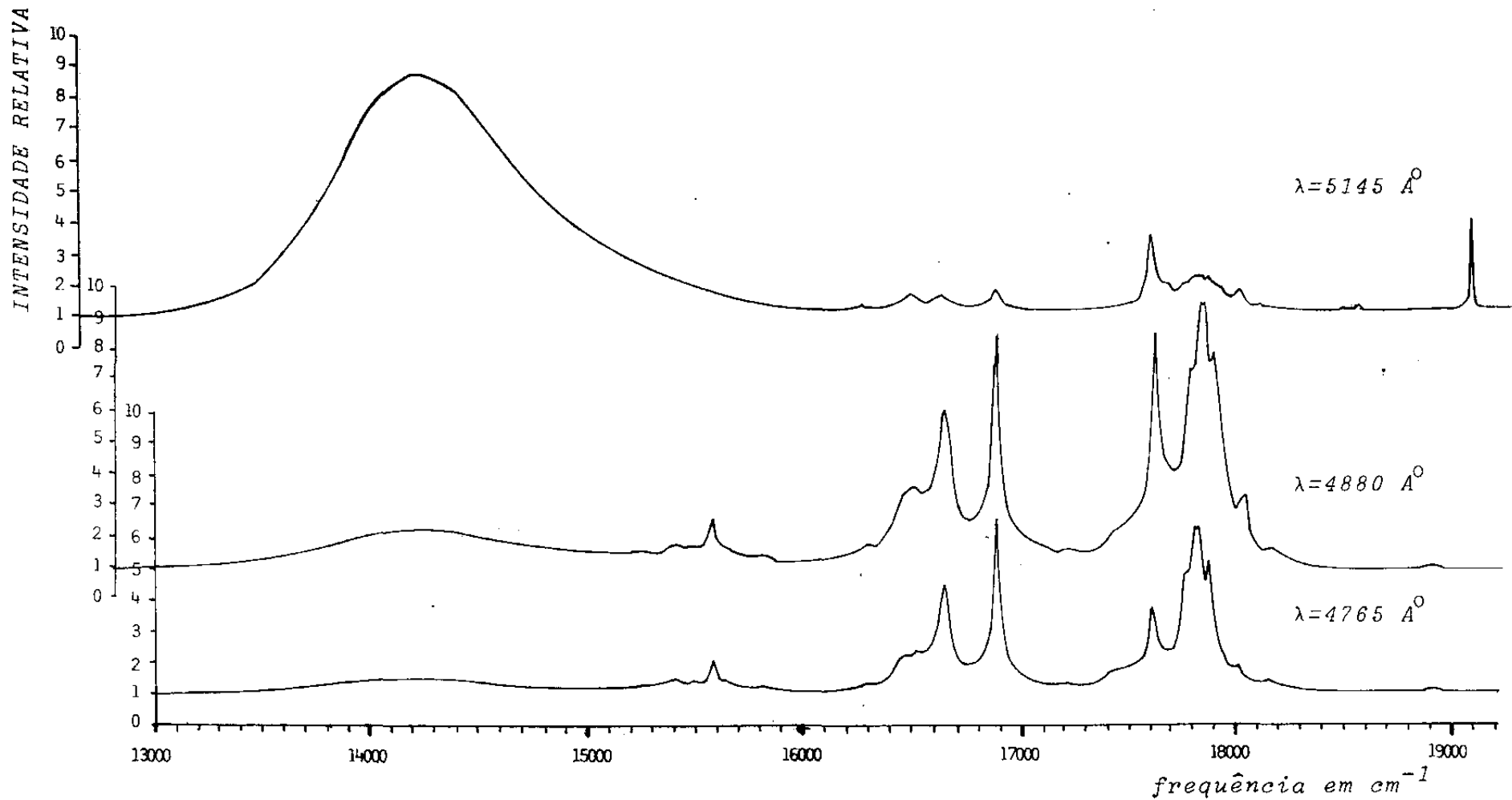
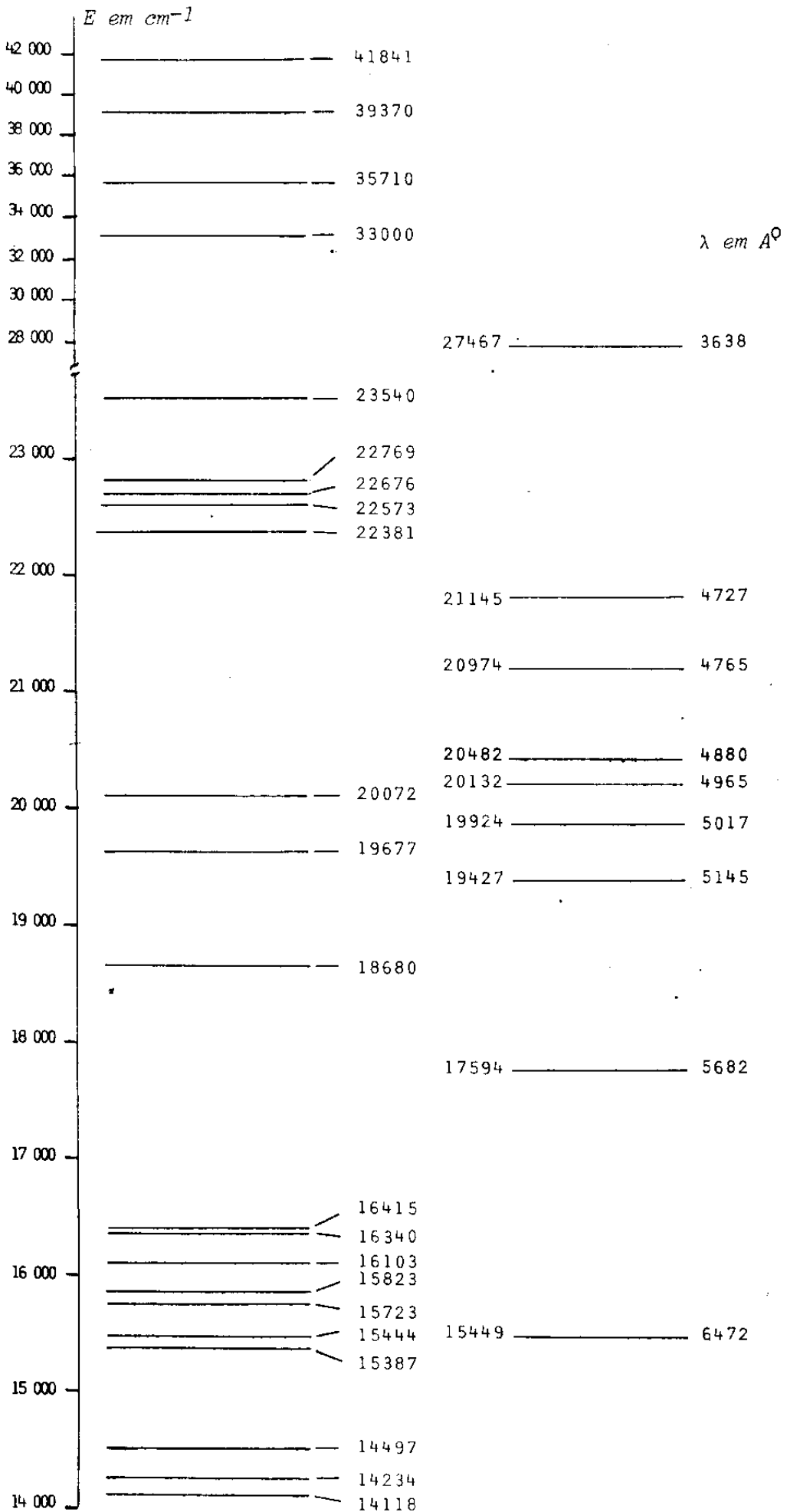


figura IV-7
 Espectro de emissão do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 300K.



(a)

figura IV-8

(b)

(a) Níveis de absorção do $Sm^{2+}:CaF_2$ na temperatura de 20K.
 (b) Linhas dos Lasers de Argônio e de Kriptônio.

lasers de argônio, no visível e UV, e do laser de criptônio. Por este esquema vê-se claramente que a linha 5145 \AA° fica acima do fim da banda de absorção do vermelho, enquanto que as linhas 4880 \AA° e 4765 \AA° ficam entre a banda azul e a banda C (veja figura III-3a). Assim fica explicado a semelhança entre os espectros obtidos com estas duas linhas.

Na figura IV-9a é mostrada a medida feita na temperatura de 77K onde se vê, a menos da banda fluorescente, o espectro de emissão resolvido. Este espectro foi obtido usando-se como excitação a linha 4880 \AA° , com 600 mW de potência, com as fendas do espectrômetro de 100 \mu m , velocidade de varredura de $5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, velocidade do papel no traçador de $5 \text{ cm}/\text{min}$, tempo de contagem de $0,65 \text{ s}$. Foi usado o prisma Dove.

Nas figuras IV-9b e IV-9c é mostrado o espectro da banda fluorescente na temperatura de 50K e 10K respectivamente, obtidas com a linha de excitação 5145 \AA° , com 1 W de potência. As fendas do espectrômetro foram de 100 \mu m , a velocidade de varredura de $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, a velocidade do papel no traçador foi de $2,5 \text{ cm}/\text{min}$, e tempo de contagem $1,5 \text{ s}$. Não foi usado o prisma Dove.

Estes espectros da banda fluorescente reproduzem os espectros medidos por outros grupos.

Nas figuras IV-10 e IV-11 são mostrados os espectros de emissão obtidos com a linha UV (3638 \AA°). Na temperatura ambiente apenas a banda azul foi observada, entretanto a estrutura observada na região 22000 cm^{-1} e 24000 cm^{-1} , na temperatura de 80K, não é devido ao Sm^{2+} , já que também foi observada em CaF_2 puro. Esta estrutura é atribuída a presença de oxigênio e outras impurezas residuais em baixíssimas concentrações, que são inevitáveis durante o crescimento do nosso cristal de CaF_2 .

As medidas foram observadas com as fendas do espectrômetro abertas, velocidade de varredura de $2 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, velocidade do pa

pel no traçador de 2,5 cm/min, potência de excitação de 100 mW, tempo de contagem de 0,5 s para o espectro mostrado na figura IV-10a, e de 0,15 s para os espectros mostrados nas figuras IV-10b, IV-11a e IV-11b.

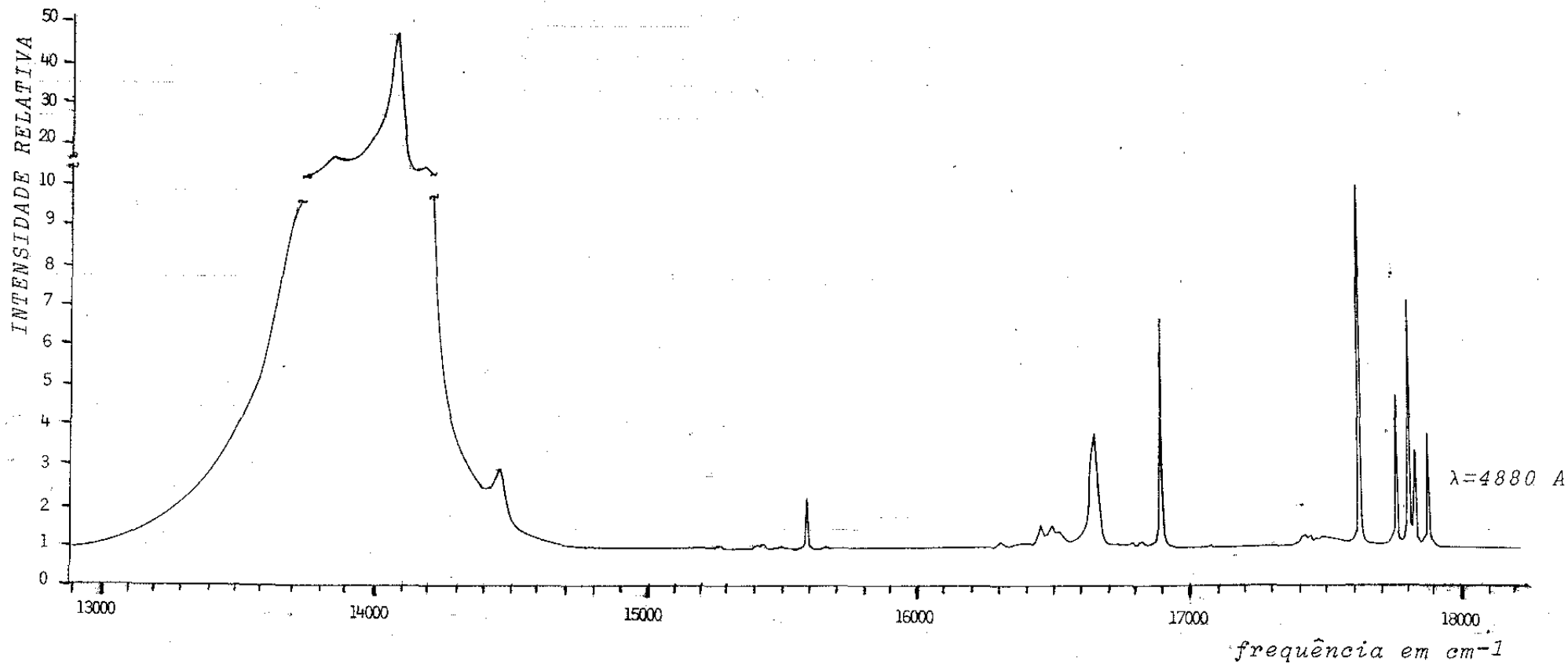


figura IV-9a

Espectro de emissão do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 70K.

