

"FLUORESCÊNCIA DO ION Er^{3+} EM $AlCl_3$ MONOCRISTALINO"

JOSÉ TEODORO JUNIOR

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO SANJURJO

BC/910144

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Física.

DEZEMBRO DE 1990.

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida pelo aluno José Teodoro Junior e aprovada pela Comissão Julgadora.

09 de Janeiro de 1991.

Sanjurjo

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOTECA IFG
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Antonio Sanjurjo, que paciente e compreensivamente me orientou ao longo desses anos, tornando-se um amigo.

Ao Prof. Gaston E. Barberis, por permitir minhas inumeráveis invasões à sua sala para consultá-lo.

Ao Prof. Carlos Rettori, pelas sugestões e motivação deste trabalho.

Ao Prof. Fernando Paixão, pelas referências e discussões sobre Teoria Atômica.

À Maria Amélia Pires, incansável na preparação das amostras.

Aos técnicos Zairo e Maurício, que prontamente me atenderam.

Ao Charles, pela atenção dispensada aos desenhos.

Aos meus amigos do prédio-D, Gian e Antônio Hélio, admiráveis sob tantos aspectos.

Aos meus pais, que nunca estiveram distantes.

À Cláudia, pelo "produto da nossa interação".

À Giovana. Você é um brinde a tudo isso.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à UNICAMP pelo auxílio financeiro recebido para realização deste trabalho.

RESUMO

Usando espectroscopia de luminescência excitada por laser em amostras de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ monocristalinas foram determinados os desdobramentos de campo cristalino nos termos ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ e ${}^4\text{I}_{15/2}$ (estado fundamental).

As transições fluorescentes correspondentes aos níveis das configurações ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ permitiram determinar os parâmetros de campo cristalino para o hamiltoniano de spin quase-cúbico proposto. As medidas de ESR sobre as amostras à baixa temperatura confirmam a natureza do estado fundamental no multiplete ${}^4\text{I}_{15/2}$ determinado pelos espectros de luminescência.

É observada a desexcitação não radiativa da transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transferindo intensidade para a transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ por emissão de fonons ópticos.

A realização deste trabalho foi motivada pela possibilidade de introduzir moléculas de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ como impurezas nos Compostos de Grafite Intercalados (GIC's) para obter informações sobre os mecanismos de transição de fase destes compostos a partir da modificação do "splitting" de campo cristalino pelas camadas de grafite.

INDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - ETAPA EXPERIMENTAL	
1 - Preparo das Amostras	
. Obtenção do Sal $(Er_x Al_{1-x})Cl_3$	3
. Crescimento de Cristais	7
. Parâmetros de Rede e Simetria	11
2 - Montagem Experimental	12
III- TEORIA	
1 - Ion Livre	15
2 - O Ion RE^{3+} no Campo Cristalino	18
IV - RESULTADOS E ANÁLISES	
1 - Introdução Qualitativa	20
2 - Estudo da Transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	21
. Parâmetros de Campo Cristalino para ${}^4I_{15/2}$	29
3 - Estudo da Transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	31
. Efeito dos fonons ópticos	37
4 - Estudo da Transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	41
V - CONCLUSÕES	47
VI - APÊNDICES	
A - Acoplamento Intermediário para uma Configuração f^2	50
B - Parametrização de Campo Cristalino	57
C - Operadores Tensoriais Irredutíveis	63
D - Determinação do "splitting" do Campo Cristalino	65
E - Teoria de Grupos	67
. Regras de Seleção	68
VII- REFERÊNCIAS	70

I - INTRODUÇÃO

A estrutura eletrônica dos íons de Terras Raras (Rare Earth = RE) trivalentes nos sólidos é $4f^N 5s^2 5p^6$, isto é, os elétrons de valência $4f$ estão 'blindados' por duas camadas de larga extensão radial ($5s$ e $5p$) (fig.1). Estes elétrons são fracamente perturbados pela carga circunvizinha, daí a natureza quase-atômica de seus espectros de absorção e luminescência.

Esta característica expressiva de seus espectros combinada com a abundância de linhas resultantes das configurações com elétrons f é, particularmente, atrativa para àqueles que investigam propriedades de estado sólido relacionadas com o estudo das linhas de bandas de emissão e absorção.

A tentativa de utilizar os íons RE como impurezas intercalantes nos Compostos de Grafite Intercalado (GICs) serviu de inspiração para elaborar o tema deste trabalho. O estudo dos espectros de luminescência dos íons RE nas moléculas de RE- $AlCl_3$ intercaladas em grafite permitirá, através da modificação do campo cristalino, obter informações sobre os mecanismos de interação das moléculas com as camadas de grafite.

Naturalmente, torna-se necessário estudar primeiro o comportamento das impurezas de RE em $AlCl_3$. As características das RE em compostos transparentes são bem conhecidas [1], principalmente do íon Er^{3+} em vários meios cristalinos [2]. Porém, não encontramos estudos similares em RE: $AlCl_3$.

As diversas propriedades dos GICs sugerem inúmeras aplicações desses materiais em engenharia [3]. Para citar uma delas, a fabricação de Fibras de Carbono intercaladas com substâncias ditas aceitadoras como alguns brometos e cloretos tem se saído satisfatória melhorando a condutividade elétrica sem degradar as propriedades mecânicas, o que pode torná-la competitiva frente aos condutores metálicos típicos.

Este trabalho pode ser dividido em três etapas. A primeira envolve a preparação dos sais de AlCl_3 dopados com as impurezas de RE seguida do crescimento de monocristais. A etapa posterior consiste nos experimentos de espectroscopia para obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras. Finalmente, estudamos o desdobramento dos níveis de energia dos íons RE pelo campo cristalino das moléculas de AlCl_3 . A análise teórica dos dados experimentais permitem obter os parâmetros do campo cristalino, os quais ainda foram confirmados com medidas complementares de ESR (Electron Spin Resonance) [4] na determinação do estado fundamental.

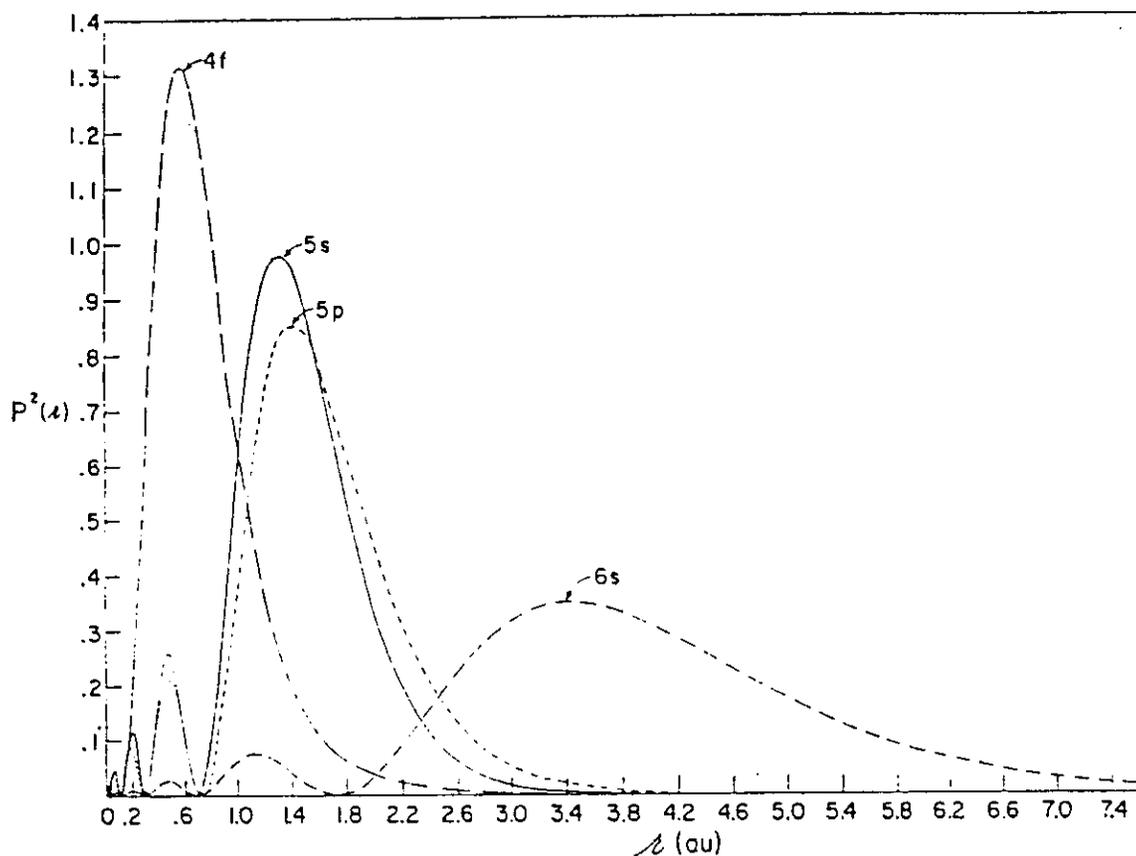


Fig. 1: Distribuição radial de carga para os elétrons 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^+ obtidas do cálculo Hartree-Fock por Freeman e Watson (1962).

1 - PREPARO DAS AMOSTRAS- OBTENÇÃO DO SAL

Os compostos de AlCl_3 e ErCl_3 são isomorfos; entretanto, eles se fundem a temperaturas bastante diferentes ($192,4^\circ\text{C}$ e $774,0^\circ\text{C}$ respectivamente). Isso é um problema que dificulta a preparação das amostras.

Nosso processo para obter sal de AlCl_3 dopado com os íons RE inicia-se com a fabricação de uma liga metálica de alumínio e a Terra Rara de interesse. Tomamos quantidades de massa dessas substâncias na seguinte proporção:

$$n_{\text{RE}} = 0,1 n_{\text{Al}} \quad \rightarrow \quad m_{\text{RE}} = 0,1 \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} M_{\text{RE}}$$

sendo m_{Al} a massa de Al medida inicialmente, a expressão acima nos dá a massa de RE (m_{RE}) que devemos acrescentar para a manipulação da liga com concentração de 10% molar. A procedência desses materiais nos assegura um grau de pureza melhor que 99,999%. Feito o cálculo do valor da massa de RE para juntar-se à massa de Al escolhida, com o auxílio de uma balança eletrônica, podemos medir m_{RE} com desvio menor que 0.01%.

Juntamos, então, essas quantidades para fundí-las. Esta fusão é realizada no interior de um forno de arco (fig.1.1) em atmosfera de argônio. Usa-se fundir uma esfera de zircônio preliminarmente para diminuir a quantidade de oxigênio na campânula. Após este procedimento, desvia-se o arco voltaico para o cadinho onde se encontram os metais que constituirão a liga. A operação de fusão da liga é repetida várias vezes para garantir sua homogeneização.