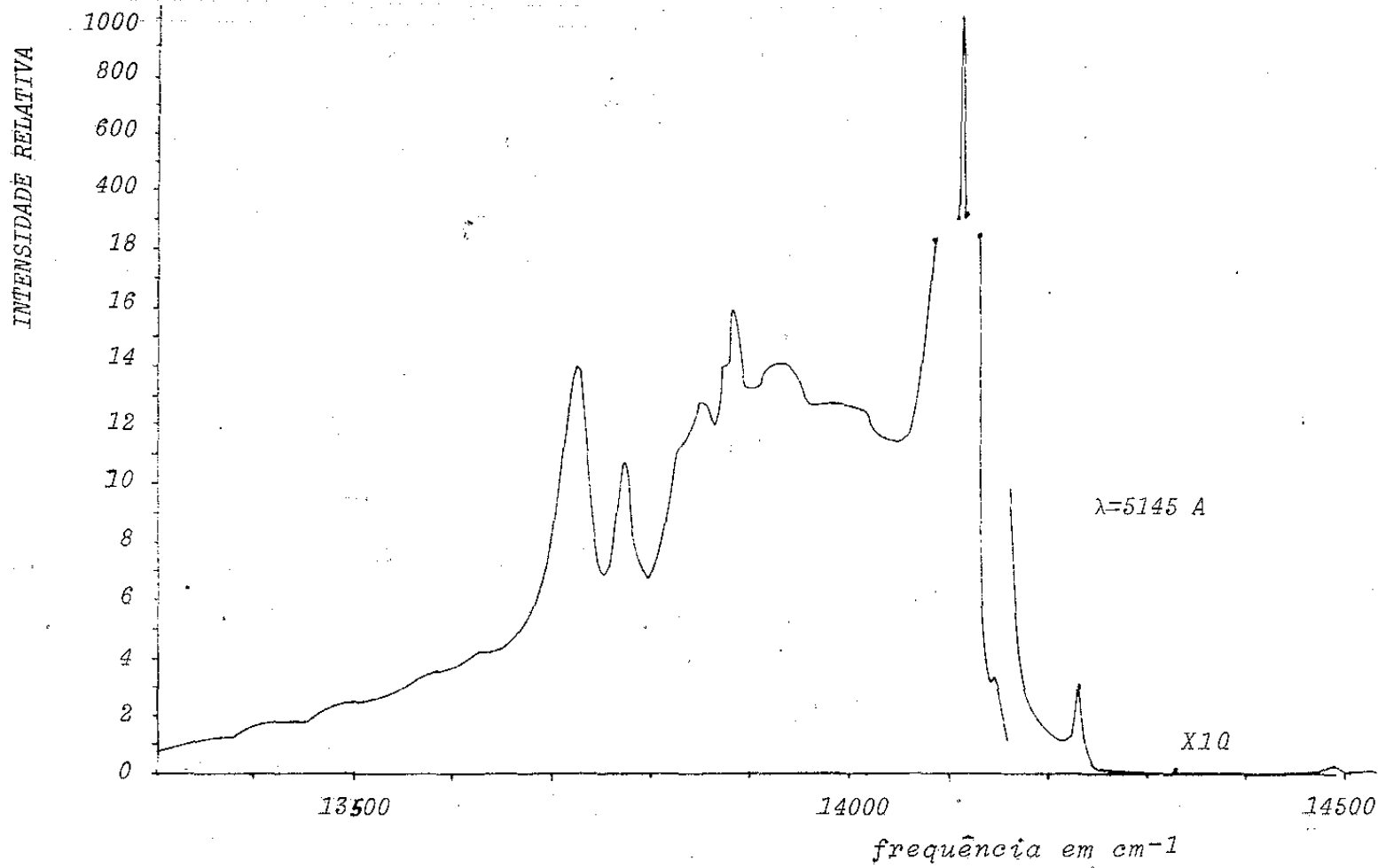


figura IV-9b

Espectro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 10K.

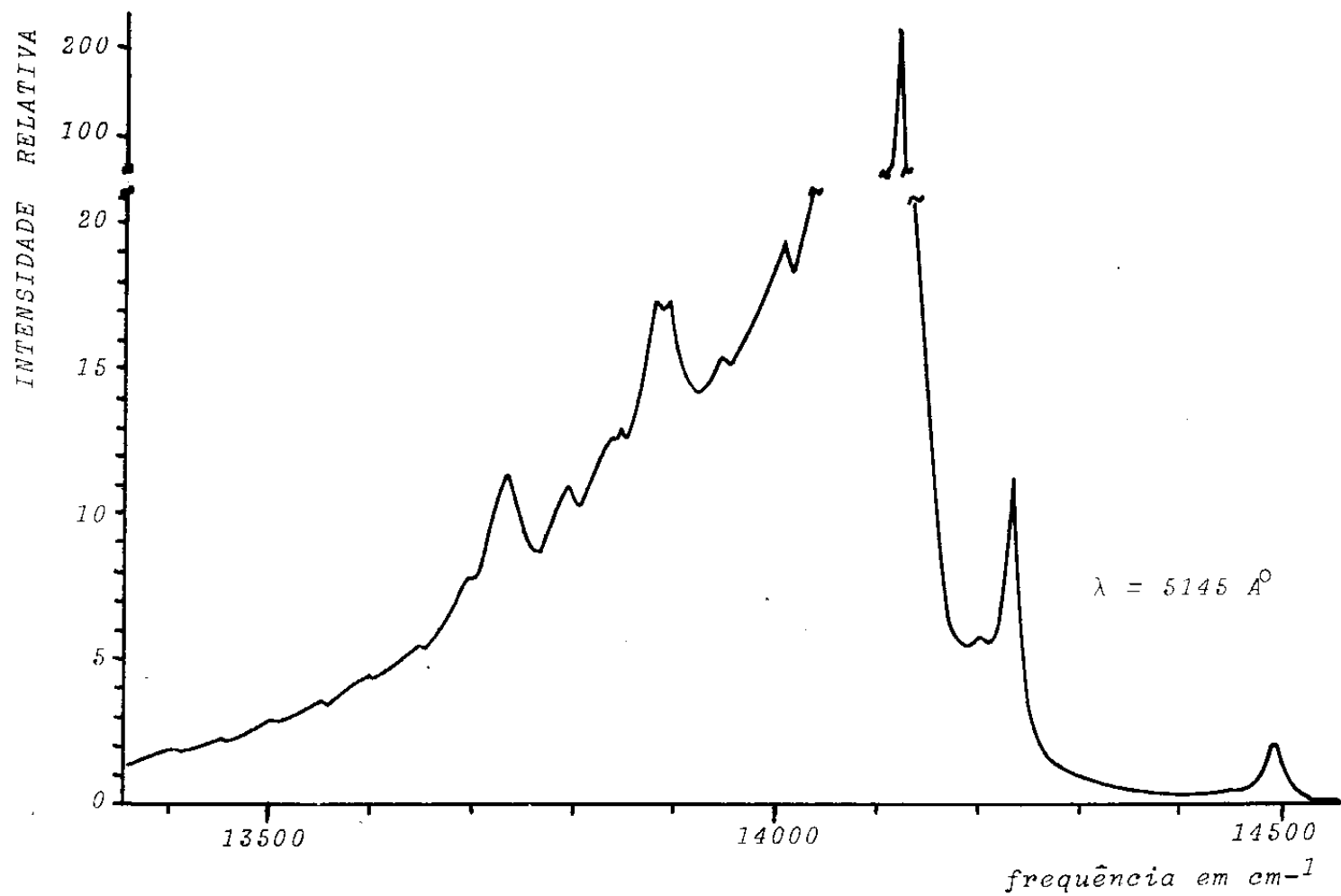


figura IV-9c

Espêctro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 50 K.

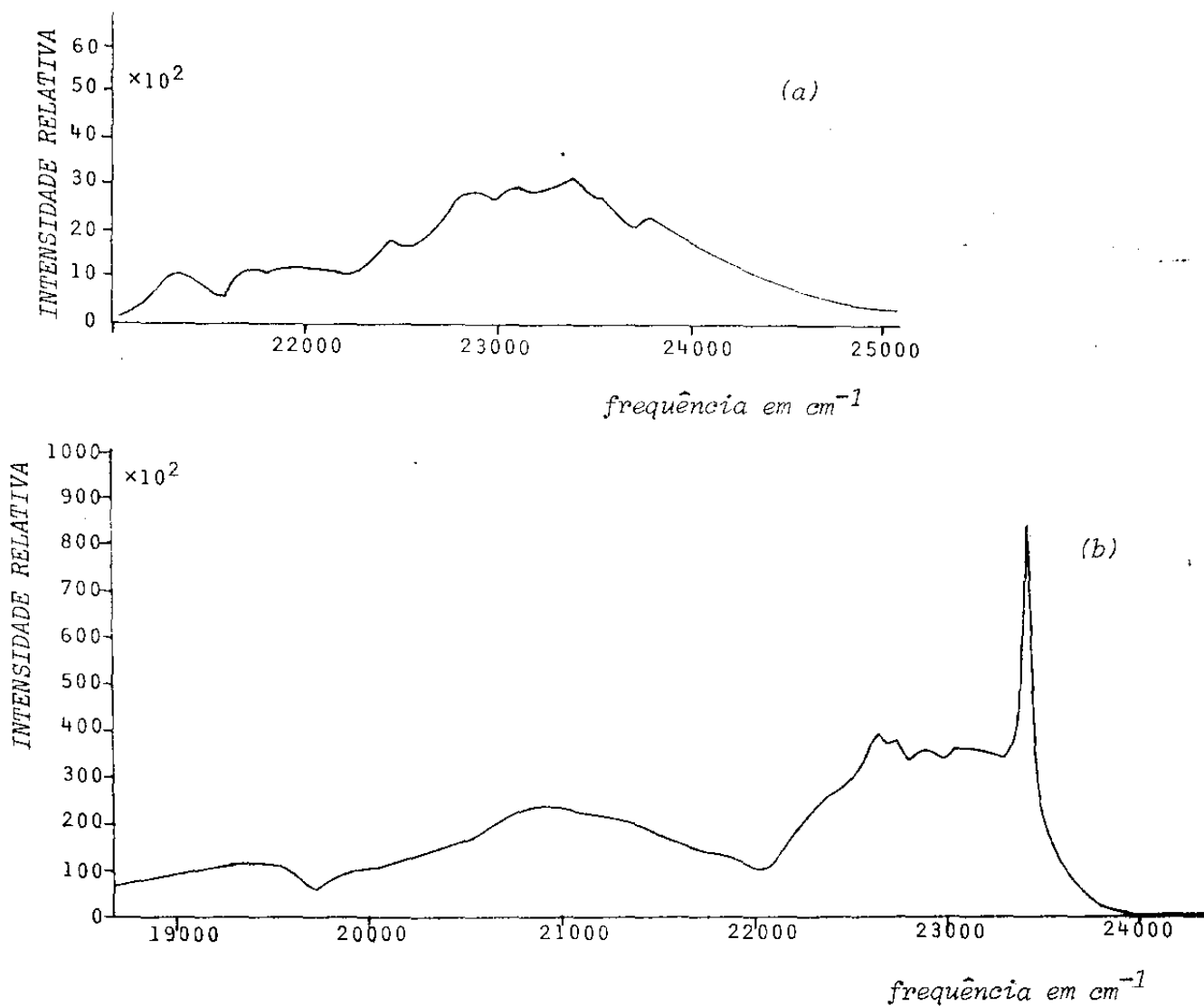


figura IV-10

Espectro de emissão do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ excitado com a linha UV de um Laser de Argônio nas temperaturas (a) 300K e (b) 80 K.

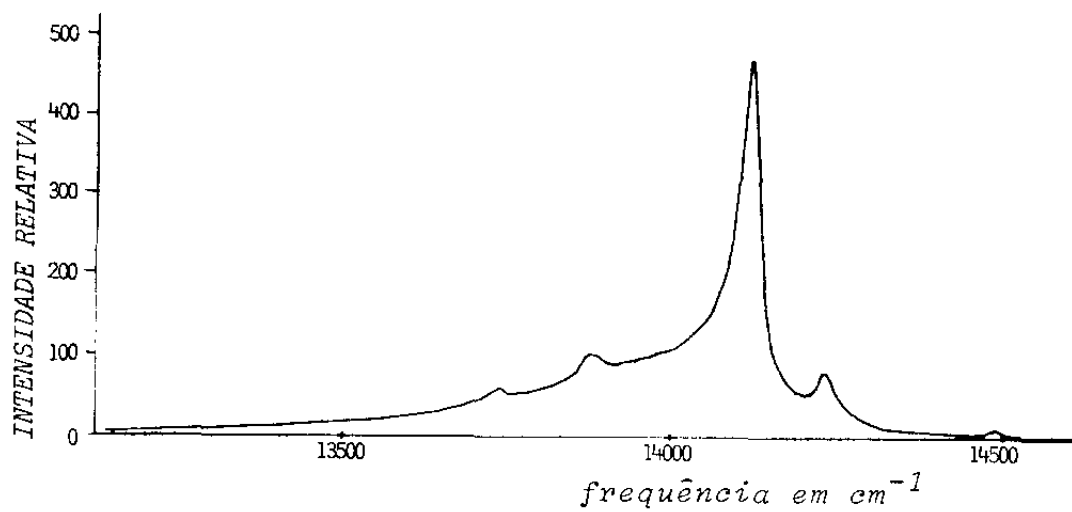
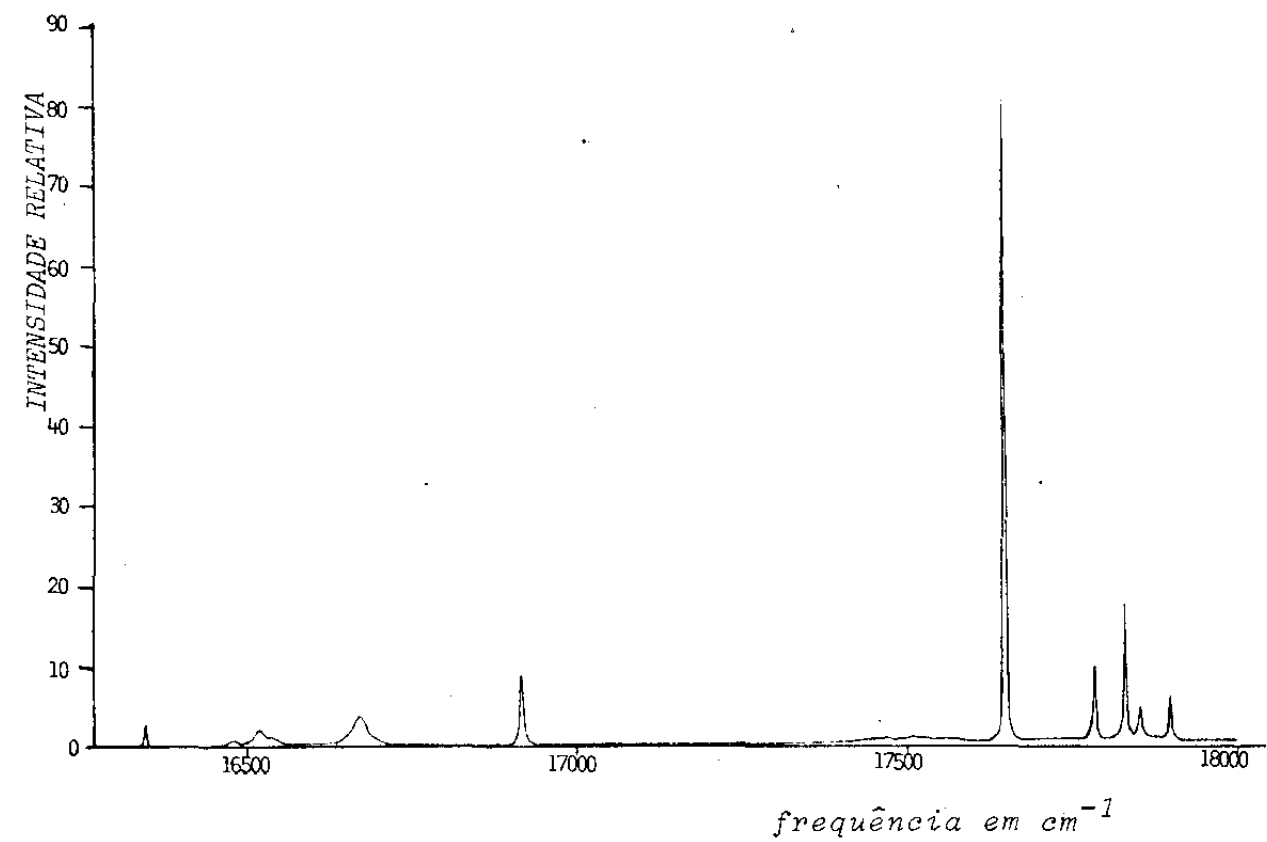


figura IV -11

Espectro de emissão do $CaF_2:Sm^{2+}$ excitado com a linha UV de um Laser de Argônio na temperatura de 80K.

IV-4 Espectro Raman Eletrônico

Como foi visto no capítulo III-2 os níveis da configuração fundamental do Sm^{2+} desdobrados pelo campo cristalino do CaF_2 devem se encontrar com energia menor ou igual a 4000 cm^{-1} , segundo o esquema de níveis mostrado no figura III-2.

A teoria do espalhamento RE (veja II-3) diz que as transições RE ativas são aquelas que permitidas por simetria conservam o momentum angular total, e ainda, que pela diferença entre os momenta angulares envolvidos em uma transição RE sabe-se qual a componente do tensor espalhamento esférico RE envolvido na transição.

No caso do espalhamento RE pelo Sm^{2+} no CaF_2 , considerando que o campo cristalino é fraco, a intensidade do espalhamento devido as componentes do tensor espalhamento RE dinâmico podem ser desprezadas frente a intensidade devido as componentes do tensor RE estático, α_0^Q , α_1^Q e α_2^Q . Assim por conservação de momentum angular somente transições entre estados com $\Delta J \leq 2$ são permitidas.

Aplicando-se os métodos da Teoria de Grupo determina-se a redução da representação do tensor espalhamento RE estático nas representações irredutíveis do grupo O_h . Assim as simetrias das componentes do tensor espalhamento RE estático, α_0^Q , α_1^Q e α_2^Q são respectivamente A_{1g} , E_g e T_{2g} . Na tabela IV-1 é apresentada as simetrias para os estados inicial e final possíveis para que por simetria se ja permitida uma transição RE.

Considerando as dificuldades para a detecção de baixas intensidades de espalhamento, optou-se pela incidência do feixe laser na direção do sistema de referência laboratório dispensando o uso do prisma Dove.

Nas figuras IV-12 é mostrado o espectro RE obtido usando-se as linhas 5145 \AA e 4965 \AA na temperatura do nitrogênio líquido, onde aparecem além do fônons T_{2g} tres picos extras. Estes es

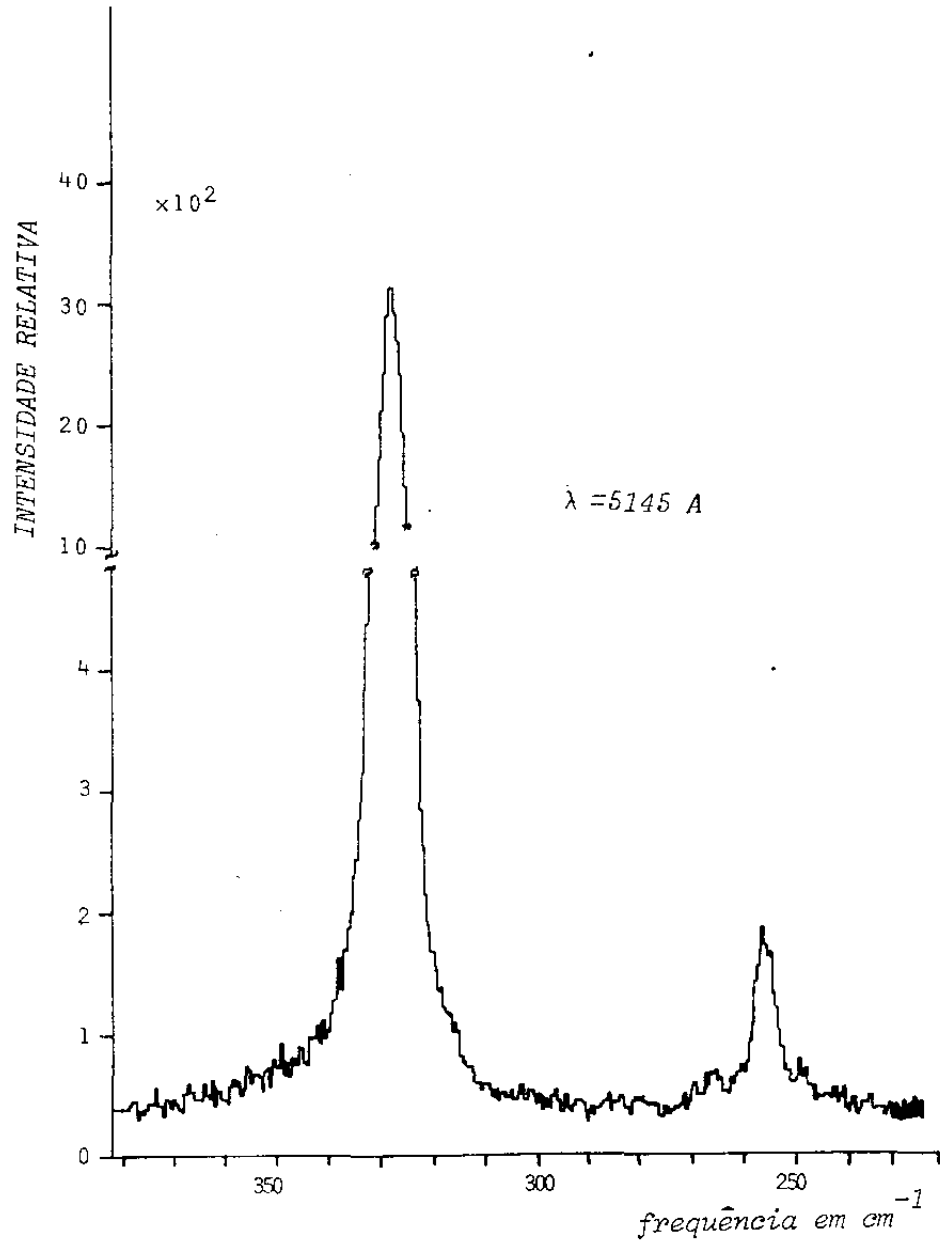
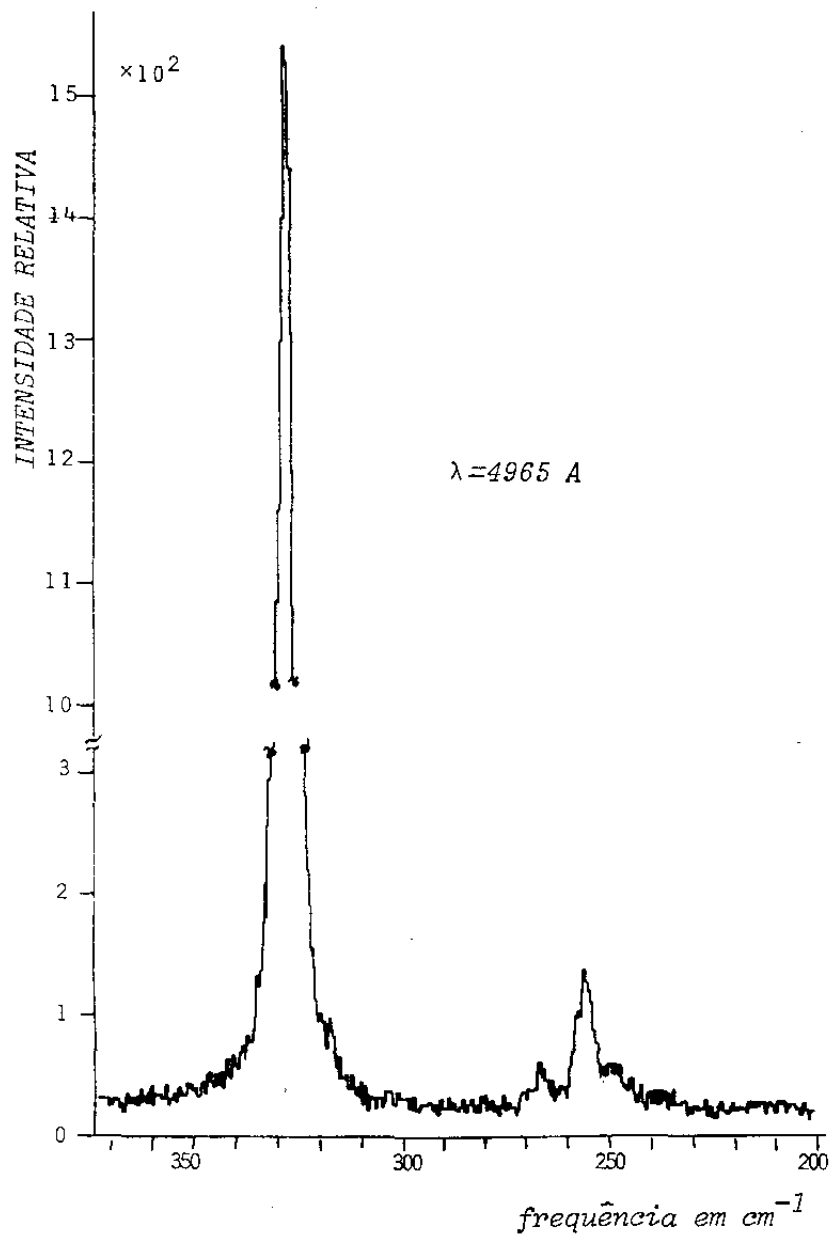


figura IV-12

Espectro Raman eletrônico do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ na temperatura de 80 K.

pectros foram tirados com as fendas do espectrômetro abertas e com uma velocidade de varredura de $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ ($0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$), velocidade do papel do registrador de $1,25 \text{ cm}/\text{min}$ ($30 \text{ cm}/\text{h}$) e tempo de contagem de $2,5 \text{ s}$ ($3,5 \text{ s}$) quando excitado com a linha 5145 \AA (4965 \AA).

Tabela IV-1

	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
A_{1g}	α_0		α_2	α_1	α_2
A_{2g}		α_0	α_2	α_2	α_1
E_g	α_2	α_2	$(\alpha_0 + \alpha_2)$	$(\alpha_1 + \alpha_2)$	$(\alpha_1 + \alpha_2)$
T_{1g}	α_1	α_2	$(\alpha_1 + \alpha_2)$	$(\alpha_0 + \alpha_1 + 2\alpha_2)$	$(\alpha_1 + 2\alpha_2)$
T_{2g}	α_2	α_1	$(\alpha_1 + \alpha_2)$	$(\alpha_1 + 2\alpha_2)$	$(\alpha_0 + \alpha_1 + 2\alpha_2)$

Para identificar a que transição corresponde estes picos foram feitas uma série de medidas do espectro RE e de emissão no intervalo de 15700 cm^{-1} a 12000 cm^{-1} , para várias temperaturas entre 4K e 80K com a amostra orientada de tal forma que o feixe de luz incidia na amostra segundo o eixo cristalográfico $|001|$ e a luz espalhada era detectada na direção $|010|$. As linhas usadas foram 5145 \AA , 4965 \AA , 4880 \AA e 4765 \AA .

As fendas de entrada, intermediária e de saída do espectrômetro foram sempre de $200 \text{ }\mu\text{m}$. A velocidade de varredura dos espectros Raman foi de $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, o tempo de contagem foi de $2,5 \text{ s}$ e a velocidade do papel do registrador foi de $1,25 \text{ cm}/\text{min}$. Nos espectros de emissão as condições usadas foram: velocidade de varredura $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$; velocidade do papel do traçador $2,5 \text{ cm}/\text{min}$ e o tempo de contagem $0,12 \text{ s}$ (para a linha 5145 \AA o tempo de contagem foi de $1,2 \text{ s}$). A potência usada para todas as linhas foi de 450 mW .

As linhas de laser usadas em cada caso estão caracteri-

zadas pelos comprimentos de onda no vácuo. Também está especificada nas figuras a temperatura em que os espectros foram medidos.

Os espectros RE e da banda fluorescente assim obtidos, são mostrados nas figuras IV-13 e IV-14 respectivamente.

Com o cristal orientado se obteve uma melhor definição dos tres picos extras em 249 cm^{-1} , 254 cm^{-1} e 266 cm^{-1} além do que apareceram uma série de bandas largas de baixa intensidade no intervalo de energia de 150 cm^{-1} a 245 cm^{-1} .