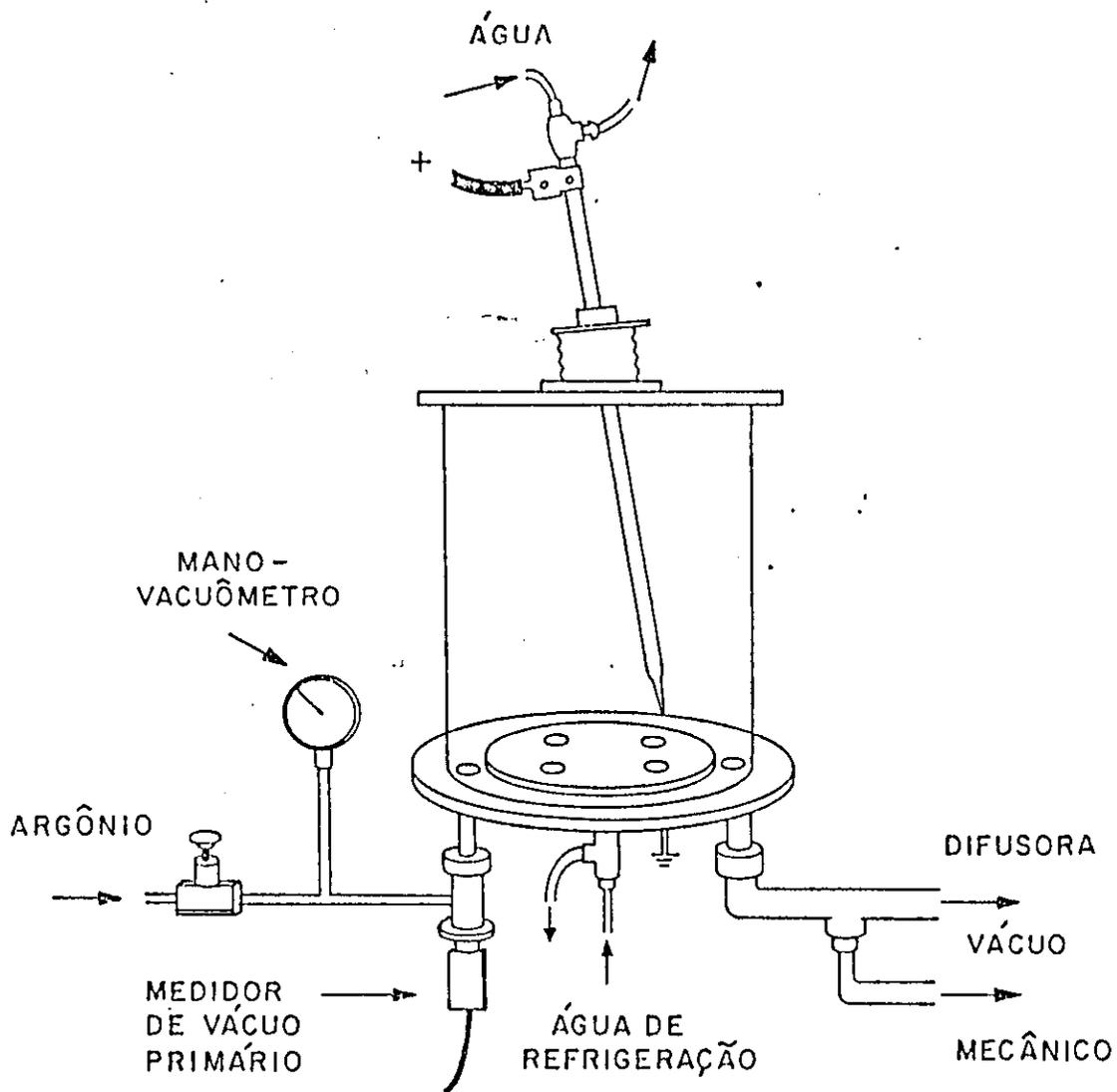


Fig.1.1: Forno de Arco utilizado para fabricação da liga de $Al_{1-x}Er_x$

Prepara-se, a partir da liga obtida, uma certa quantidade de limalha que deverá ser colocada na região indicada do recipiente de pirex mostrado na figura 1.2, o qual será, posteriormente, conectado a um reator de cloro com pressão controlada. (Veja o esquema do reator na fig. 1.3).

É importante o cuidado excessivo com a limpeza das ferramentas que usa-se para manusear a amostra, bem como certificar-se da ausência de umidade no reator e no recipiente que contem a limalha. Disso resultará a qualidade do sal obtido.



Fig.1.2: Recipiente de pirex utilizado na preparação do sal de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$

A utilização do reator principia fazendo-se vácuo de limpeza no sistema. Em seguida, aquecendo a limalha com uma chama e deixando circular o gás cloro, grande quantidade de sal policristalino irá se depositando ao longo do tubo. Os frascos contendo NaOH funcionam como reguladores de pressão, além de constituírem uma medida de segurança para evitar que o gás, altamente tóxico, seja lançado na atmosfera. Como o sal obtido é muito higroscópico, o produto da reação deve ser selado (veja os pontos de solda indicados na fig.1.2).

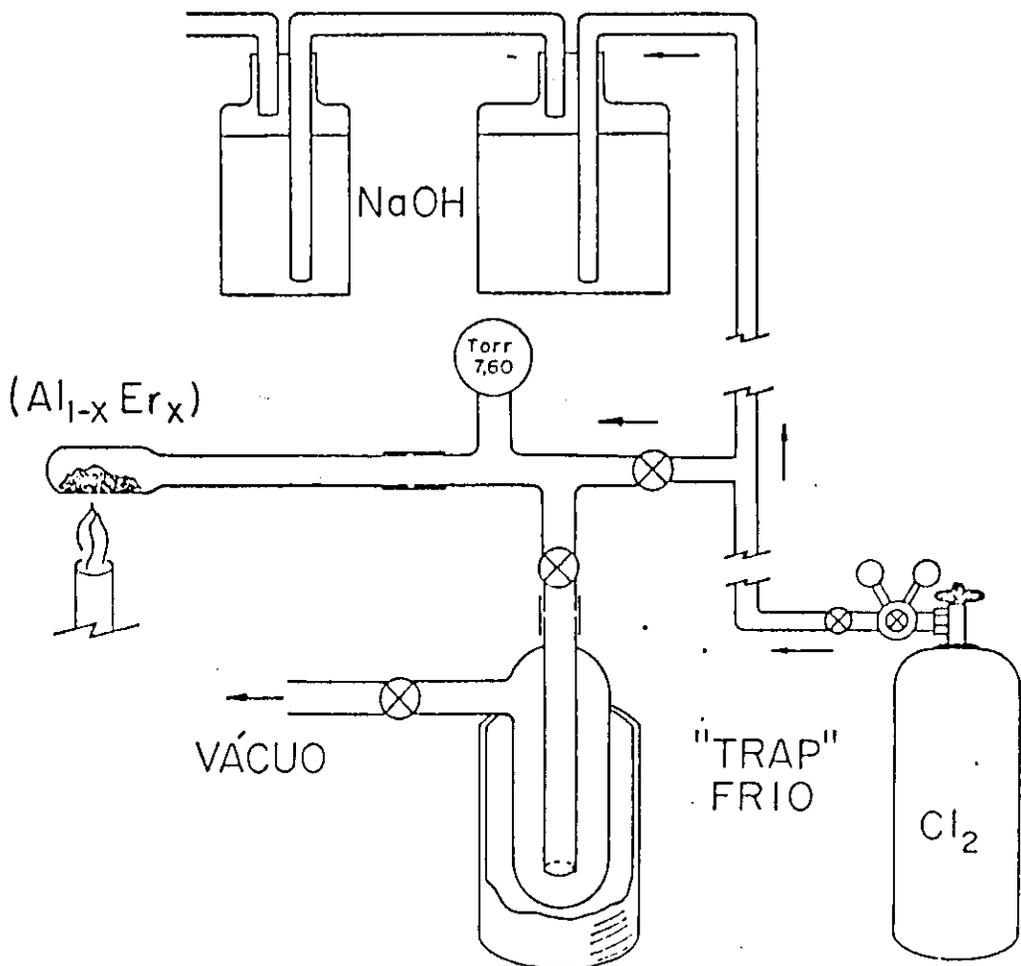


Fig.1.3: Diagrama do sistema (reator de Cl_2) para obtenção de sal

Inicialmente tentamos produzir monocristais usando a técnica de Bridgman. Para este processo utilizamos um arranjo para crescimento vertical de cristais.

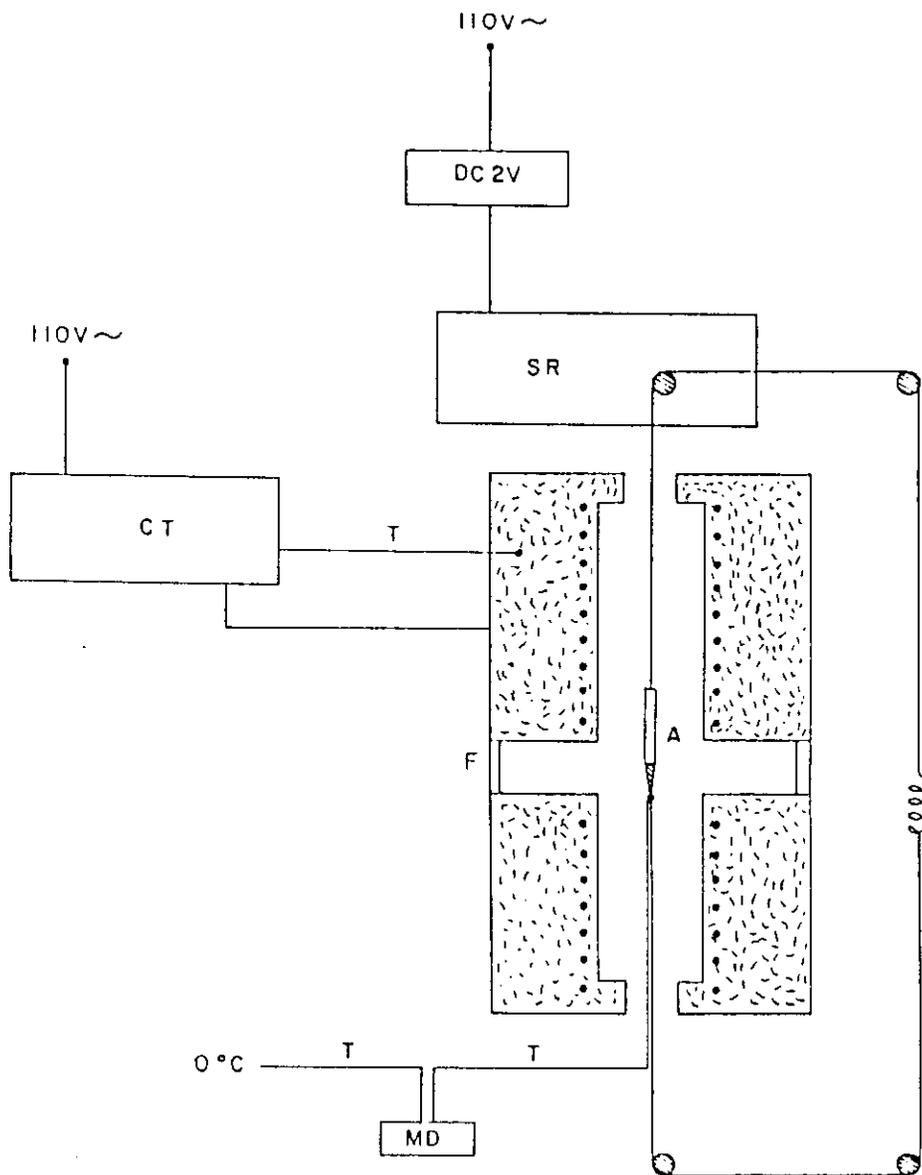


Fig.1.4: Montagem para crescimento vertical de monocristais (técnica de Bridgman)

onde:

DC: Fonte de tensão (cc)

SR: Sistema redutor de frequência angular (fig.1.5)

CT: Controlador de temperatura

MD: Milivoltímetro

F : Forno

A : Amostra

T : Termopares

Por opção, fizemos descer o cadinho ('crucible') pelo interior de um forno com perfil de temperatura previamente calibrado. A velocidade de descida do cadinho ($\approx 0,45$ cm/h) era controlada pelo sistema redutor de frequência angular (conjunto de roldanas - fig. 1.5) acoplado a um motor síncrono DC (2 V - 0,25 rpm). A amostra ficava inicialmente estacionária à ≈ 210 °C, fundia e descia submetendo-se ao gradiente de temperatura -1 °C/h.

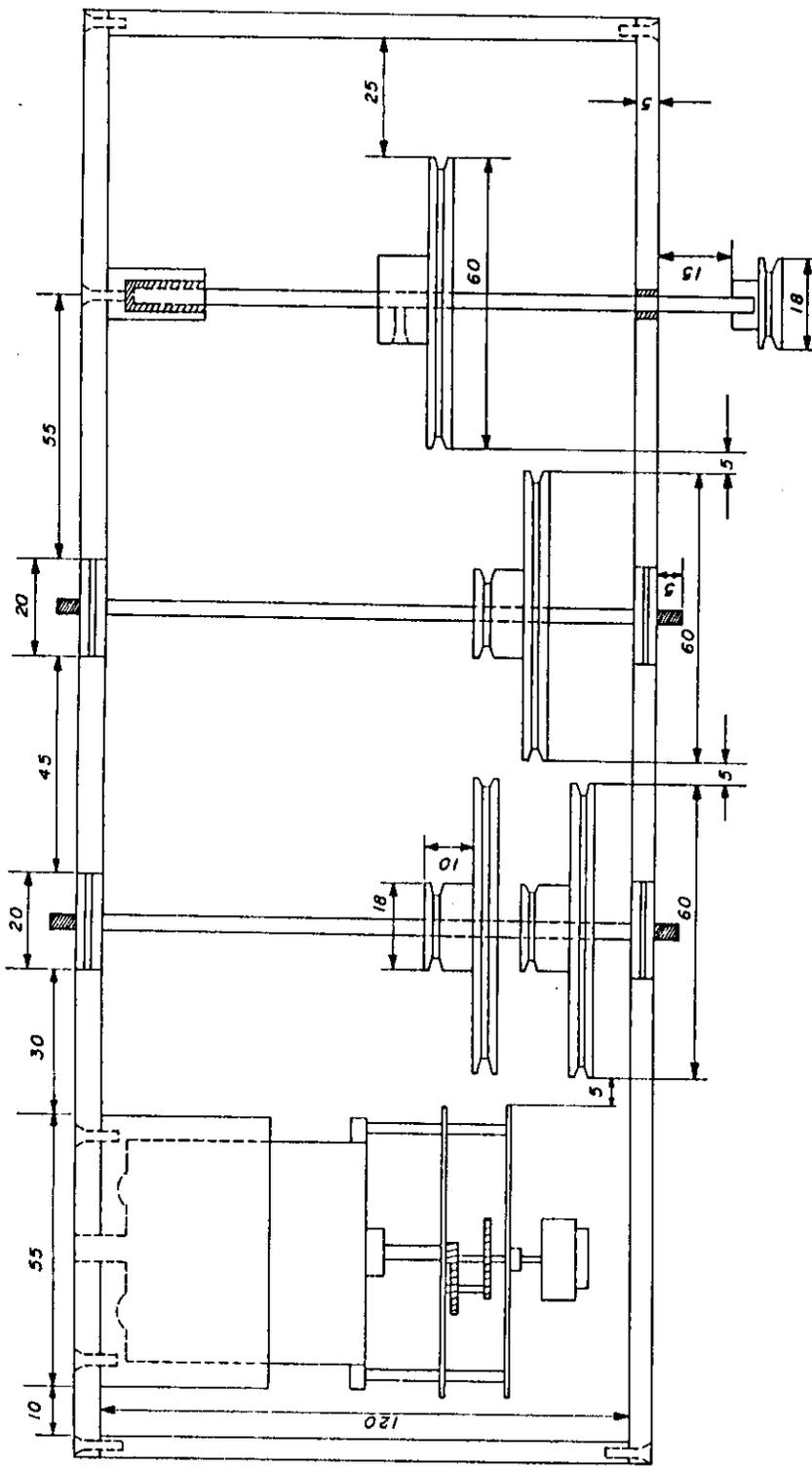


Fig.1.5: Sistema redutor de frequência angular

A qualidade desses cristais deixaram a desejar. As paredes cilíndricas do cadinho e a impossibilidade de tentarmos uma sementeira, contribuíram para que não conseguíssemos um processo de solidificação controlada. Entretanto, firmava-se a necessidade de trabalhar com cristais transparentes substituindo ao sal policristalino, pois as medidas de fotoluminescência agora já apresentavam melhor resolução.

Para nossa surpresa, obtivemos maior sucesso usando o forno horizontal de duas zonas de temperatura (outrora, montado para intercalação de grafite). Realizamos a fusão do sal com temperaturas ≈ 250 °C para em seguida desligarmos o forno e aguardar a solidificação ao longo de aproximadamente 20 horas.

A medida que o recipiente de pirex se resfria, ocorre, nas suas paredes, a formação de pequenos monocristais (≈ 1.0 mm² x 0.5 mm) transparentes e facetados hexagonalmente. Após a cristalização é feita a transferência dos cristais selecionados e a selagem da amostra em atmosfera de He. Uma conveniência para efetuar medidas de caracterização por ESR e fotoluminescência que envolvem variação de temperatura da amostra.

- PARAMETROS DE REDE E SIMETRIA

O AlCl₃ cristaliza-se em estrutura monoclinica com grupo espacial C_{2h}/m (C_{2h}³). Os parâmetros de rede são: [13]

$$a = 5.92 \text{ \AA}$$

$$b = 10.22 \text{ \AA}$$

$$c = 6.16 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108^\circ$$

onde β é o ângulo entre o plano a-b e o eixo c. Os átomos ocupam as seguintes posições:

$$\text{Al} : (4g) \quad \pm(0, u, 0); \pm(1/2, u+1/2, 0); \quad u=0.167$$

$$\text{Cl}(1): (4i) \quad \pm(u, 0, v); \pm(u+1/2, 1/2, v); \quad u=0.226$$

$$v=0.219$$

$$\begin{aligned} \text{Cl}(2): (8j) \quad & \pm(x, y, z); \pm(x, -y, z) \\ & \pm(x+1/2, y+1/2, z); \pm(x+1/2, 1/2-y, z) \\ & x=0.250; y=0.175; z=-0.219 \end{aligned}$$

Todos os sais de RECl₃, com as RE pertencendo a metade mais pesada da série dos Terras Raras se cristalizam isoestruturalmente com o AlCl₃ [14]. Isto significa que, como uma impureza, o Er substitui o Al. Os parâmetros para ErCl₃ são dados por Wyckoff [13]:

$$a = 6.80 \text{ \AA}$$

$$b = 11.79 \text{ \AA}$$

$$c = 6.39 \text{ \AA}$$

$$\beta = 110^\circ 42'$$

Como podemos notar na estrutura, a simetria pontual do Al (ou Er) no cristal é aproximadamente octaedral, com pequenas distorções que a reduz ao grupo pontual C₂.

A figura 2.1 mostra o diagrama de blocos da montagem dos equipamentos utilizados para as medidas de fluorescência das amostras $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$.

A luz incidente provém de um laser de Argônio (Spectra Physics - mod. 2016) operando nas linhas 4880 Å (20492 cm^{-1}) e 4765 Å (20986 cm^{-1}) com potência menor que 30 mW (na amostra). O feixe do laser passa através de um filtro para as linhas de plasma (tunable grating filter - mod. 200) e, em seguida, por uma íris de diâmetro $\approx 1 \text{ mm}$ para ser colimado antes de atingir a lente esférica ($f \approx 20 \text{ cm}$) que o focaliza no monocristal.

A ampola de quartzo contendo os monocristais foi montada no 'dedo frio' de um sistema de refrigeração com circuito fechado de He (Displex), onde variamos a temperatura entre 300 K e 15 K.

Para o monitoramento da temperatura da amostra, usamos um controlador de temperatura proporcional (Artronix - 5301/E) integrando o sistema de refrigeração e conectado por um termopar. Outro termopar colocado em contato direto com a amostra, tinha por finalidade fornecer sua temperatura através das leituras do milivoltímetro digital (MD-4500).

Uma objetiva (L_2) foi usada para focalizar a luz resultante da fluorescência do monocristal na fenda de entrada do espectrômetro. Para analisar a luz emitida pela amostra usou-se um espectrômetro com duplo monocromador Spex - 1401, com a abertura das fendas escolhidas para obter uma resolução mínima de $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$.

A radiação analisada pelo espectrômetro era detectada por uma fotomultiplicadora (RCA - 31034). O sinal da fotomultiplicadora, por sua vez, passa por um Amplificador-Discriminador (Ortec - 9302) e é processado por um multicanal (Multichannel-Analyzer). O sinal analógico do multicanal é, então, graficado por um registrador XY (Hewlett-Packard).

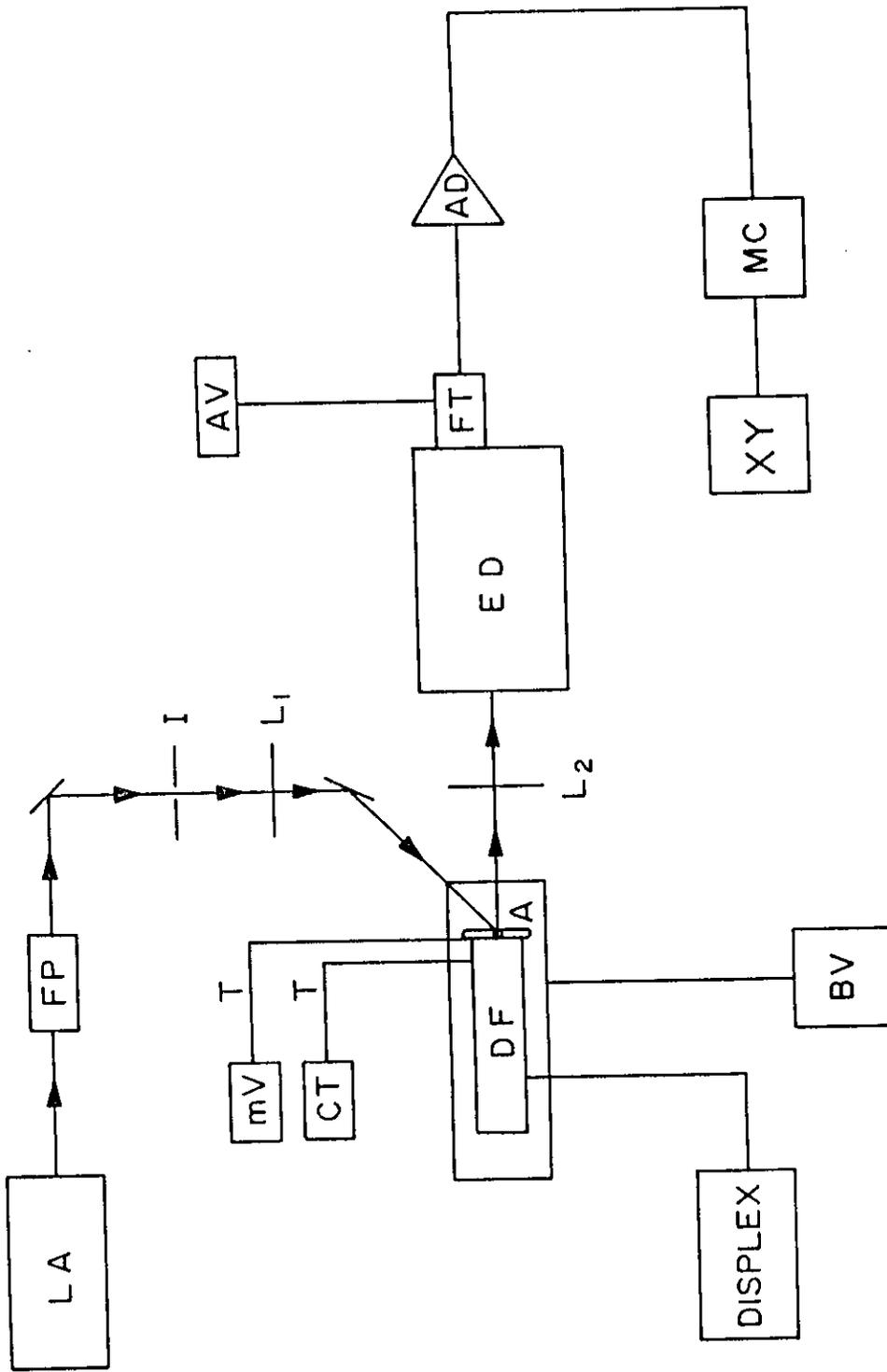


Figura 2.1: Diagrama da montagem experimental para medidas de fotoluminescência em $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$

Onde:

LA: Laser de argônio
FP: Filtro de plasmas
DF: Dedo frio
mV: Milivoltímetro
CT: Controlador de temperatura
BV: Bomba de vácuo
ED: Espectrômetro duplo
FT: Fotomultiplicadora
AV: Fonte de alta tensão
AD: Amplificador-discriminador
MC: Multicanal
XT: Registrador
L₁: Lente esférica
L₂: Lente objetiva
I : Iris
A : Amostra

1 - ION LIVRE

O meio cristalino constitui uma pequena perturbação sobre os níveis de energia atômicos, e muitas propriedades de estado sólido podem ser entendidas considerando o íon livre.

Os níveis de energia do íon livre de RE são usualmente interpretados considerando somente a interação entre os elétrons 4f; pois as outras camadas eletrônicas são esfericamente simétricas e seus efeitos sobre os termos da configuração 4f são os mesmos, em primeira ordem.

A interpretação dos dados experimentais em termos dos cálculos de mecânica quântica é separada em duas partes. Uma, consiste na resolução da parte angular da equação de Schrödinger. Se conhecemos a simetria do problema, isto pode ser feito exatamente, ainda que por procedimentos incômodos. Este passo informa sobre o número de níveis esperado para o problema, sua ordenação, bem como as regras de seleção. A outra, envolve o cálculo da parte radial da função de onda e é mais penoso fazê-lo. Para checar a consistência da interpretação, tratamos as integrais radiais como parâmetros ajustáveis e resolvemos a parte angular exatamente.