O esquema de fluorescência do Sm^{2+} em cristais do tipo fluorite como determinado por Kaiser envolve quatro níveis como mostra a figura III-4a e III-4b. Assim o nível absorvedor $4f^55d$ de simetria T_{1u} absorve a radiação incidente e por transição não radiativa decai para o nível $4f^55d$ de simetria A_{1u} que flourece para o primeiro estado excitado (7F_1) do termo fundamental 7F_0 . Na figura IV-15 é mostrado o esquema de níveis construído a partir da análise do espectro de emissão da banda fluorescente, medida por nós. O pico mais intenso (14116 cm^{-1}) corresponde a transição fluorescente entre o nível $4f^55d (A_{1u}) \rightarrow {}^7F_1 (T_{1g})$. O estado absorvente se encontra a 116 cm^{-1} deste. Colocando o zero de energia no estado 7F_0 o estado de mais baixa energia do termo fundamental, e considerando que a partir de 40K a absorção para o nível absorvedor e para o nível fluorescente a partir do estado 7F_1 se torna significativa então comparando os espectros da banda fluorescente obtidos com a linha 5145 \AA nas temperaturas de 50K e 11K mostrados nas figuras IV-9b e IV-9c identificamos os picos em 14486 cm^{-1} , 14232 cm^{-1} e 14116 cm^{-1} como sendo as transições $4f^55d (T_{1u}) \rightarrow {}^7F_0 (A_{1g})$, $4f^55d (T_{1u}) \rightarrow {}^7F_1 (T_{1g})$ e $4f^55d (A_{1u}) \rightarrow {}^7F_1 (T_{1g})$ respectivamente.

Assim fica determinado que o estado 7F_1 se encontra a 254 cm^{-1} do estado 7F_0 . Desta forma o pico Raman em 254 cm^{-1} fica identificado como sendo a transição RE entre os estados seguintes:

${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_0 (A_{1g})$ através da componente α_1^Q , de simetria T_{1g} do tensor espalhamento RE.

Os picos Raman em 249 cm^{-1} e 264 cm^{-1} foram identificados como correspondentes as transições Raman Eletrônicas entre os estados ${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_2 (E_g)$ e ${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_2 (T_{2g})$ respectivamente, baseado nas seguintes evidências experimentais:

"Estas transições Raman Eletrônicas são permitidas tanto por conservação de momentum angular através da componente α_1^Q do tensor espalhamento esférico Raman Eletrônico quanto por simetria. Por outro lado, mesmo que a temperatura do cristal seja a do hélio líquido, o estado 7F_1 se encontra com uma população maior do que é dada pela distribuição de Boltzman. Isto porque o estado 7F_1 é o estado final da transição fluorescente e transições não radioativas para o estado 7F_0 são proibidas por simetria."

Assim a posição dos estados ${}^7F_2 (E_g)$ e ${}^7F_2 (T_{2g})$ em relação ao estado ${}^7F_0 (A_{1g})$ ficam determinados como sendo, respectivamente, 503 cm^{-1} e 520 cm^{-1} . Os picos encontrados nas posições 13883 cm^{-1} e 13867 cm^{-1} da banda fluorescente confirmam esta identificação.

Na região de energia entre 150 cm^{-1} a 245 cm^{-1} do espectro Raman Eletrônico apresenta-se uma estrutura de bandas pouco intensas e largas, sendo que com relativa precisão podemos identificar os picos em 237 cm^{-1} , 218 cm^{-1} e 208 cm^{-1} como mostra a figura IV-13. Com base no espectro de banda fluorescente atribuímos estes picos às transições ${}^7F_2 (E_g) \rightarrow {}^7F_3 (T_{1g})$, ${}^7F_2 (T_{2g}) \rightarrow {}^7F_3 (T_{1g})$ e ${}^7F_2 (E_g) \rightarrow {}^7F_3 (T_{2g})$ respectivamente.

Todas as transições Raman Eletrônicas encontradas e analisadas são transições que envolvem a componente α_1^Q do tensor espalhamento Raman Eletrônico de simetria T_{1g} . A forma do tensor em termos das componentes cartesianas é apresentado a seguir: (veja equação II-29)

$$\alpha_1^Q = \begin{pmatrix} & xy & xz \\ yx & & yz \\ zx & zy & \end{pmatrix}$$

Para verificar se a simetria dos picos RE estava correta foram feitas medidas do espectro Raman fazendo-se a análise da polarização. Os espectros obtidos são mostrados na figura IV-16 e confirmam a simetria prevista para o espalhamento.

As medidas foram feitas na temperatura de 10K e as condições da experiência foram as mesmas usadas anteriormente para os espectros RE.

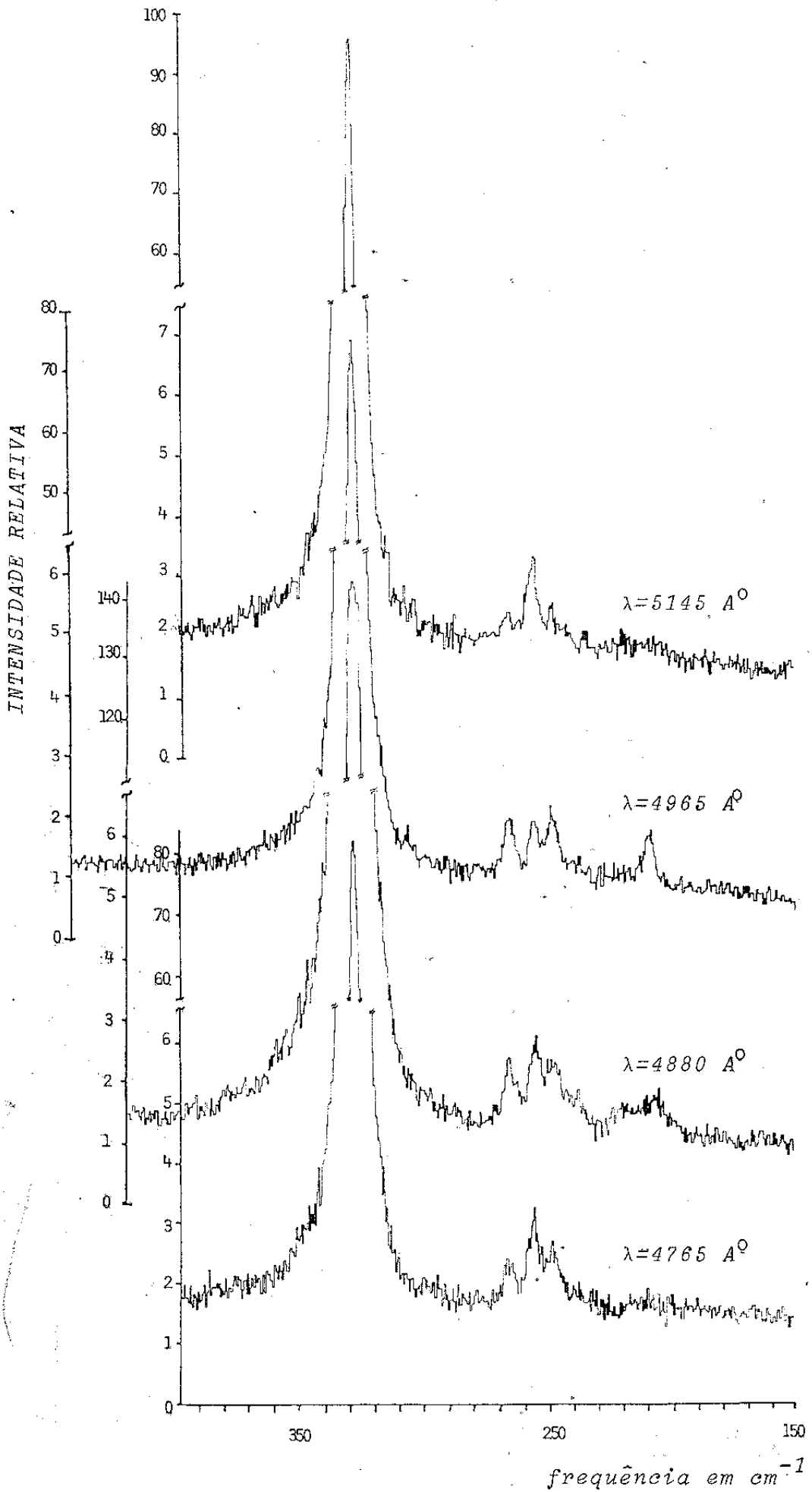


figura IV-13a

Espéctro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 80K.

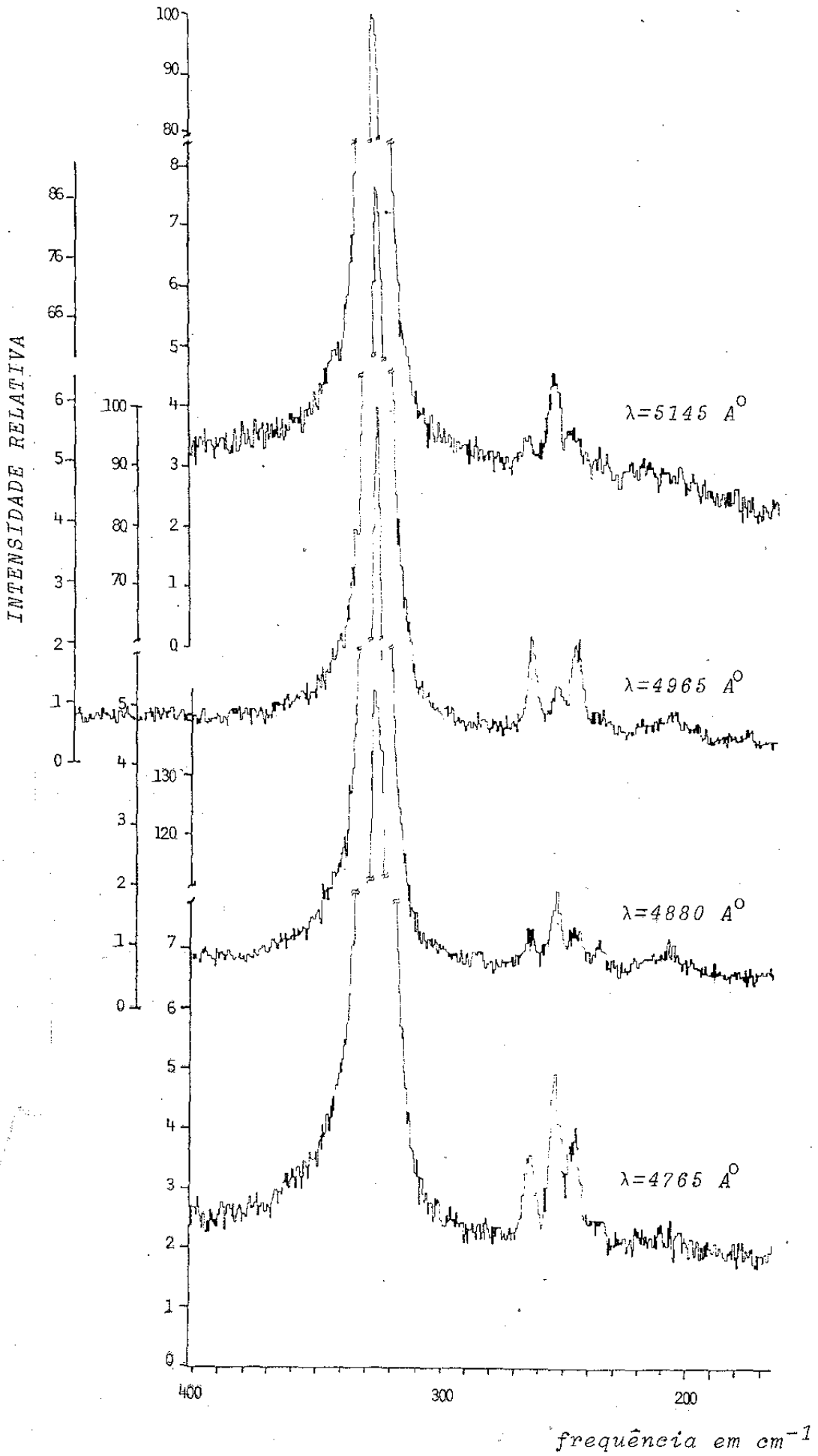


figura IV-13b

Espéctro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 40K.

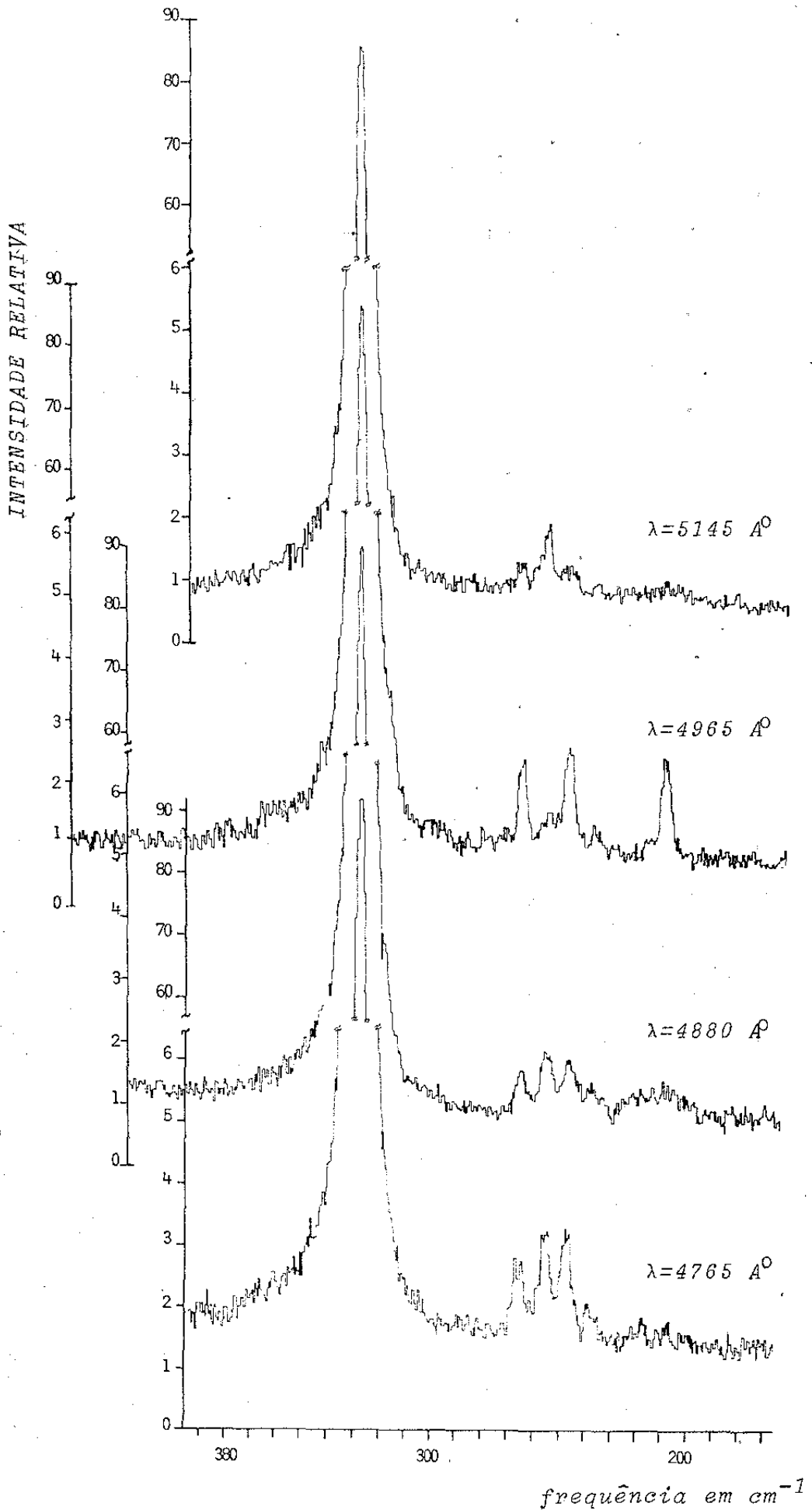


figura IV-13c

Espectro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 24K.