Tendo reconhecido que todas as camadas eletrônicas, exceto a 4f, são esfericamente simétricas e portanto não contribuem para as posições dos níveis de energia, podemos escrever o hamiltoniano que determina os níveis 4f como:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \langle (r_i) s_i \cdot l_i$$

(eq. 1.1)

onde:

N é o número de elétrons 4f

Z^*e = carga blindada do núcleo devido às demais camadas eletrônicas completas

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad \text{é a função de acoplamento spin-órbita}$$

$U(r_i)$ é o potencial, no qual o elétron i está se movendo.

O primeiro termo do hamiltoniano (1.1) representa a energia cinética dos elétrons 4f e o segundo, a interação coulombiana com o núcleo. Ambos serão desprezados. Pois são esfericamente simétricos e não removem quaisquer das degenerescências dentro da configuração 4f. Os outros dois termos, a interação coulombiana mútua dos elétrons 4f (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}) são responsáveis pela estrutura fina de níveis dos elétrons 4f. Como H_C e H_{SO} são da mesma magnitude, devemos tratá-los numa situação chamada acoplamento intermediário.

Para calcular os níveis de energia nesse caso devemos calcular os elementos de matriz para o hamiltoniano:

$$H_I = H_C + H_{SO} \quad (1.2)$$

em uma base e então diagonalizar a matriz para a configuração específica 4f que nos interessa. É comum utilizar a base de autofunções de Russell-Saunders. O hamiltoniano H_I é diagonal em J e, portanto, a matriz pode ser repartida em submatrizes para estados de mesmo J e ainda degenerados em M_J como uma combinação de estados com diferentes L e S com o mesmo J .

O apêndice A exemplifica o formalismo de tratamento do acoplamento intermediário para uma configuração f^2 .

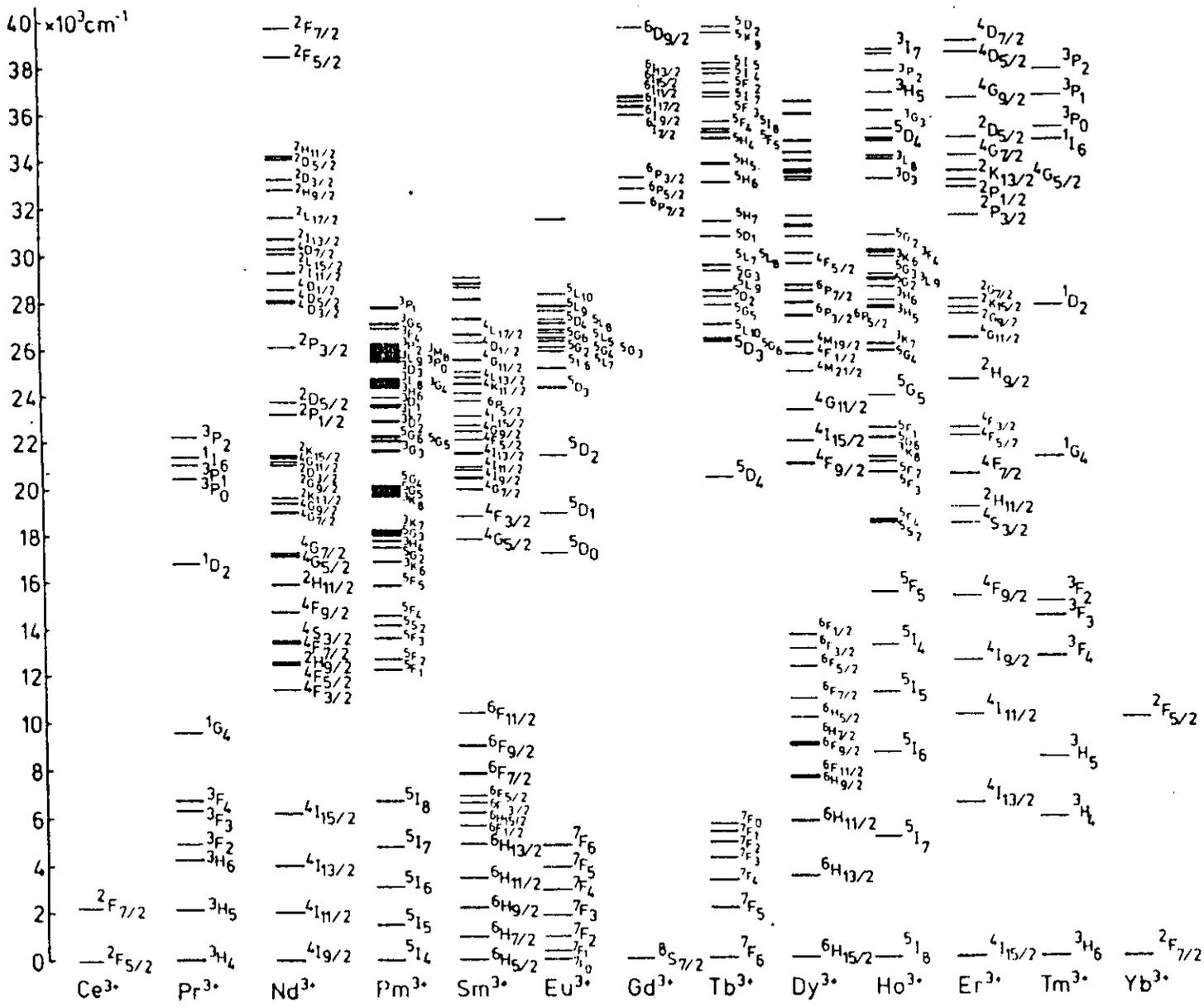


Fig.1.1: Níveis de energia para os íons RE³⁺

2 - O ION RE³⁺ NO CAMPO CRISTALINO

Quando colocamos o íon de RE num cristal, a simetria esférica é destruída e cada nível se desdobra so a influência do campo elétrico produzido pelo meio hospedeiro - campo cristalino - (Crystal Field = CF).

Geralmente, o meio onde colocamos o íon RE, possui uma simetria bem definida (menor que a esférica!) e a degenerescência $2J+1$ é removida dependendo da simetria pontual do hospedeiro. Os experimentos mostram que a separação dos níveis produzida pela presença do CF é menor que a energia de separação dos termos. Isto significa que podemos entender o "splitting" do CF aplicando um potencial produzido pelo cristal sobre as funções $4f$ do íon livre.

$$H = H_I + H_{CF} \quad (2.1)$$

- HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO¹

Para um cristal com densidade de carga $\rho(R)$ e os elétrons $4f$ nas posições r_i , temos:

$$\begin{aligned} V &= - \sum_i \int \frac{e_i \rho(R)}{|R - r_i|} d\tau \\ &= - \sum_{k,i} e_i \int \rho(R) P_k(\cos(R, r_i)) \frac{r <^k}{r >^{k+1}} d\tau \\ &= - \sum_{k,q,i} e_i \int \rho(R) \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{k-q}(\vartheta, \varphi) \frac{r <^k}{r >^{k+1}} d\tau \\ &= - \sum_{k,q,i} e_i \int (-1)^q \rho(R) C_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i) C_{k-q}(\vartheta, \varphi) \frac{r <^k}{r >^{k+1}} d\tau \\ &\equiv \sum_{k,q,i} B_{kq} C_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i) \end{aligned} \quad (2.2)$$

¹Veja o apêndice-B sobre parametrização de campo cristalino.

onde os parâmetros de campo cristalino B_{kq} 's são definidos como:

$$B_{kq} = -e \int (-1)^q \rho(R) C_{k-q}(\theta, \varphi) \frac{r^k}{r^{k+1}} d\tau \quad (2.3)$$

1 - INTRODUÇÃO QUALITATIVA

No caso do $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$, os dados cristalográficos dizem que o íon está localizado em um sítio de simetria aproximadamente hexagonal [13]. Vamos tentar compreender o comportamento do termo ${}^4S_{9/2}$ (fig. 1) de maneira qualitativa.

Para isso levamos em conta a interação coulombiana dos elétrons 4f. A interação de campo cristalino é o resultado da interação dos elétrons 4f com todas as cargas do cristal; excetuando-se fatores triviais, ela é dada por $1/r$ (r é o vetor radial entre os elétrons 4f e as cargas do cristal). Esta função é dada, a menos da parte radial, pelo produto de dois harmônicos esféricos Y_{nm} , um contendo as coordenadas dos elétrons 4f e o outro, da carga do cristal. Este último deve ser integrado sobre todo o cristal, como consequência, ele dá a dimensão do potencial cristalino no sítio do íon RE. Notaremos ainda a ocorrência somente de n pares por estarmos tratando de energia (grandeza real).

O desenvolvimento de $1/r$ em harmônicos esféricos para a parte cristalina do produto que resultará a energia de interação tem contribuições Y_{20} , Y_{40} , ... Estamos interessados na interação do termo com $J = 3/2$ (${}^4S_{9/2}$) com este potencial. A distribuição de de cargas do termo $J=3/2$ contém somente harmônicos esféricos Y_{20} e $Y_{2,\pm 2}$, onde somente o primeiro tem interesse porque, devido a simetria do cristal, somente ele vê o campo cristalino. Portanto, temos para a energia de interação do termo $J=3/2$ com o campo cristalino

$$H_{CF} (J=3/2) = K_{20} \cdot Y_{20}(\text{cristal}) Y_{20}(4f) \quad (1.1)$$

onde K_{20} é um pré-fator que absorve todas as constantes. Notamos que $Y_{20}(4f) \rightarrow (3M_J^2 - J(J+1))$, onde M_J é o número quântico direcional de J ,

$$H_{CF} = \bar{K}_{20} Y_{20}(\text{cristal}) (3M_J^2 - J(J+1))$$

(1.2)

onde \bar{K}_{20} agora contém a integral radial sobre a função de onda 4f. Observamos que se $Y_{20}(\text{cristal}) \neq 0$, o termo do íon livre ${}^4S_{3/2}$ (Γ_8 , veja o apêndice D) é desdobrado em dois níveis, caracterizados por $M_J = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$, respectivamente. Assim, a degenerescência do termo de íon livre é removida parcialmente pelo campo cristalino. Observamos que em sistemas com um número ímpar de elétrons 4f a degenerescência nunca é completamente removida, mas permanece com respeito a $\pm M_J$; isto é chamado degenerescência Kramer.

A equação (1.2) indica que para íons com um número par de elétrons 4f, os quais produzem estados com J inteiro, nem todos os estados devem ser duplamente degenerados porque pelo menos o estado com $M_J=0$ deve ser um singlete.

2 - ESTUDO DA TRANSIÇÃO: ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Como o termo ${}^4S_{3/2}$ (Γ_8) se desdobra em apenas dois níveis a investigação experimental da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ foi tomada para determinar o "splitting" do multipletto fundamental ${}^4I_{15/2}$ ($\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$), o qual se desdobra em oito níveis devido às interações de campo cristalino. Não há restrições, via regras de seleção (apêndice-E), para as transições dipolares elétricas entre os níveis dos dois termos envolvidos (na aproximação cúbica do campo cristalino), logo deveríamos observar as dezesseis transições possíveis.

As figuras 2.1 (a e b) mostram grupos de transições fluorescentes entre as configurações ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em AlCl_3 à temperatura de 15 K.