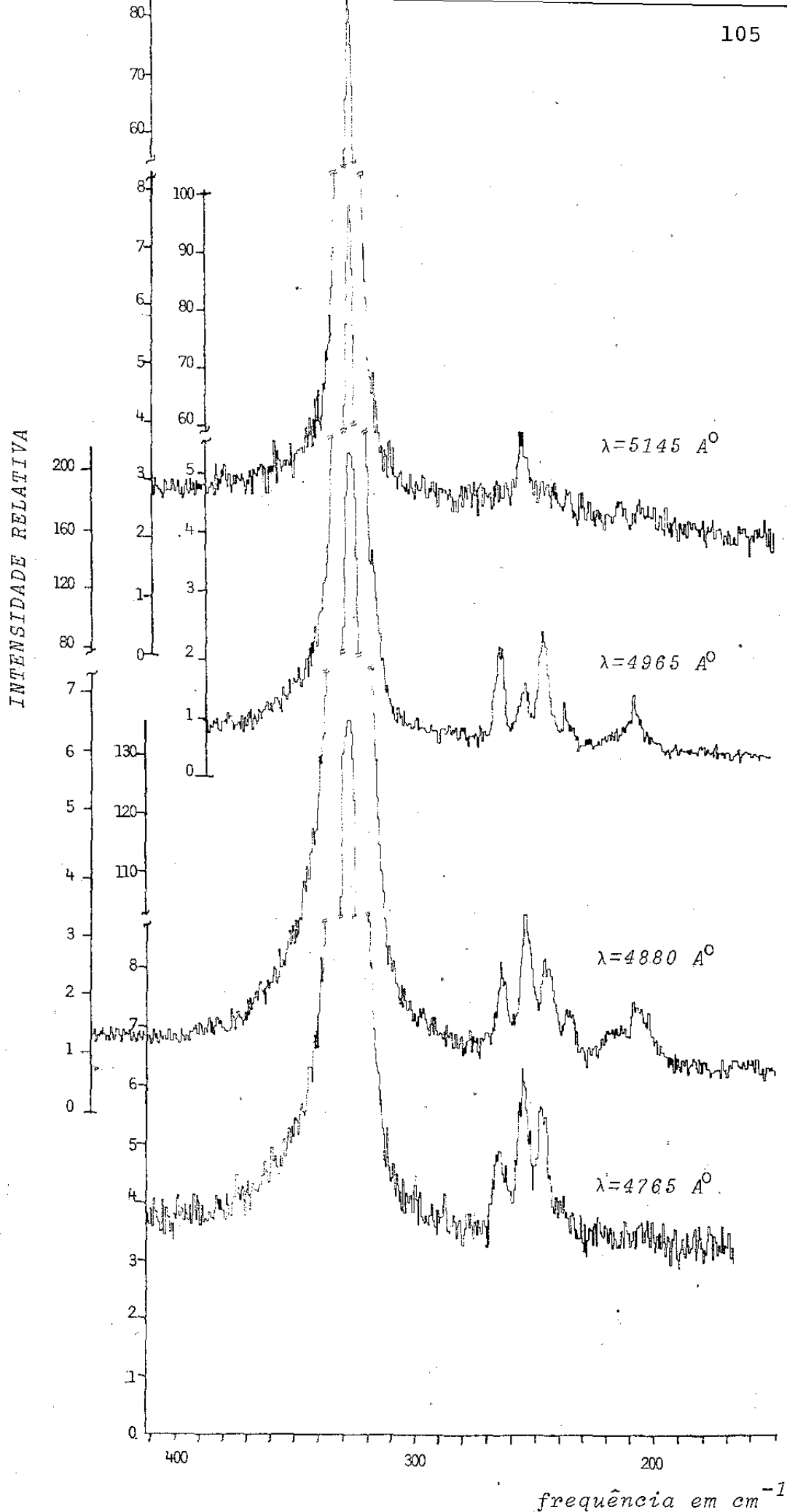


figura IV-13d

Espéctro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 5K.

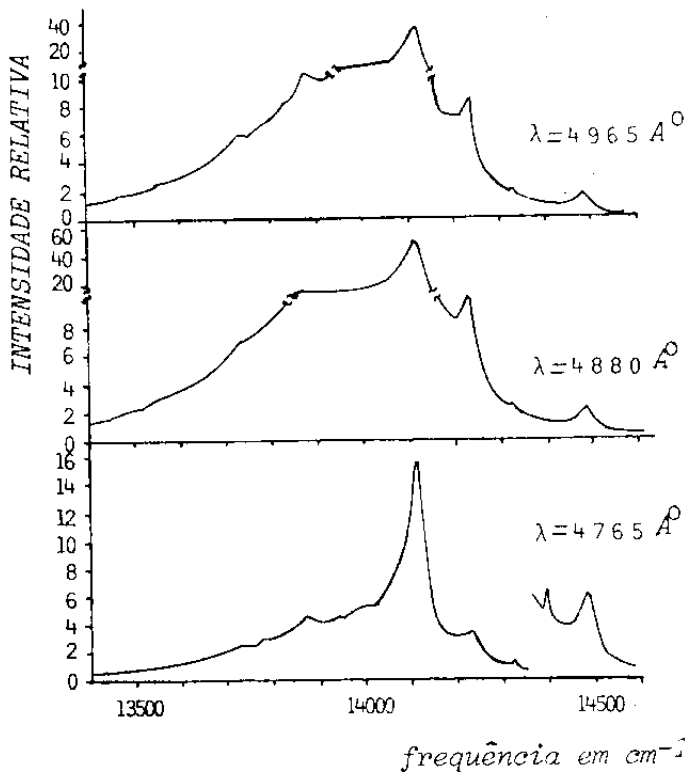


figura IV-14a

Espectro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 80K.

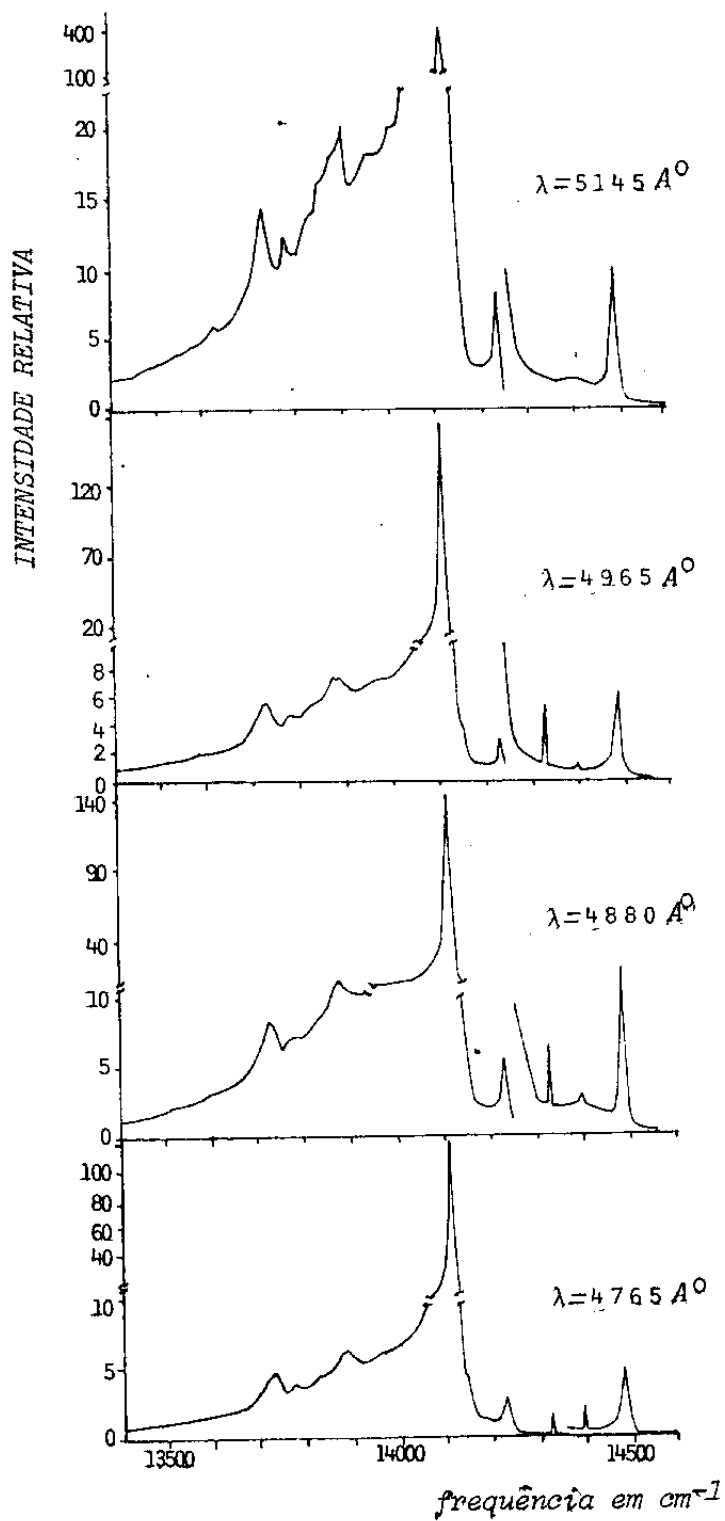


figura IV-14b

Espectro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 40K.

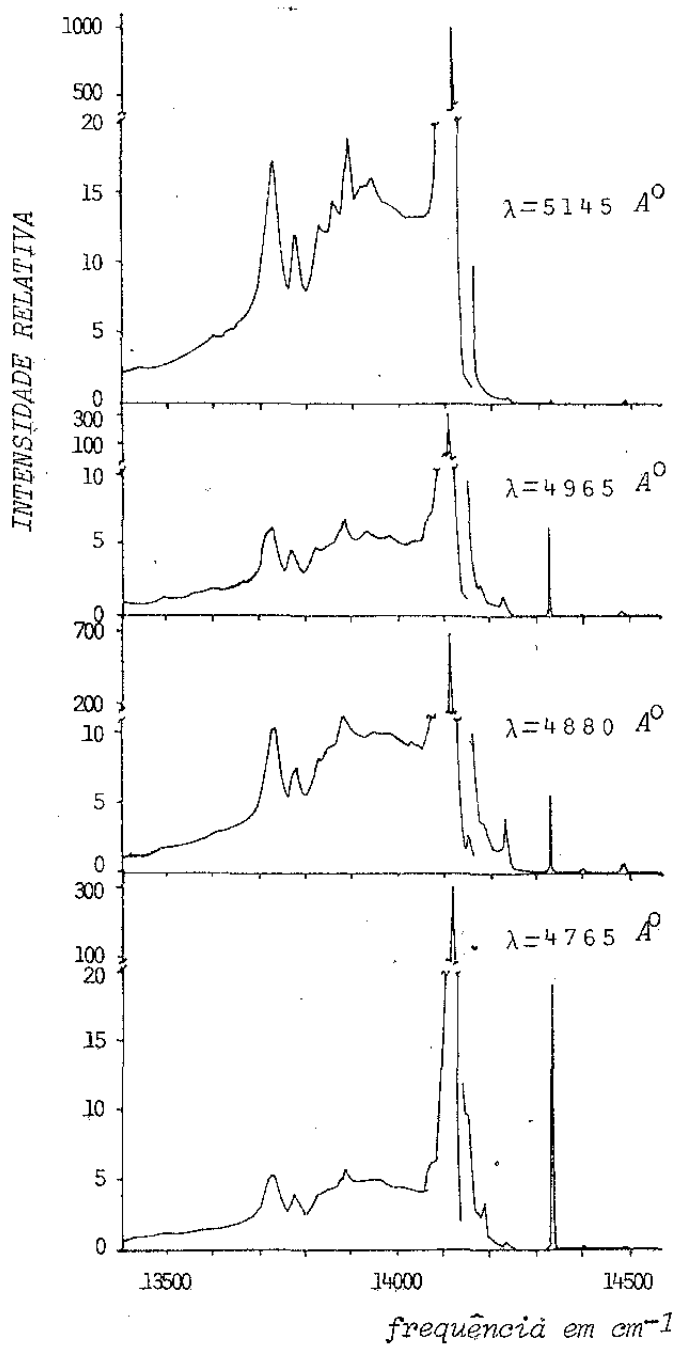


figura IV-14c

Espectro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 24K.