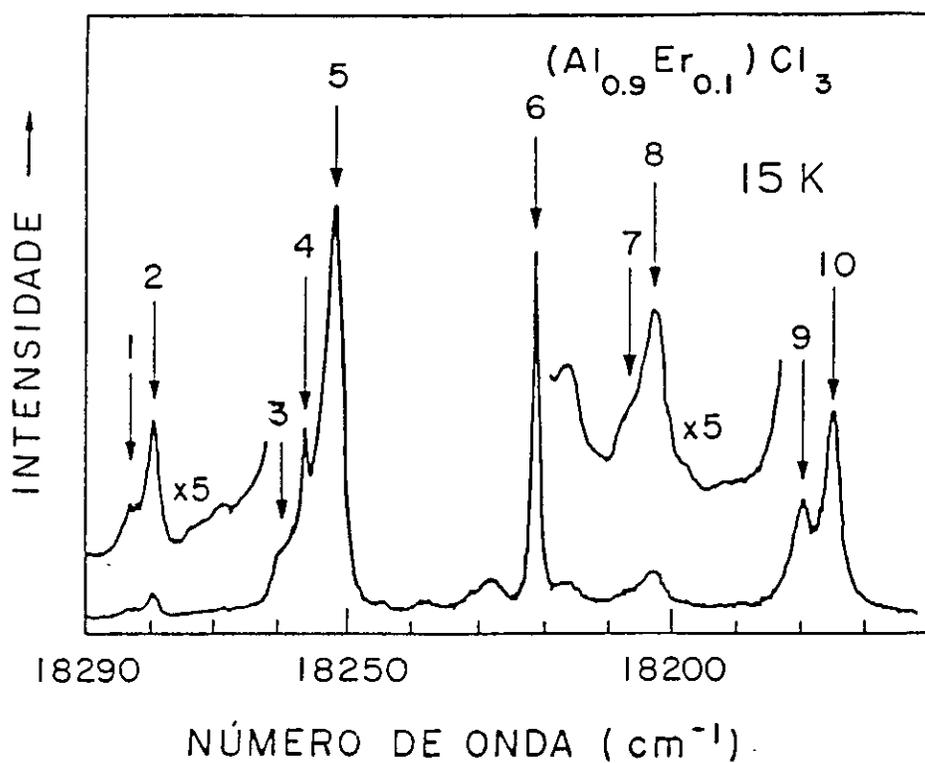


Fig. 2.1a

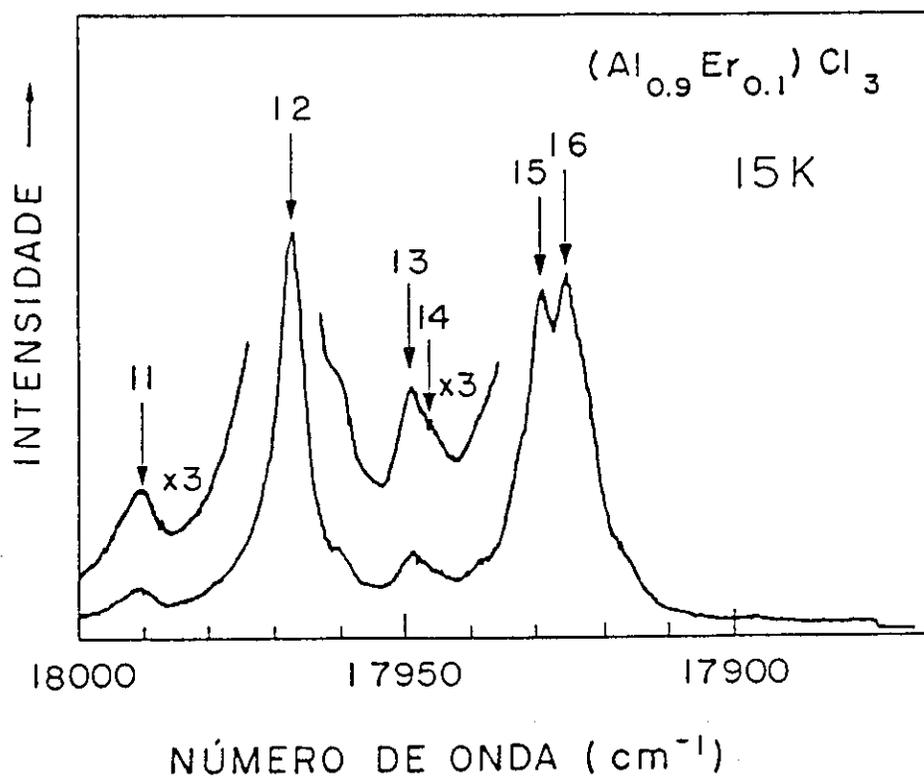


Fig. 2.1b

Fig. 2.1(a e b): Espectros de fluorescência de Er³⁺:AlCl₃ relativo às transições ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} a 15 K

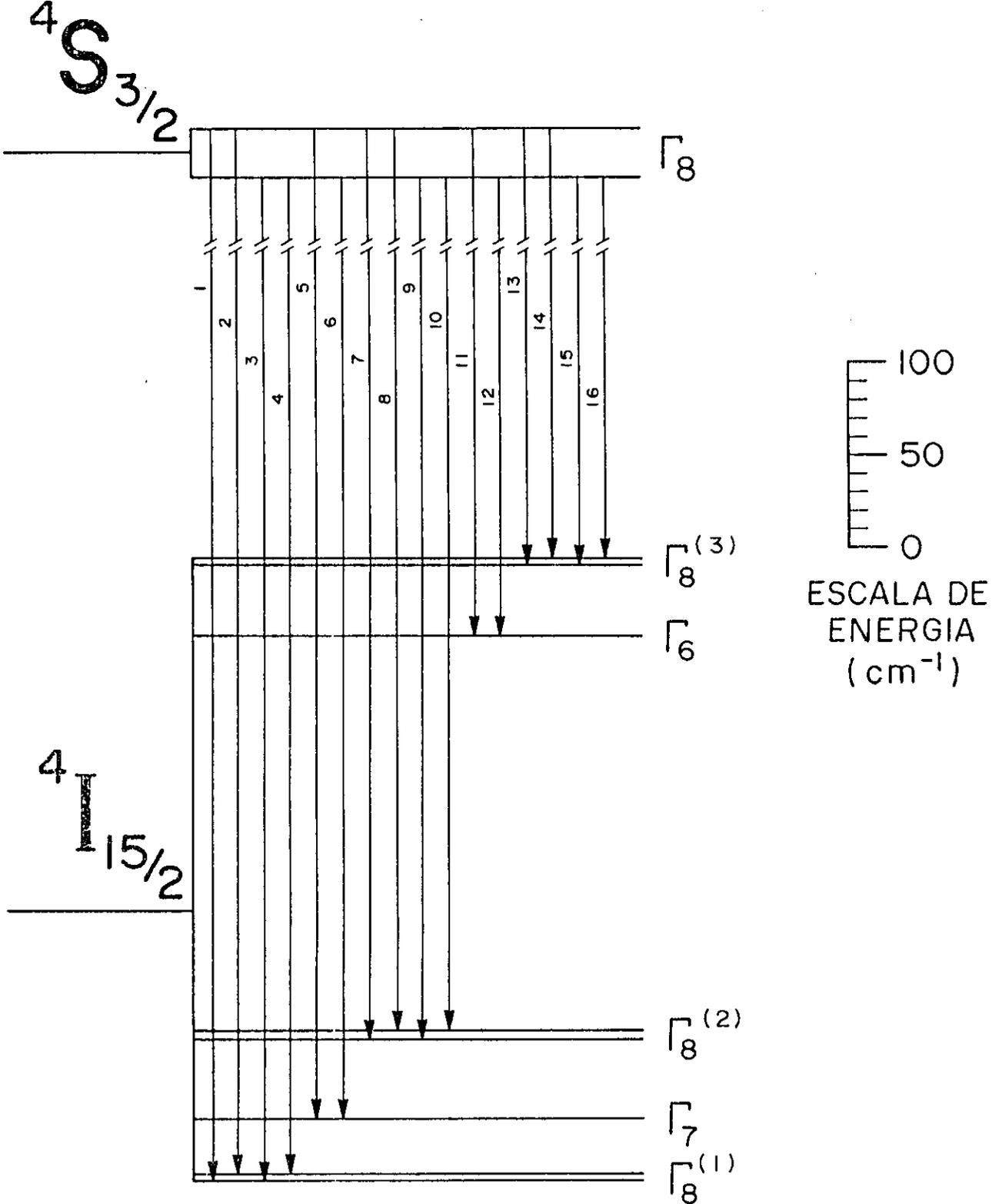


Fig.2.2: Diagrama de níveis para as transições entre $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ obtido a partir dos espectros de fluorescência de $Er^{3+}:AlCl_3$

As transições enumeradas nas figuras 2.1 e 2.2 correspondem as energias listadas na tabela 2.1, abaixo:

Transição	Energia (cm ⁻¹)	⁴ S _{3/2}	→	⁴ I _{15/2}
1	18283	2	→	1
2	18279	2	→	2
3	18259	1	→	1
4	18256	1	→	2
5	18251	2	→	3
6	18221	1	→	3
7	18208	2	→	4
8	18203	2	→	5
9	18179	1	→	4
10	18175	1	→	5
11	17991	2	→	6
12	17967	1	→	6
13	17949	2	→	7
14	17946	2	→	8
15	17929	1	→	7
16	17925	1	→	8

Os experimentos de ESR sobre as amostras mediram uma linha de ressonância correspondente ao primeiro dubleto Kramer excitado do nível Γ_8 desdobrado pelo campo cristalino. A ressonância correspondente ao dubleto Kramer fundamental não é observada, sugerindo um valor muito grande de g e/ou uma largura de linha anisotrópica para este dubleto [4].

Os valores de g para o primeiro dubleto Kramer excitado calculado a partir dos parâmetros de campo cristalino obtidos resultam $g_{\parallel}=8.77$ e $g_{\perp}=1.22$. O valor de g_{\parallel} concorda com o resultado experimental ($g=8.9\pm 0.2$).

Para confirmação do estado fundamental do multipletto ${}^4S_{3/2}$ foi feito um ajuste por mínimos quadráticos da curva com os dados experimentais dos espectros da intensidade ESR da amostra em função da temperatura. O melhor ajuste forneceu uma energia $E_1 = 6.8\pm 0.8$ K para o desdobramento do nível Γ_8 . Este resultado concorda muito bem com os valores obtidos do espectro de fluorescência para a energia ($\approx 4\text{cm}^{-1}$) do primeiro dubleto Kramer excitado [4].

Os resultados apresentados no trabalho de Lea, Leask e Wolf [15] sobre desdobramentos de campo cristalino para simetria cúbica foram úteis na determinação do ordenamento das representações irredutíveis para o multipletto ${}^4I_{15/2}$.

Para as transições dos termos ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ observamos dois grupos de linhas separados por um "gap" de energia em torno de 210 cm^{-1} , correspondente ao "gap" do multipletto ${}^4I_{15/2}$, característico dessa esta estrutura cristalina e também presente no hospedeiro isomorfo YCl_3 [14] (ver fig.2.3).

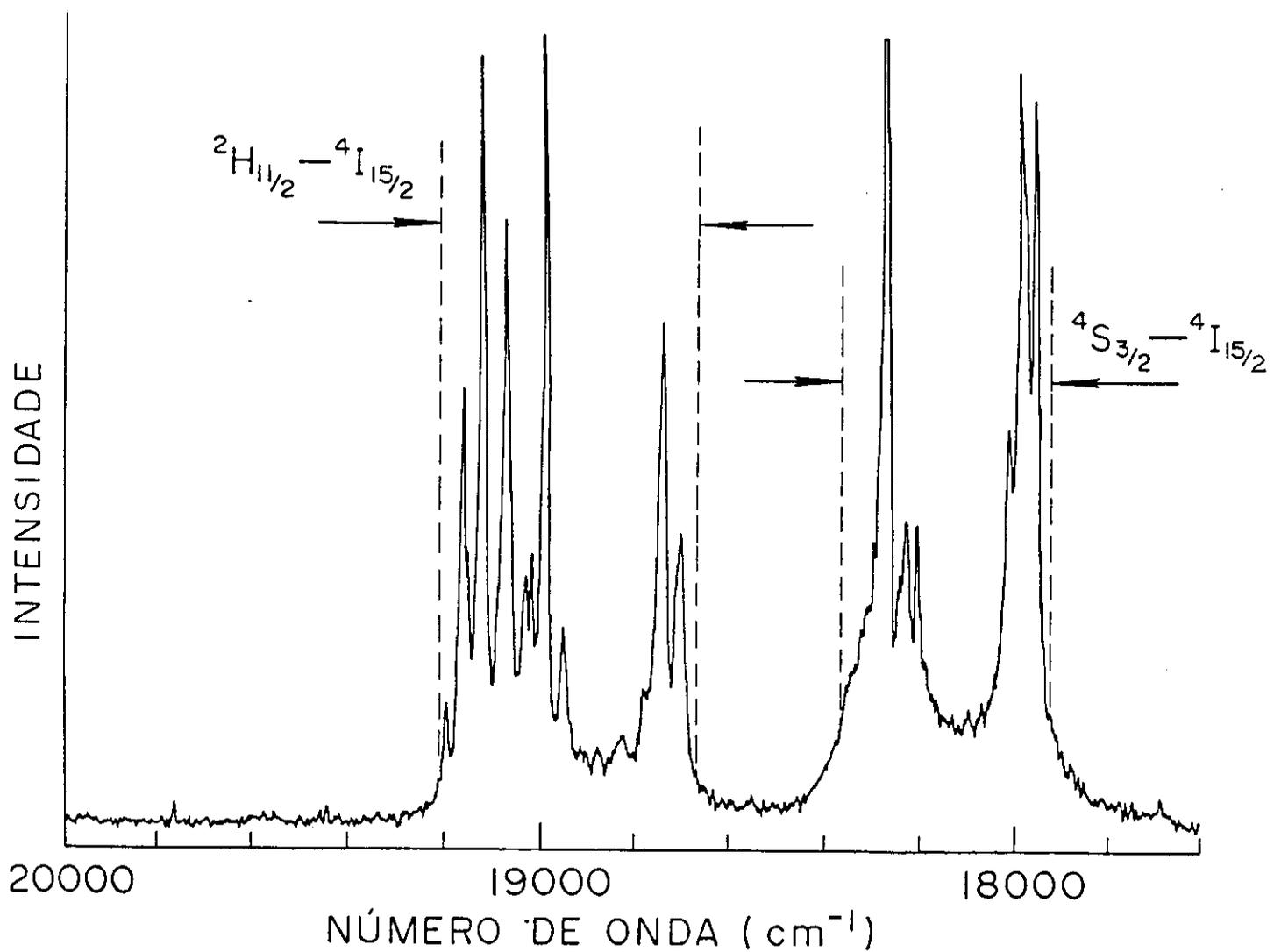


Fig.2.3: Transições para as configurações ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à temperatura ambiente