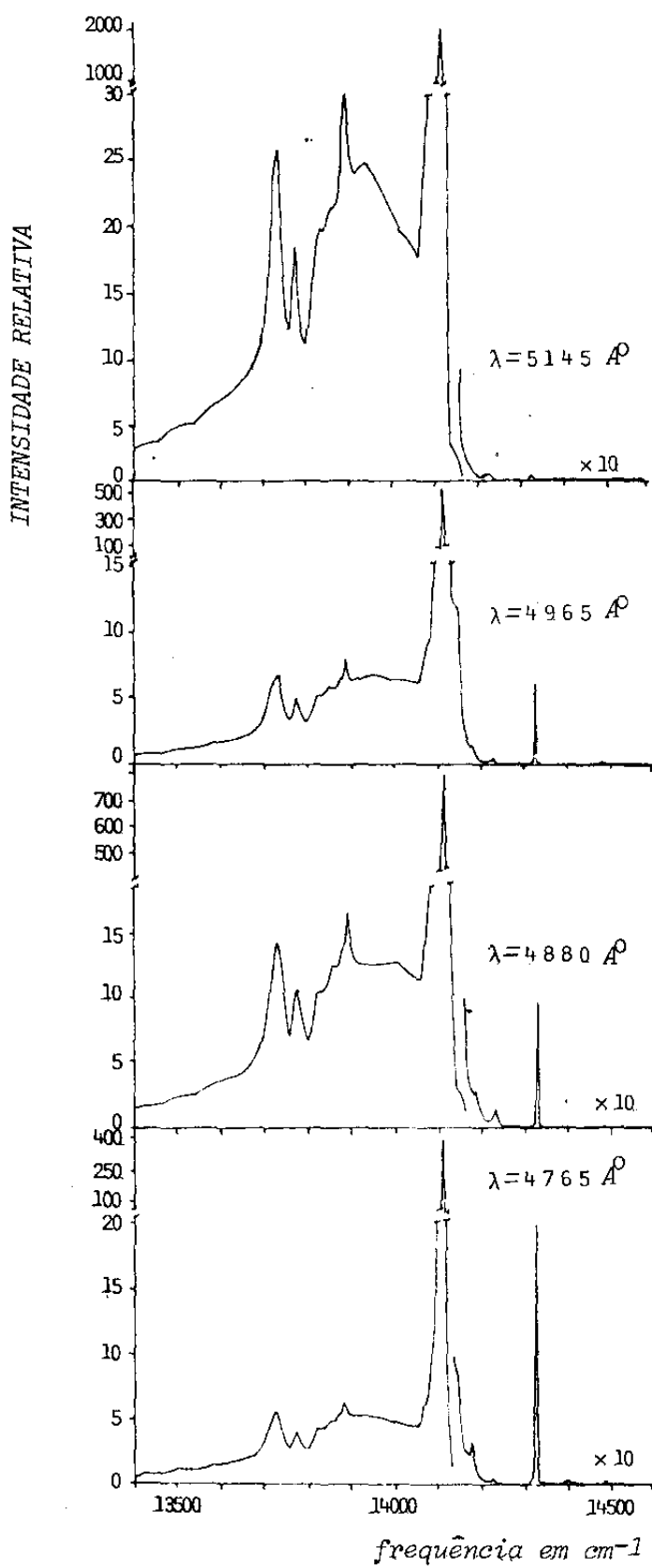


figura IV-14d

Espectro da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ na temperatura de 5K.

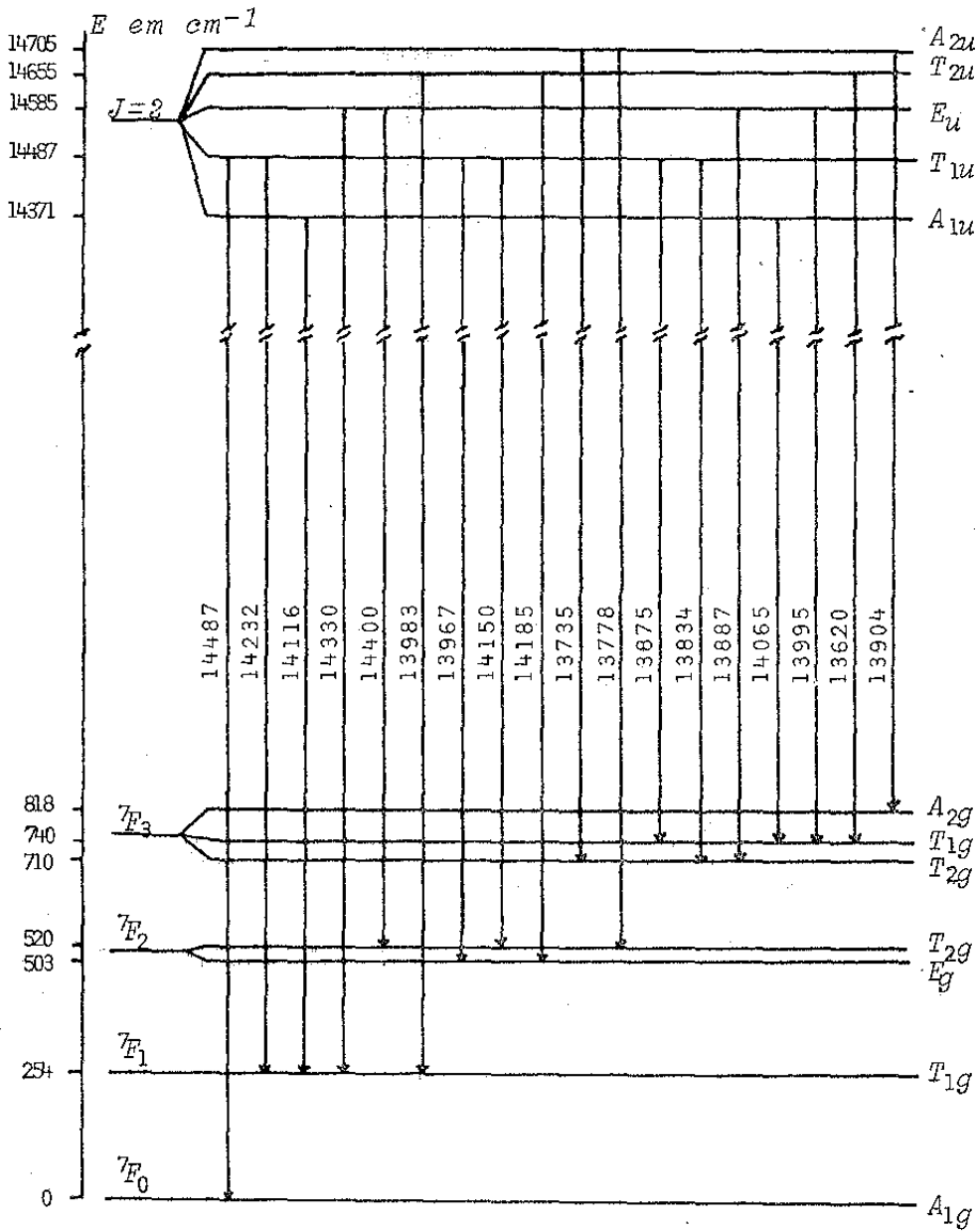


figura IV-15.

Esquema de níveis da banda fluorescente do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ obtido a partir dos espectros medidos neste trabalho.

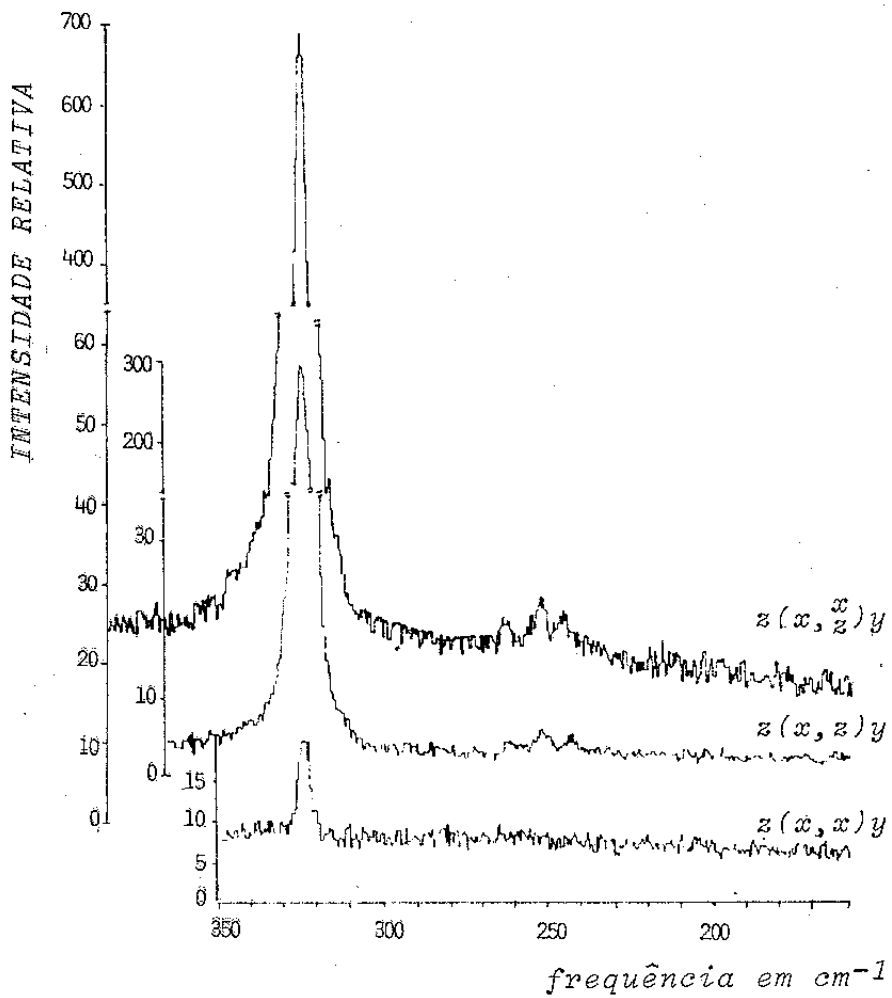
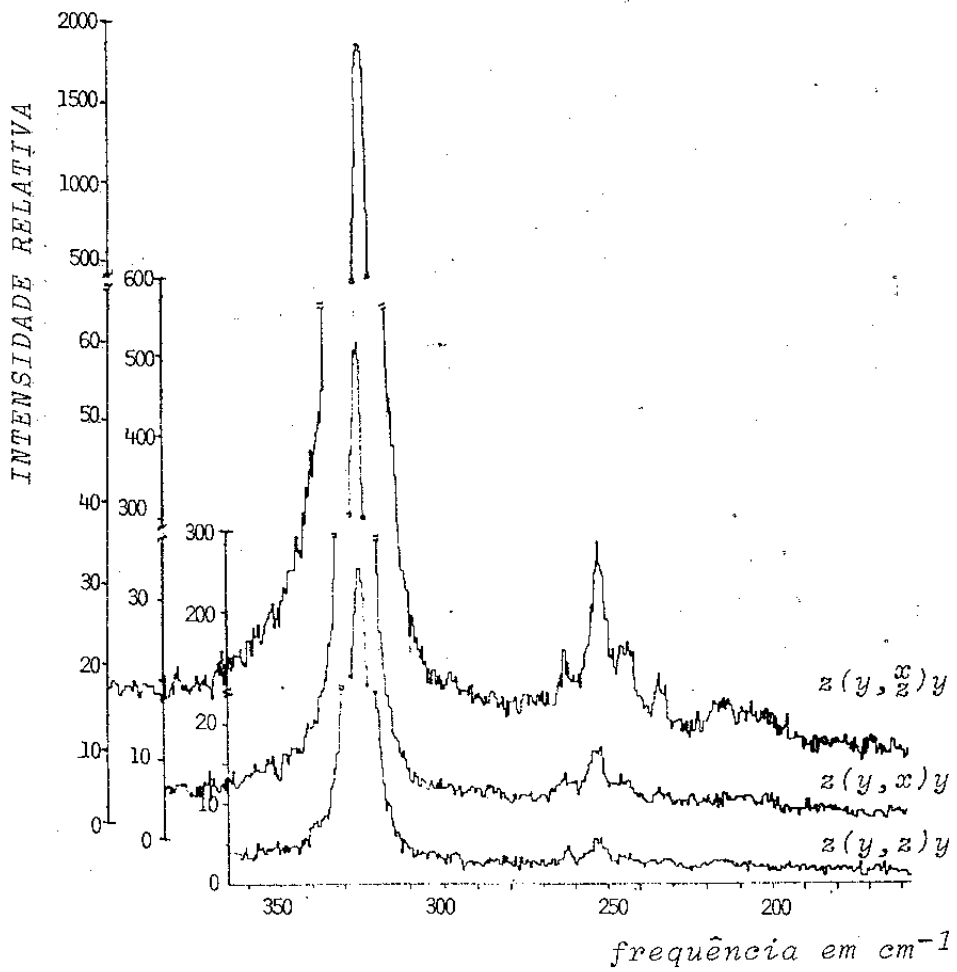


figura IV-16:a

Espectro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ obtido com a linha $\lambda=5145 \text{ \AA}$.