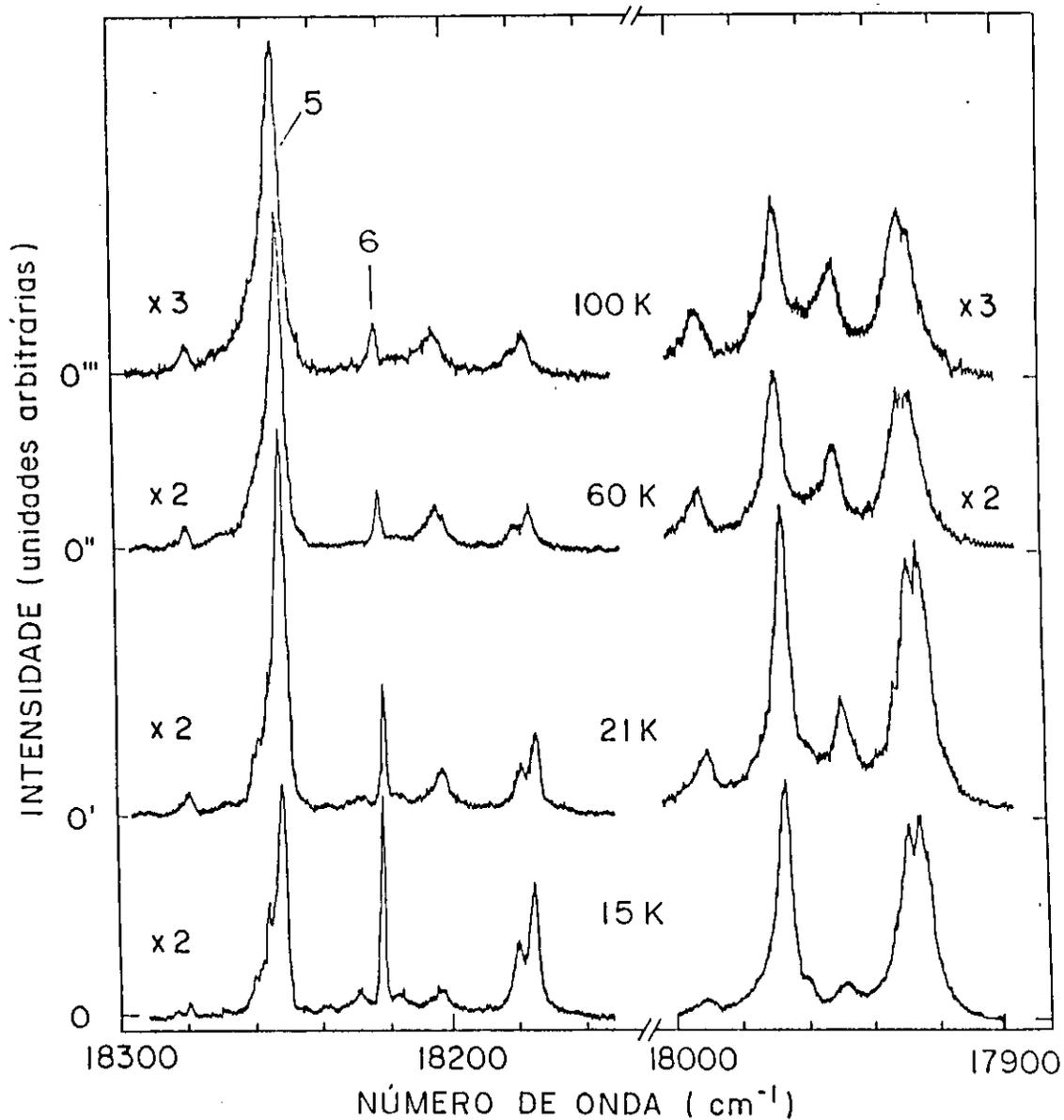


Fig.2.4: Variação da intensidade relativa para as transições entre as configurações ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da temperatura.

As transições de campo cristalino foram identificadas com o auxílio de dados publicados para o Er^{3+} em diferentes compostos cristalinos [2] e, também, seguindo a dependência com a temperatura das suas intensidades relativas (veja fig.2.4).

Com o auxílio da figura 2.4, conseguimos determinar a procedência de um dado par de transições vindas do termo ${}^4S_{3/2}$ para um mesmo nível do multiplete fundamental ${}^4I_{15/2}$. Para entender a análise desses dados tomemos, por exemplo, o par formado pelas transições:

$$\text{n}^{\circ}.5 = \left[{}^4S_{3/2}, 2 \rightarrow {}^4I_{15/2}, 3 \right]$$

$$\text{n}^{\circ}.6 = \left[{}^4S_{3/2}, 1 \rightarrow {}^4I_{15/2}, 3 \right]$$

A medida que aumentamos a temperatura (15K \rightarrow 60K) a intensidade da transição n.º.6 relativa à transição n.º.5 diminui.

A variação com a temperatura da intensidade relativa das linhas seguirá a variação relativa da ocupação estatística média dos níveis por transições não radiativas com emissão ou absorção de fonons; isto é,

$$\frac{I_5}{I_6}(T) \propto \frac{n(\omega)}{n(\omega)+1} = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (2.1)$$

onde $n(\omega)$ é o número de ocupação de Bose para um fonon de frequência ω :

$$n(\omega) = \left[e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right]^{-1} \quad (2.2)$$

Como o "splitting" do termo ${}^4S_{3/2}$ é de aproximadamente 30 cm^{-1} (isto é $\approx 43 \text{ K}$)², e supondo nesta estimativa que o "oscillator strenght" das transições não muda com a temperatura, temos

$$z_1 \text{ cm}^{-1} = 1.439 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\frac{I_5/I_6 (60K)}{I_5/I_6 (15K)} \approx \frac{e^{-43/60}}{e^{-43/15}} \approx 8 \quad (2.3)$$

Este cálculo aproximado concorda com a comparação relativa das intensidades das transições n.º.5 e n.º.6 a 15K e 60K (ver fig. 2.4). Um raciocínio análogo pode ser feito para os pares de transições (n.º.11, n.º.12) e (n.º.14, n.º.16).

- PARAMETROS DE CAMPO CRISTALINO

Para obter os parâmetros do campo cristalino do Er^{3+} em $AlCl_3$, assumimos um hamiltoniano de spin [4] operando sobre a configuração $^4I_{15/2}$, incorporando uma distorção trigonal ao campo cristalino cúbico. O hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = B_2 \left[O_2^1 + O_2^1(s) + O_2^2(s) \right] + B_4 \left[O_4^0 + 5 O_4^4 \right] + B_6 \left[O_6^0 + 21 O_6^4 \right]$$

(2.4)

O primeiro termo do lado direito hamiltoniano (2.4) representa a distorção trigonal. De modo usual, O_n^m e $O_n^m(s)$ são operadores de Stevens que se transformam como harmônicos tesserais C_N^M e S_N^M tabelados por Prather [6]. As expressões para os operadores do termo de distorção trigonal ficam:

$$\begin{aligned} O_2^1 &= 2^{1/2} \left[J_{-}(2J_z-1) + (2J_z+1) \right] \\ O_2^1(s) &= i(2)^{1/2} \left[J_{-}(2J_z-1) - (2J_z+1) \right] \\ O_2^2(s) &= i(2)^{1/2} \left[J_z^2 - J_z^+ \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Os dois termos restantes do hamiltoniano (2.4) representam o campo cristalino cúbico e as expressões para seus operadores, bem como, os elementos de matriz são apresentados por Hutchings [12].

Diagonalizando a matriz 16x16 correspondente ao estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ e usando um programa de mínimos quadráticos para regressão não-linear, pode-se obter, a partir do melhor ajuste com os dados experimentais os parâmetros de campo cristalino (B_n), [4]. Os valores obtidos (em cm^{-1}) são:

$$B_2/hc = (1.04 \pm 0.05) \times 10^{-1}$$

$$B_4/hc = (9.11 \pm 0.09) \times 10^{-3}$$

$$B_6/hc = (2.24 \pm 0.07) \times 10^{-5}$$

Comparando estes parâmetros com os valores encontrados para $\text{Er}^{3+}:\text{YCl}_3$ [14] com aproximação cúbica para a simetria do campo cristalino:

$$B_4/hc = 7.77 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_6/hc = 2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

na comparação dos parâmetros com $n=4$, notamos que a aproximação quase-hexagonal possui um valor $\simeq 10$ vezes maior. Este termo juntamente com a distorção trigonal são responsáveis pelo desdobramento dos níveis Γ_8 e conseqüente aumento da magnitude do splitting de campo cristalino.

3 - ESTUDO DA TRANSIÇÃO: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

O termo de íon livre ${}^2H_{11/2}$, devido a interação de campo cristalino, se desdobra em seis níveis:

$${}^2H_{11/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8 \quad (\text{ver apêndice-E})$$

onde cada Γ_8 se desdobra em dois níveis duplamente degenerados, por causa da distorção trigonal que acrescentamos a simetria cúbica (seção anterior).

As figuras 3.1(a e b) mostram as transições fluorescentes entre as configurações ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em $AlCl_3$ à temperatura ambiente. Com estes dados experimentais e o termo ${}^4I_{15/2}$ com seu desdobramento completamente estudado, juntamente com os dados publicados para o Er^{3+} em materiais isomorfos, foi possível determinar o splitting de campo cristalino para a configuração ${}^2H_{11/2}$ indicado na fig. 3.2. As energias correspondentes às transições enumeradas nas figuras 3.1 e 3.2 encontram-se listadas na tabela 3.1.

O reconhecimento das transições orientaram-se tentando identificar os picos mais largos como transições superpostas entre os quadrupletos Γ_8 (p.e., n.º. 6, 12, 16 e 17). Já os picos mais resolvidos (mais estreitos) foram reconhecidos como transições envolvendo dubletos Γ_6 e Γ_7 permitidas por regras de seleção e induzidas por interação dipolar elétrica por se apresentarem mais intensas (p.e., n.º. 2, 3, 6, 10). A ordenação das representações irredutíveis foi determinada atribuindo os menores splittings aos desdobramentos dos Γ_8 's e posteriormente verificando a possível combinação de Γ_6 e Γ_7 dada pelos gráficos do trabalho de Lea, Leask e Wolf [15]. Este ordenamento é confirmado pelas regras de seleção que limitam as transições permitidas para os níveis Γ_6 e Γ_7 .

Nem todas as combinações entre os níveis das configurações ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ foram observadas nos espectros experimentais. Podemos avaliar isto qualitativamente tomando um aspecto determinante da intensidade de uma particular transição entre dois níveis de campo cristalino. São as regras de seleção impostas pela simetria do cristal; elas podem ser obtidas pela aplicação de teoria de grupos, conforme mostra o apêndice-E.

Embora as regras de seleção tenham sido obtidas para a simetria cúbica, particularmente, nesta transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ elas se justificam. A magnitude dos splittings dos termos envolvidos nessa análise e a maneira discreta da distorção trigonal atuar desdobrando o quadrupletos Γ_6 em dois níveis separados por apenas alguns cm^{-1} , permite-nos utilizar essas regras com certa segurança, uma vez que isto não seria suficiente para perturbar os estados Γ_6 e Γ_7 , mais distantes energeticamente, induzindo transições dipolares elétricas e magnéticas proibidas pelas regras de seleção encontradas com a aproximação de simetria cúbica para o campo cristalino.

Ainda restam as transições permitidas que não aparecem no espectro de fluorescência por estarem superpostas com outras transições de energia muito próximas. Isto é uma consequência dos pequenos valores encontrados para os desdobramentos dos níveis Γ_6 nos dois termos envolvidos. Foram identificadas 17 transições das 48 (6x8) possíveis a priori entre os termos ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2}$. Por regras de seleção, ficam eliminadas as transições entre os níveis Γ_6 e Γ_7 . Segundo a notação utilizada na tab.3.1, não aparecem as transições:



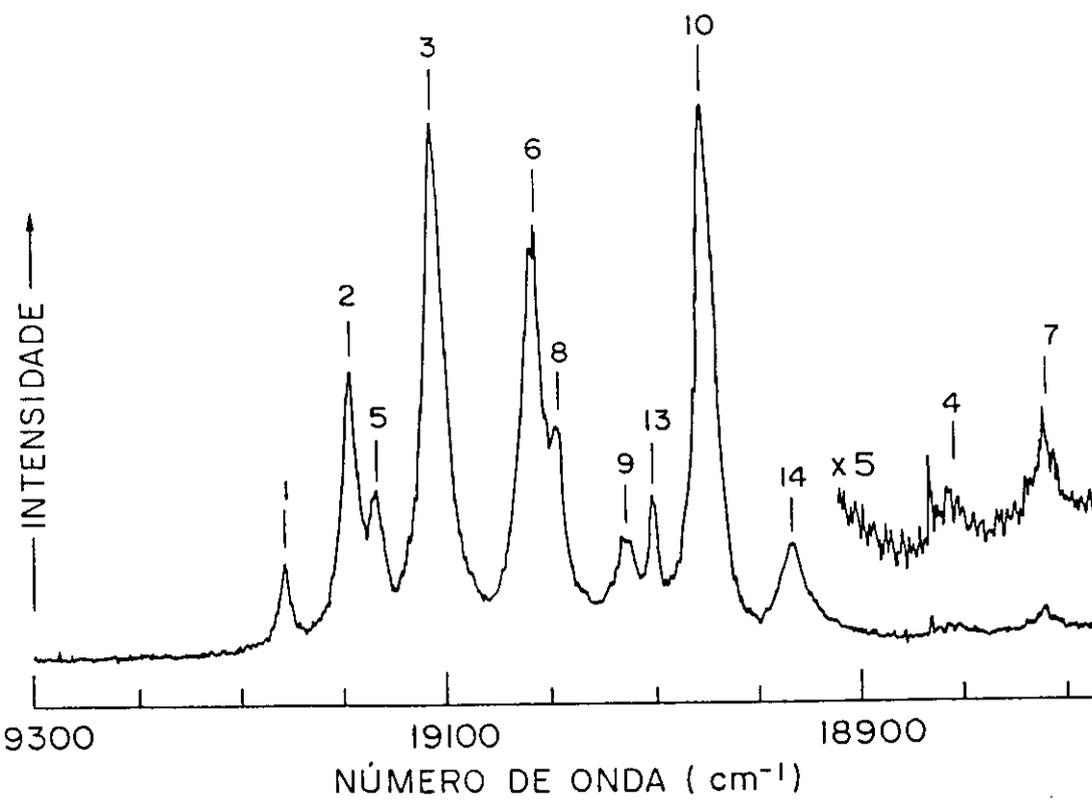


Fig. 3.1a

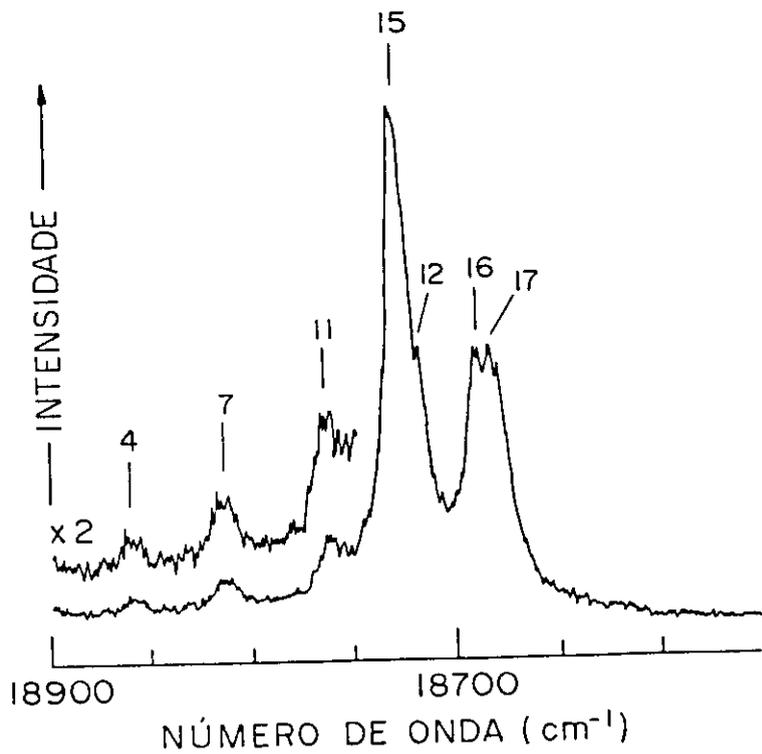


Fig. 3.1b

Fig. 3.1: Transições fluorescentes entre ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ à temperatura ambiente.

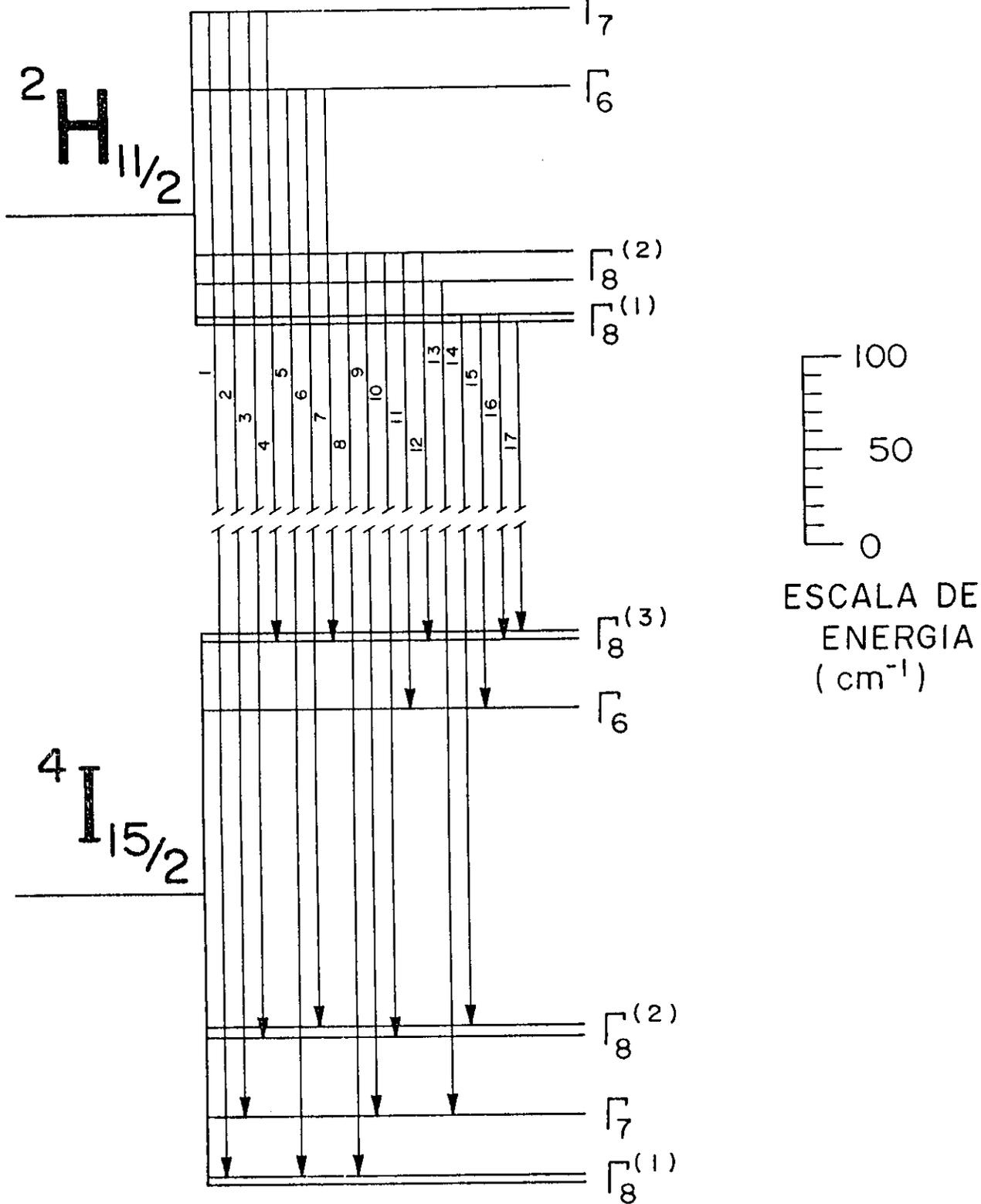


Fig. 3.2: Diagrama de níveis para as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ conforme os dados espectrais da fig. 3.1

Transição	Energia (cm ⁻¹)	² H _{11/2}	→	⁴ I _{15/2}
1	19183	6	→	2
2	19151	6	→	3
3	19109	6	→	4
4	18857	6	→	7
5	19139	5	→	2
6	19062	5	→	5
7	18814	5	→	7
8	19052	4	→	2
9	19019	4	→	3
10	18978	4	→	4
11	18765	4	→	6
12	18725	4	→	7
13	19004	3	→	3
14	18938	2	→	5
15	18729	2	→	6
16	18692	2	→	7
17	18686	1	→	8

Tab. 3.1: Valores de energia para as transições enumeradas nas figs. 3.1 e 3.2

Os dados experimentais sobre os espectros de RE em sólidos cristalinos mostram que a radiação é predominantemente de natureza dipolar elétrica, embora em alguns casos, devido a perturbação do campo cristalino, a radiação induzida por interação dipolar magnética seja observada. As regras de seleção obtidas no apêndice-E, dizem que as transições induzidas por dipolos elétricos (TDE) e/ou dipolos magnéticos (TDM) entre os níveis Γ_6 e Γ_7 (vice-versa) estão proibidas. Isto concorda com os resultados apresentados no diagrama da fig. 3.2, onde as transições entre os níveis Γ_6 e Γ_7 não são observadas ou não podem ser distinguidas de bandas laterais de fonons ou linhas satélites induzidas por impurezas.

A despopulação de um estado excitado de um ion RE pode ocorrer por dois processos: por transição direta para um estado de menor energia, onde a energia é emitida como radiação (luz); e transições não radiativas por fonons da rede cristalina. Como este segundo processo normalmente envolve energias maiores que 1000 cm^{-1} , fonons de alta energia (fonons ópticos) são necessários. O tempo de vida de um estado é então determinado pela probabilidade dos processos radiativos e não radiativos :

$$1/\tau = w^R + w^{NR} \quad (3.1)$$

O tempo de vida não radiativo é trabalhoso de ser obtido; entretanto, uma simples relação pode ser apresentada para analisarmos aspectos qualitativos dessa questão. Seja w_{n0} a taxa de emissão espontânea para n fonons a $T=0K$, a dependência com a temperatura da probabilidade de transição para a emissão espontânea de n fonons é [18]:

$$w_n^{NR}(T) = w_n^{NR}(0) \left[1 - e^{-h\omega/kT} \right]^{-n} \quad (3.2)$$

onde $h\omega$ é a energia do fonon sob consideração.

Conforme mostra a fig. 2.3 (seção anterior) o gap de energia entre os multipletos ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ é da ordem $\approx 630 \text{ cm}^{-1}$ e no espectro Raman para $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ (fig. 3.4) aparece um fonon com energia de 633 cm^{-1} , sugerindo que com o abaixamento de temperatura o termo ${}^2H_{11/2}$ passa a ter desexcitação por fonons ópticos para o multiplete imediatamente abaixo ${}^4S_{3/2}$ diminuindo a intensidade das transições radiativas ao estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ (ver fig. 3.3).