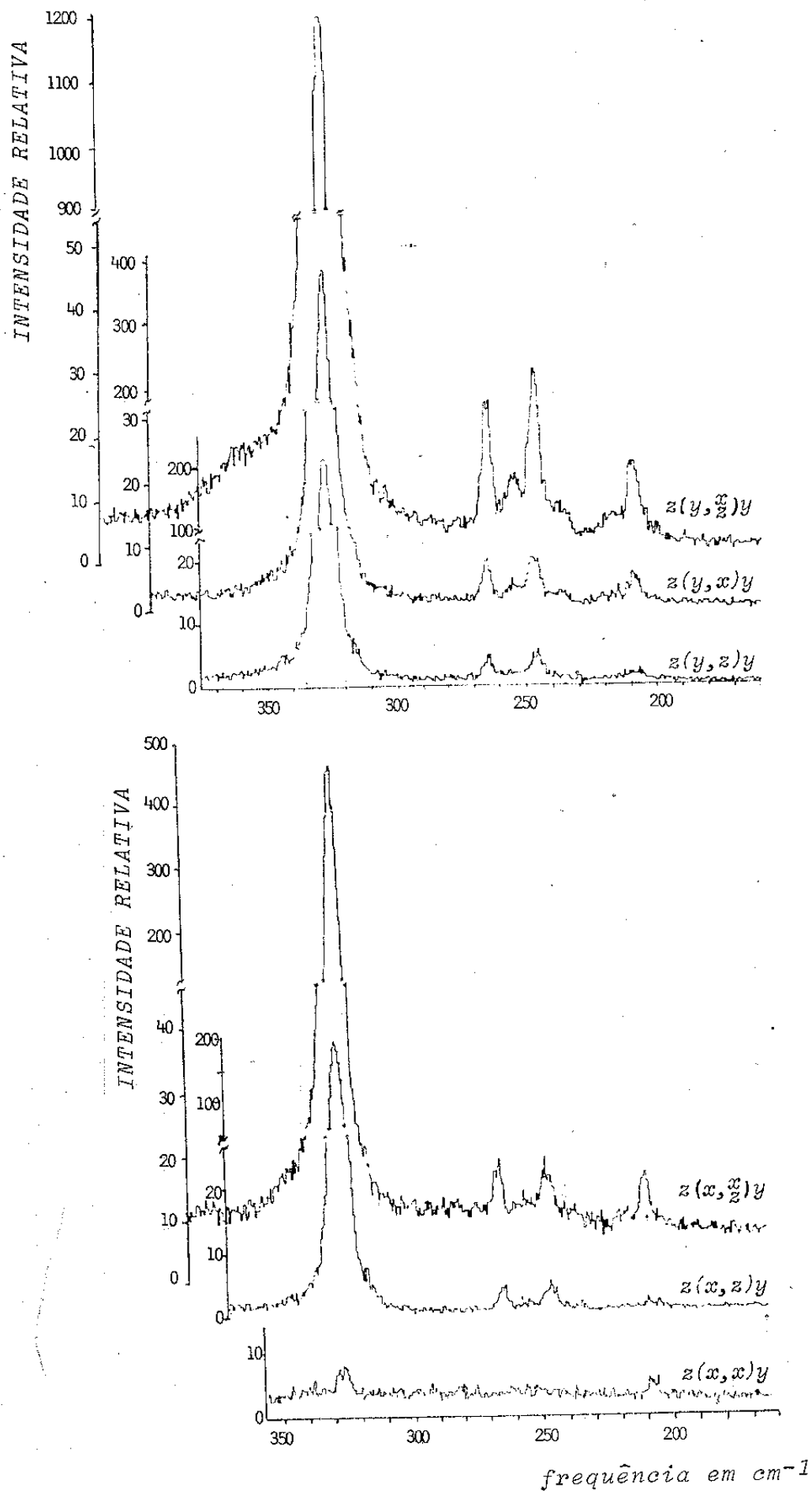


figura IV-16 b

Espectro Raman Eletrônico do $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ obtido com a linha $\lambda = 4965 \text{ \AA}$.

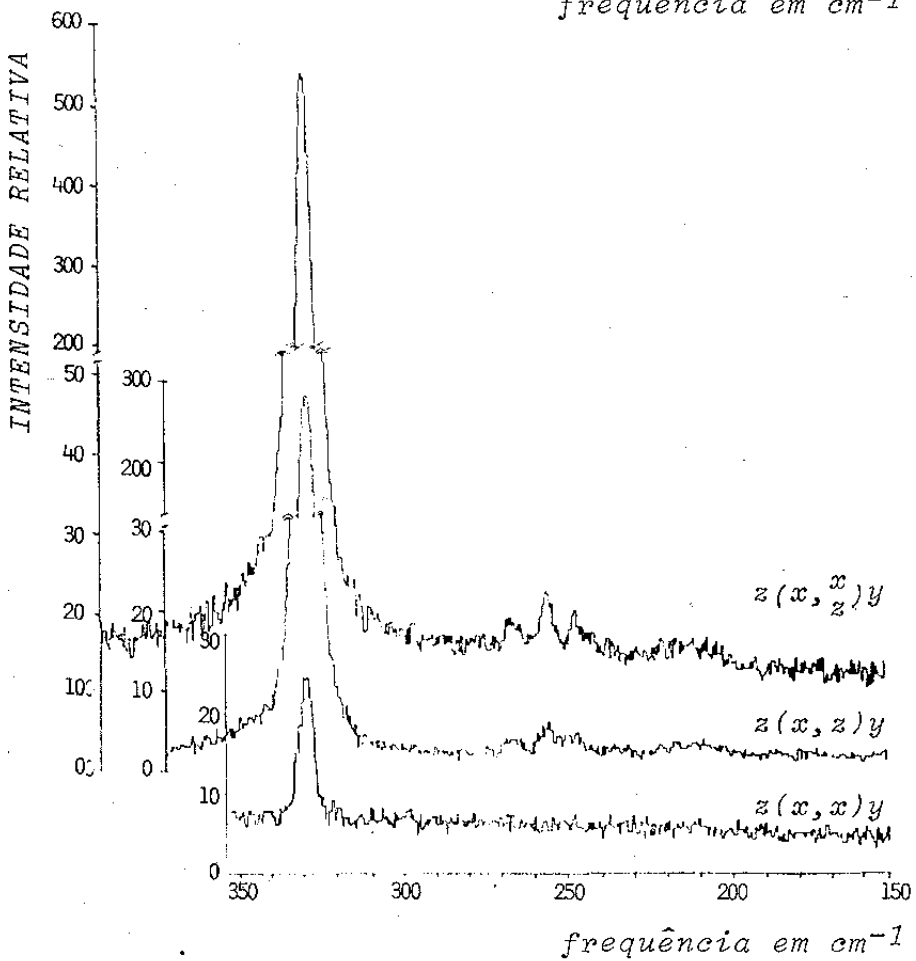
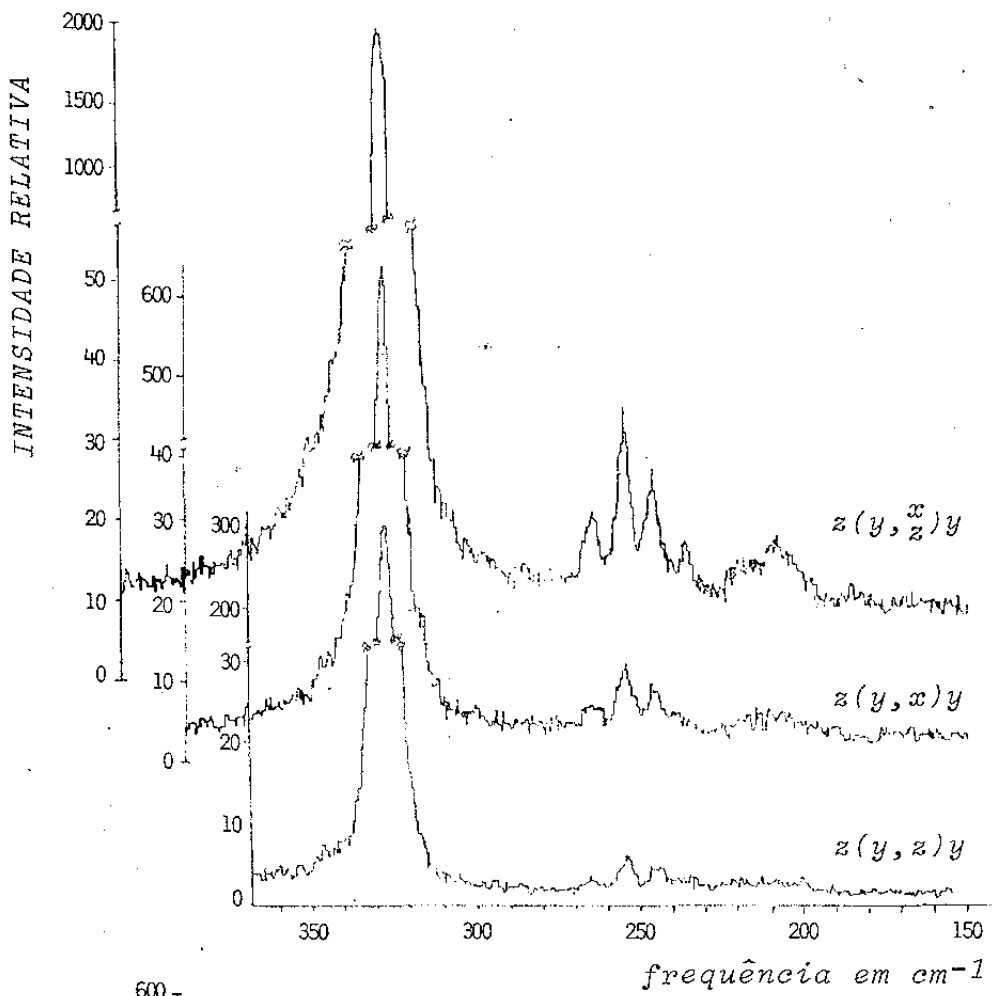


figura IV-16.c

Espectro Raman Eletrônico do $Sm^{2+}:CaF_2$ obtido com a linha $\lambda=4880 \text{ \AA}$.

IV-5 Espectro Raman Eletrônico Ressonante

Como o sinal do espalhamento RE detectado é muito fraco, sendo da ordem de 10% em relação a intensidade de espalhamento Raman de fônons, foram feitas medidas do espectro RE Ressonante usando-se a linha 6472 \AA° de um laser de criptônio. Como se pode ver pela figura IV-8, a linha 6472 \AA° se encontra em ressonância com o nível de absorção do Sm^{2+} do CaF_2 localizado em 15440 cm^{-1} . Com esta ressonância espera-se obter um aumento no valor da seção de choque para o espalhamento RE.

Na figura IV-17 é mostrado os espectros Raman, obtidos com as linhas 5682 \AA° e 6472 \AA° de um laser de criptônio, na temperatura de 80K. As condições de espalhamento foram as mesmas usadas nos espectros RE anteriores. A potência usada foi de 850 mW e 180 mW para as linhas 6472 \AA° e 5682 \AA° respectivamente.

Analisando-se a intensidade relativa entre a transição Raman do fônons e a transição RE ${}^7F_0 (A_{1g}) \rightarrow {}^7F_1 (T_{1g})$ (254 cm^{-1}) nota-se que houve um aumento significativo na intensidade do espalhamento RE passando a transição RE ser da ordem de 20% da transição Raman do fônons. Entretanto o número de contagens detectada ainda foi muito baixo, isto porque, com se pode ver na figura IV-4 a eficiência quântica da fotomultiplicadora nesta região é muito reduzida.

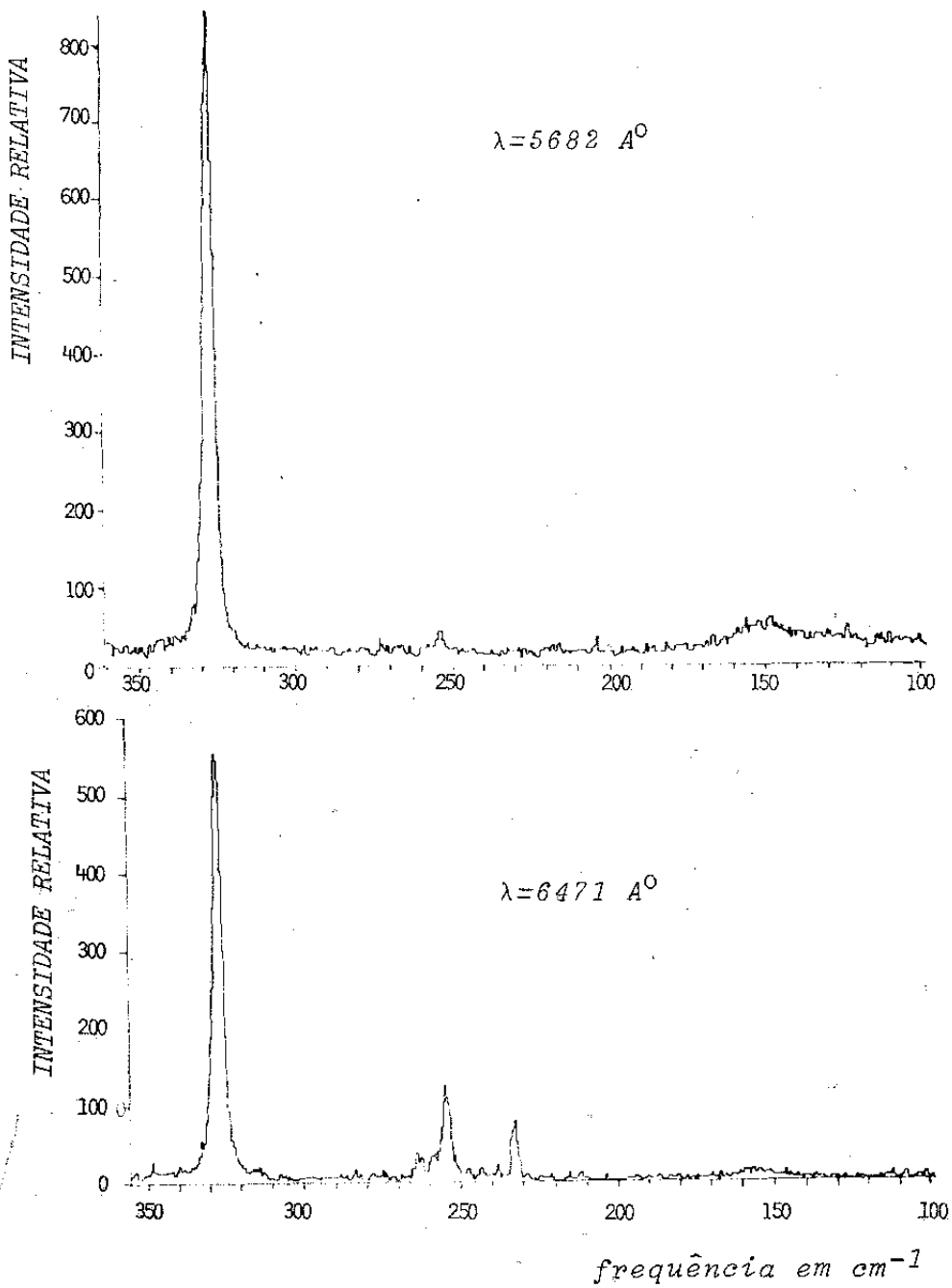


figura IV -17

Espectro Raman Eletrônico do Sm^{2+} no CaF_2 excitado com a linha 5682 Å e 6471 Å de um laser de Kriptônio na temperatura de 80K.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feito o estudo através do espalhamento RE dos níveis de energia da configuração fundamental ($4f^6$) do samário de valência 2, desdobrado pelo campo cristalino do fluoreto de cálcio.

A amostra utilizada em nossas medidas foi um monocristal de CaF_2 dopado com Sm^{2+} em baixa concentração ($\approx 0,03\%$), não apresentando distorções na rede, comprovado pelo fato de que a energia do fônon medida por nós (322 cm^{-1}) coincide com os resultados publicados para o CaF_2 puro.

Foram observadas seis transições RE entre 200 cm^{-1} e 280 cm^{-1} . Para determinarmos quais os níveis de energia envolvidos em cada transição RE, fizemos um estudo detalhado da banda fluorescente.

Determinamos a energia e a simetria dos níveis da configuração excitada do Sm^{2+} ($4f^5 5d$) e da configuração fundamental ($4f^6$) envolvidos na banda fluorescente assim como identificamos os níveis da configuração fundamental envolvidos nas transições RE medidas. Para tanto foi feita uma análise comparativa entre os espectros RE e os espectros de emissão da banda fluorescente obtidos simultaneamente com as linhas de excitação do laser de argônio (5145 \AA , 4965 \AA , 4880 \AA e 4765 \AA) entre as temperaturas de 5K a 80K levando em consideração as regras de seleção obtidas para conservação de momento angular total e a simetria, tanto para as transições RE como para as transições dipolares elétricas.

Na figura IV-18 é mostrado o esquema de níveis para os estados da configuração fundamental do Sm^{2+} no CaF_2 construído a partir dos espectros RE e de emissão obtidos neste trabalho.

A componente do tensor irreduzível RE responsável pelas transições RE observadas é $a_1^{\text{estático}}$, cuja simetria é T_{1g} . Os espectros RE obtidos com análise de polarização confirmam a simetria prevista para os picos RE.

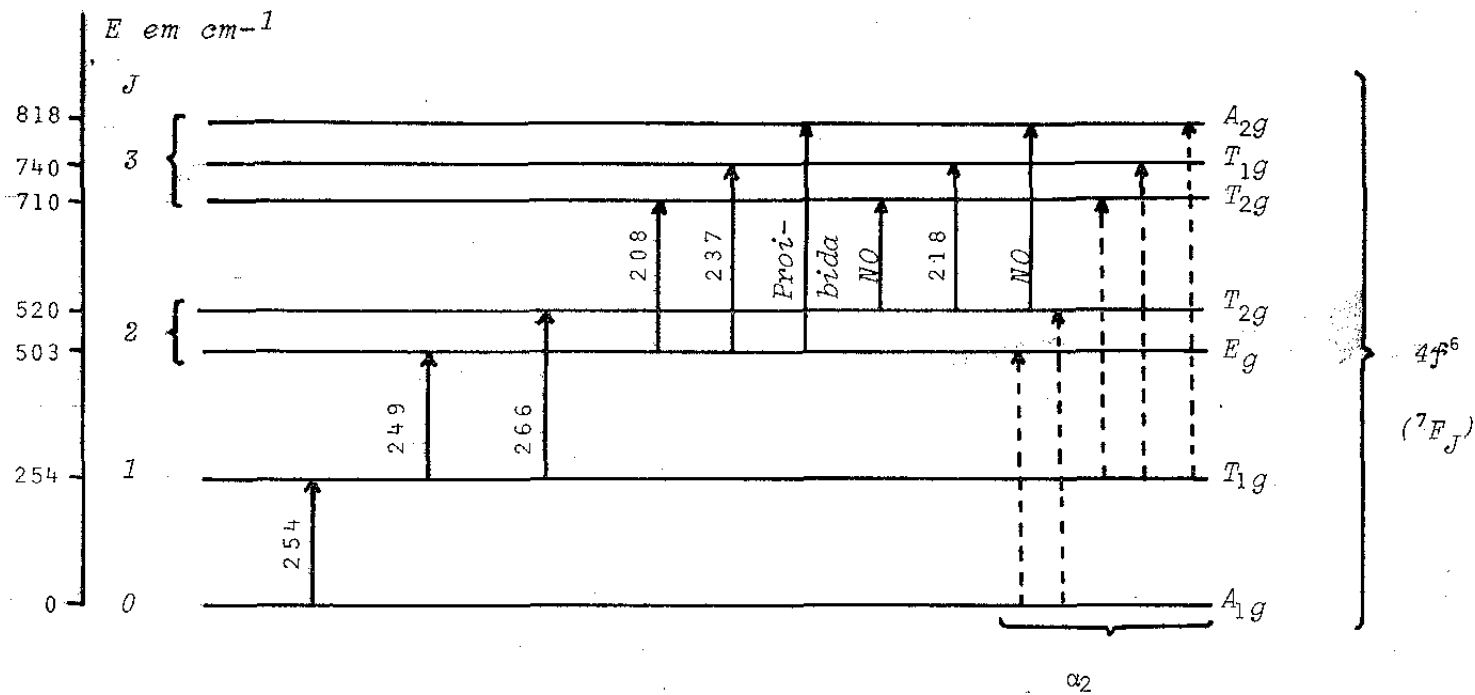


figura IV-18

Transições Raman Eletrônicas do $Sm^{2+}:CaF_2$.

Devido a baixa intensidade observada para as transições RE, foram feitas medidas na temperatura de nitrogênio líquido e em ressonância, usando-se como excitação a linha 6472 \AA de um laser de criptônio. Nestas condições é previsto pela teoria um aumento da intensidade do espalhamento RE. O nosso resultado obtido com o espalhamento RE ressonante realmente confirma esta hipótese. Entretanto, devido a baixa eficiência quântica da fotomultiplicadora na região do vermelho, o número de contagens detectado ainda foi muito pequeno.

Devido ao baixo sinal detectado nas transições RE e RER não foi possível testar-se a propriedade de antissimetria do tensor irreduzível RE $\alpha_1^{\text{estático}}$ como é previsto pela teoria.

Comparando-se entre os diversos espectros RE obtidos com as diferentes linhas de excitação usadas nota-se que há uma anomalia na intensidade relativa das transições RE em 266 cm^{-1} , 254 cm^{-1} e 249 cm^{-1} , sendo que a intensidade dos picos RE 266 cm^{-1} e 249 cm^{-1} são maiores comparados com o pico em 254 cm^{-1} . Este fato não pode ser explicado apenas com os dados por nós obtidos porque se de um lado poder-se-ia atribuir esta anomalia ao fato de que a linha 4965 \AA se encontra em ressonância com o nível observado em 20072 cm^{-1} , este argumento falha na medida em que no espalhamento RER obtido com a linha 6472 \AA não apresenta esta anomalia. Por outro lado, como as medidas obtidas com a amostra não orientada não apresenta esta anomalia talvez isto seja uma indicação de que esta anomalia seja devido ao fato de que o tensor irreduzível RE seja antissimétrico.

Para finalizar resta fazer um comentário sobre as transições RE através da componente α_2^{Q} do tensor irreduzível RE. A razão entre as intensidades de espalhamento entre as componentes α_1^{Q} e α_2^{Q} do tensor irreduzível RE foi calculado por Königstein (25) que encontrou que esta razão é infinita, ou seja, que a intensida-

de de espalhamento devido a componente α_2^Q é muito menor que a intensidade devido a α_1^Q . Isto explica porque as transições RE entre os estados ${}^7F_0 (A_{1g}) \rightarrow {}^7F_2 (E_g)$, ${}^7F_0 (A_{1g}) \rightarrow {}^7F_2 (T_{2g})$, ${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_3 (T_{1g})$, ${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_3 (T_{2g})$ e a transição ${}^7F_1 (T_{1g}) \rightarrow {}^7F_3 (A_{2g})$ não puderam ser observadas apesar de serem permitidas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - S. Freed and F.H. Spedding - *Nature*, 123, 525 (1929).
- 2 - J. Becquerel - *Z. Physik*, 58, 205 (1929).
- 3 - R. Brunette and Z. Ollano - *Nuovo Cimento*, 6, 345 (1929).
- 4 - H.A. Bethe - *Ann. Physik*, 3, 133 (1929).
- 5 - J.H. Van Vleck - *Rev. Mod. Phys.*, 7, 167 (1935).
J. Chem. Phys., 8, 787 (1940).
- 6 - B. Di Bartolo and R.C. Powell - "Phonons and Resonances in Solids" (J. Willey & Sons, 1976).
- 7 - C.V. Raman - *Indian J. Phys.*, 2, 387 (1928).
- 8 - A. Smekal - *Naturwiss*, 11, 873 (1923).
- 9 - H.A. Kramers and W. Heisenberg - *Z. Physik*, 31, 681 (1925).
- 10 - R. Loudon - *Adv. Phys.*, 13, 423 (1964); erratum: 14, 621 (1964).
- 11 - R.J. Elliott and R. Loudon - *Phys. Letters*, 3, 189 (1963).
- 12 - J.T. Hougen and S. Singh - *Phys. Rev. Lett.*, 10, 406 (1963).
- 13 - J.Y.H. Chau - *J. Chem. Phys.*, 44, 1708 (1966).
- 14 - J.A. Koningstein - *J. Chem. Phys.*, 46, 2811 (1967).
- 15 - J.A. Koningstein and O.S. Mortensen - "Electronic Raman Transitions", ed.: A. Anderson (NY Marcel, 1973).
- 16 - G.B. Wright and A. Mooradian - *Phys. Rev. Lett.*, 18, 608 (1967).
- 17 - A. Mooradian - "Light Scattering Spectra of Solids", ed.: G. B. Wright (Springer - Verlag, NY, 1969).
- 18 - S.S. Jha - *Comments in Solid State Phys.*, 4, 111 (1972);
5, 89 (1973).
- 19 - E. Burstein, D.L. Mills and R.F. Wallis - *Phys. Rev. B*, 4,
2429 (1971).
- 20 - J.H. Van Vleck - *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, 15, 754 (1929).
- 21 - G. Placzek - "Handbuch der Radiologie", ed.: E. Marx (Akademische Verlag., Leipzig, 1934) V 16, pt. 2.
- 22 - M. Bohn and M. Bradburn - *Proc. Roy. Soc.*, A89, 277 (1947).
- 23 - O. Theimer - *Cand. J. Phys.*, 34, 312 (1956).
- 24 - A.C. Albrecht - *J. Chem. Phys.*, 34, 1476 (1961).

- 25 - O.S. Mortensen and J.A. Koningstein - *J. Chem. Phys.*, 48,
3971 (1968).
- 26 - M. Tinkan - "Group-Theory and Quantum Mechanics" - (TATA
McGrow Hill, 1974).
- 27 - J.P. Albert, C. Jouanin and C. Gout - *Phys. Rev. B*, 16,
925 (1977).
- 28 - R.W.G. Wychoff - "Crystal Structures" - (Interscience, NY)
Vol. 2
- 29 - C. Kittel - "Introduction to Solid State Physics" - (John
Wiley & Sons, NY, 1959).
- 30 - E. Cohen and H.J. Guggenheim - *Phys Rev.*, 175, 354 (1968).
- 31 - B. Di Bartolo - "Optical Interactions in Solids" - (J. Willey
& Sons, NY, 1968).
- 32 - H. Guggenheim - *J. Appl. Phys.*, 32, 1337 (1961).
- 33 - W. Kaiser e outros - *Phys. Rev.*, 123, 766 (1961).
- 34 - D.L. Wood and W. Kaiser - *Phys. Rev.*, 126, 2079 (1962).
- 35 - P.P. Sorokin e outros - *Phys. Rev.*, 127, 503 (1962).
- 36 - F.D.S Butement - *Trans. Faraday Soc.*, 44, 617 (1948).
- 37 - D.S. McClure and Z. Kiss - *J. Chem. Phys.*, 39, 3251 (1963).
- 38 - M.H. Crozier - *Phys. Rev. Lett.*, 13, 394 (1964).
- 39 - E. Loh - *Phys. Rev.*, 175, 533 (1968).
- 40 - J.D. Axe and P. Sorokin - *Phys. Rev.*, 130, 945 (1963).
- 41 - I. Richman - *Phys. Rev.*, 133, A1364 (1964).
- 42 - D.H. Kühner e outros - *Phys. Rev. B*, 5, 4112 (1972).
- 43 - J.P. Hurrell e outros - *Phys. Rev. B*, 6, 1999 (1972).
- 44 - V.A. Bonch-Bruевич e outros - *Opt. Spec.*, 44, 296 (1978).
- 45 - M Alan and B. Di Bartolo - *J. Chem. Phys.*, 47, 3790 (1967).
- 46 - G.H. Dieke and R. Sarup - *J. Chem. Phys.*, 36, 371 (1962).
- 47 - R.H. Heist e outros - *Phys. Rev B*, 5, 4237 (1972).
- 48 - M.N. Sundberg e outros - *J. Chem. Phys.*, 60, 561 (1974).
- 49 - M.N. Sundberg e outros - *J. Chem. Phys.*, 62, 1853 (1975).

- 50 - A.D. Franklin - *J. Chem. Phys.*, 64, 1509 (1976).
- 51 - F.K. Fong - *J. Chem. Phys.*, 61, 1604 (1974).
- 52 - G.H. Dieke and H.M. Crosswhite - *Appl. Opt.*, 2, 675 (1963).
- 53 - D.S. MacClure - *Solid State Phys.*, 9, 399 (1959).
- 54 - G. Burns - *Phys. Rev.*, 128, 2121 (1962).
- 55 - A. Yanase and T. Kasuya - *Prog. Th. Phys. Supp.*, 46, 388 (1970).
- 56 - A. Yanase - *J. Phys. Soc. Jap.*, 42, 1680 (1977).
- 57 - A.R. Gee e outros - *Solid State Commun.*, 4, 43 (1965).
- 58 - N. Krishnamurthy and V. Soots - *Can. J. Phys.*, 50, 849 (1972).
50, 1350 (1972).
- 59 - D.G. Mead and G.R. Wilkinson - *J. Phys. C: Solid State Phys.*,
10, 1063 (1977).
- 60 - S. Venugopalan and A.K. Rausdas - *Phys. Rev. B*, 8, 717 (1973).
- 61 - P. Denham e outros - *Proc. Roy. Soc. London A*, 317, 55 (1970).
- 62 - M.M. Elcombe and A.W. Pryor - *J. Phys. C: Solid State Phys.*,
3, 492 (1970).
- 63 - D. Kühner and M. Wagner - *Z. Physik*, 256, 22 (1972).
- 64 - K.K. Chopra and B. Doyal - *Pramāna*, 8, 408 (1977).
- 65 - L.L. Chase e outros - *Phys. Rev. B*, 7, 3892 (1973).
- 66 - W Kaiser e outros - *Phys. Rev.*, 127, 1950 (1962).