A figura 3.3 mostra uma diminuição da intensidade do espectro como um todo. Podemos estimar a diminuição de intensidade fazendo um balanço relativo entre a probabilidade de transição não radiativa com emissão de um fonon óptico do nível mais baixo da configuração ${}^2H_{11/2}$ ao nível mais alto da configuração ${}^4S_{9/2}$ (gap ≈ 907 K), e o processo inverso com a absorção de um fonon do mesmo nível ${}^4S_{9/2}$ ao mesmo nível ${}^2H_{11/2}$. O resultado é equivalente ao feito na seção anterior para a intensidade relativa das linhas 5 e 6 da transição ${}^4S_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Obtemos, então:

$$\frac{I(269K)}{I(188K)} \approx \frac{e^{-907/269}}{e^{-907/188}} \approx 4 \quad (3.3)$$

O fator 4 de diminuição da intensidade do espectro entre 269 e 188 K concorda qualitativamente com o resultado experimental.

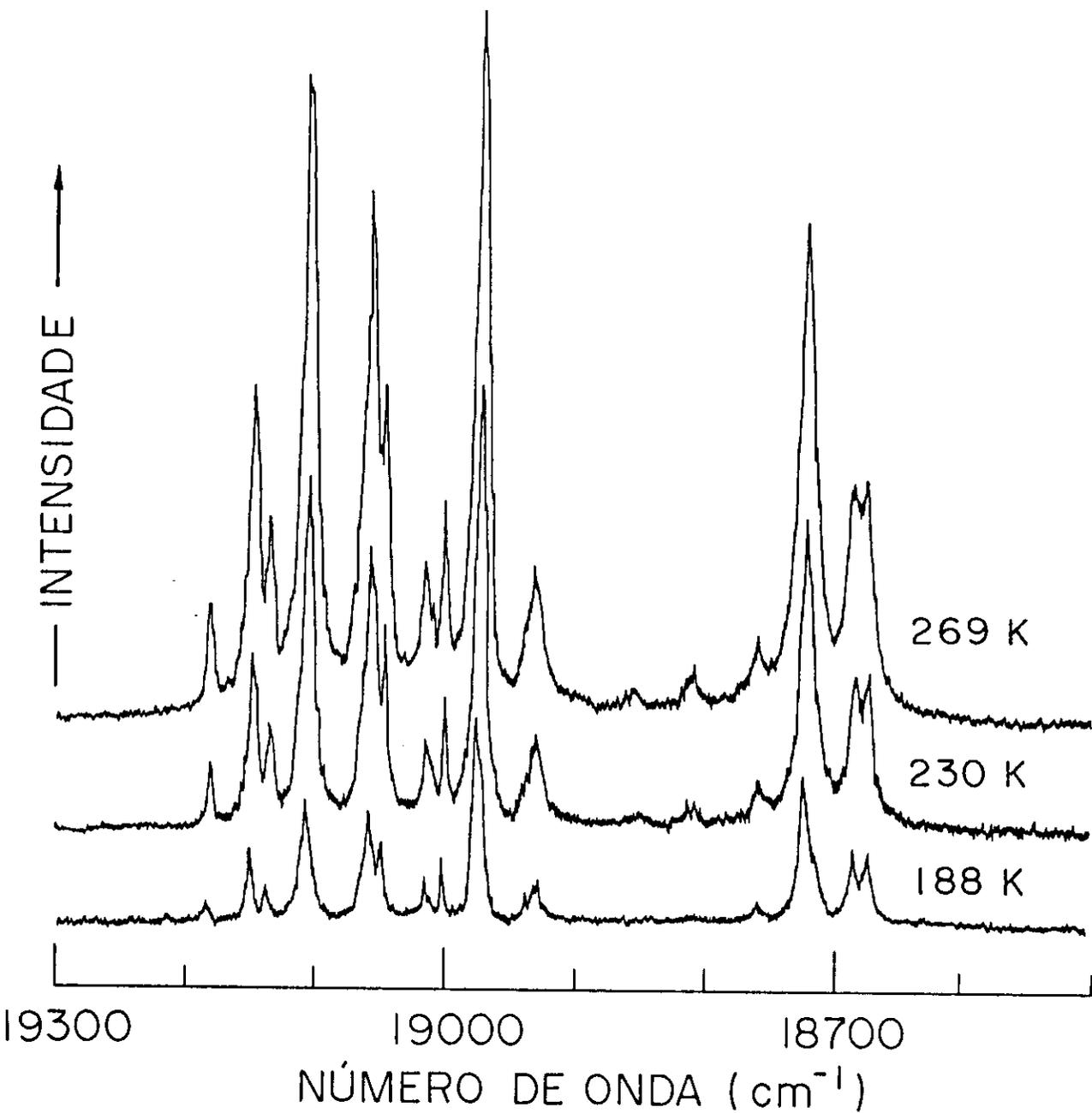


Fig. 3.3: Dependência com a temperatura das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$

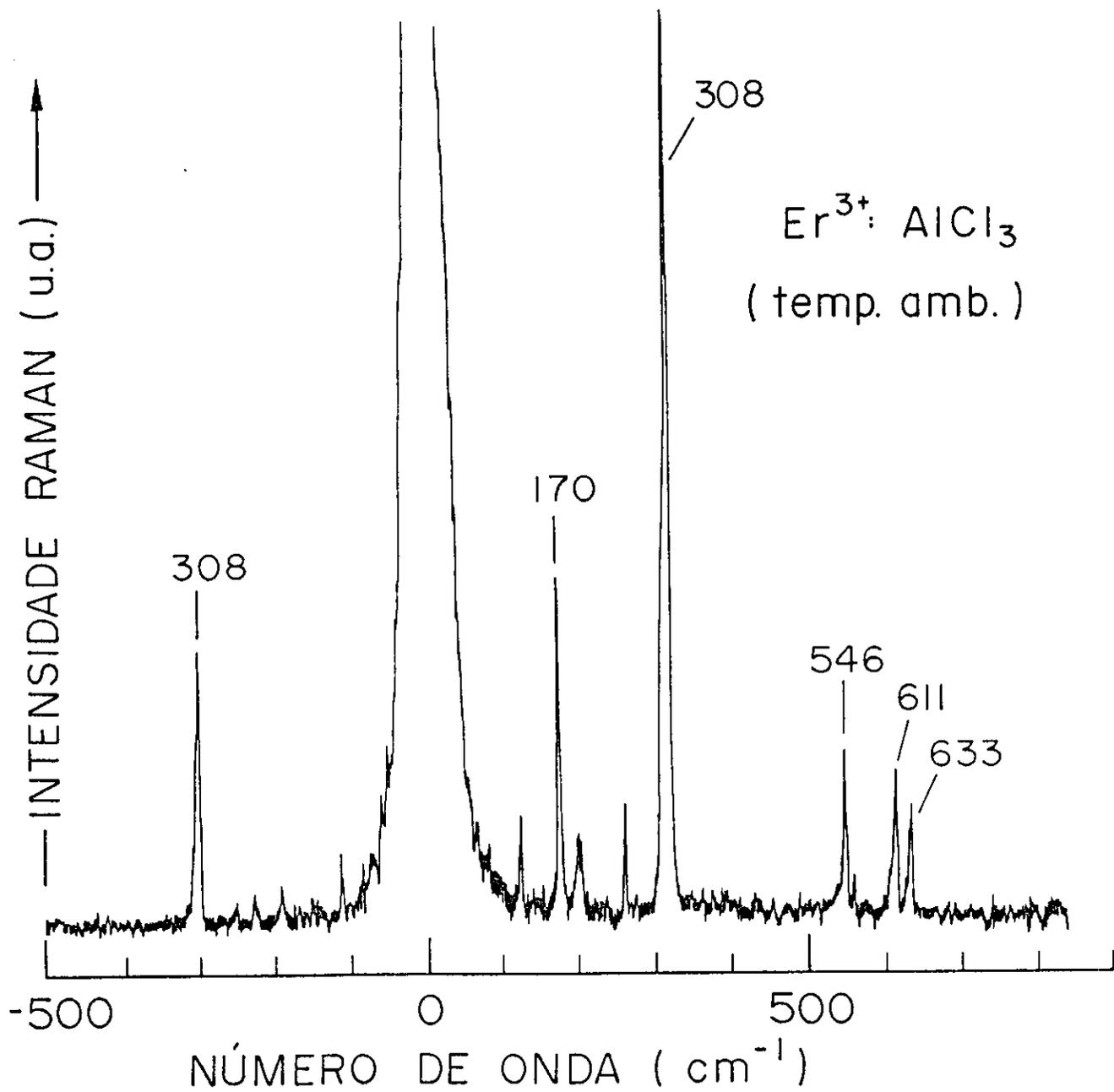


Fig. 3.4: Espectro Raman de Er³⁺:AlCl₃

4 - ESTUDO DA TRANSIÇÃO: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Com a mesma estratégia usada para o estudo da transição anterior valendo-se do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ já determinado passamos a analisar os espectros das fig. 4.1 (a, b e c) para as transições entre os termos ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ a temperaturas entre 15 e 32 K.

O termo ${}^4F_{9/2}$ apresenta um desdobramento de magnitude inferior ao termo ${}^2H_{11/2}$ (ver fig.4.2). Desta forma, não podemos crer seguramente que as regras de seleção obtidas para a simetria cúbica de campo cristalino (apêndice-E) continuem a valer integralmente. Mesmo se tratando de um pequeno termo de distorção trigonal, como neste caso, ele poderia perturbar o estado Γ_6 (fig.4.2) e induzir transições, anteriormente proibidas, para o nível Γ_7 do multipletto fundamental, ainda que com menor intensidade. Isto justifica o aparecimento da transição n.º.2, como resultado da perturbação do termo trigonal sobre o estado Γ_6 .

A combinação do desdobramento dos níveis Γ_8 ($\approx 4 \text{ cm}^{-1}$) com a pequena magnitude do splitting do termo ${}^4F_{9/2}$ não permite a observação de todas as transições possíveis a priori nos espectros de luminescência obtidos. Temos o alargamento de algumas linhas devido à superposição de transições com valores de energia muito próximos, como por exemplo, n.º. 17, 18, 19, 25 e 26.

Do total de 40 (5x8) transições possíveis entre as configurações ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, já que não esperamos observar aqui as regras de seleção obtidas no apêndice-E, temos identificadas 26 transições. As demais restantes não aparecem resolvidas suficientemente por causa dos pequenos desdobramentos dos níveis Γ_8 e o "gap" de energia entre os níveis $\Gamma_8^{(1)}$ e $\Gamma_8^{(2)}$ do termo ${}^4F_{9/2}$, o qual apresenta a magnitude de outros "gaps" encontrados no estado fundamental, como para os casos $\Gamma_8^{(1)}$ e Γ_7 ; Γ_6 e $\Gamma_8^{(3)}$, fazendo aumentar a probabilidade de obtermos transições com linhas superpostas.

Com o abaixamento da temperatura conseguimos uma melhor resolução de algumas transições conforme mostra a figura 4.1c, diminuindo o efeito dos fonons acústicos.

A fig. 4.1c apresenta as linhas espectrais mais resolvidas à temperatura de 15 K. A implicação da temperatura na largura de linha para o Er^{3+} (ion Kramer) é proporcional a T^{\ominus} [17] e ocorre devido aos efeitos dos fonons acústicos, cujo tempo de vida para essas transições é da ordem $\approx 10^{-10}$ segundos. A fig. 4.1d evidencia o alargamento de linha e o pequeno deslocamento na posição das energias por causa dos efeitos dos fonons acústicos.

As transições enumeradas nas figs. 4.1 (a, b e c) que determinaram a construção do diagrama de níveis da fig. 4.2 correspondem às energias listadas na tab. 4.1.

É interessante ressaltar, neste ponto, um comentário sobre a concentração real de Er^{3+} em nossas amostras. Tem sido mostrado em diferentes hospedeiros que, para concentrações de Er^{3+} superiores a 1% molar, obtém-se a emissão "vermelha" (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) mais intensa que a "verde" (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) devido a processos de relaxação entre pares de íons Er^{3+} [18]. Nós encontramos a emissão "verde" mais intensa que a "vermelha", revelando que a concentração real de Er^{3+} em nossas amostras é bem menor que a nominal na liga.

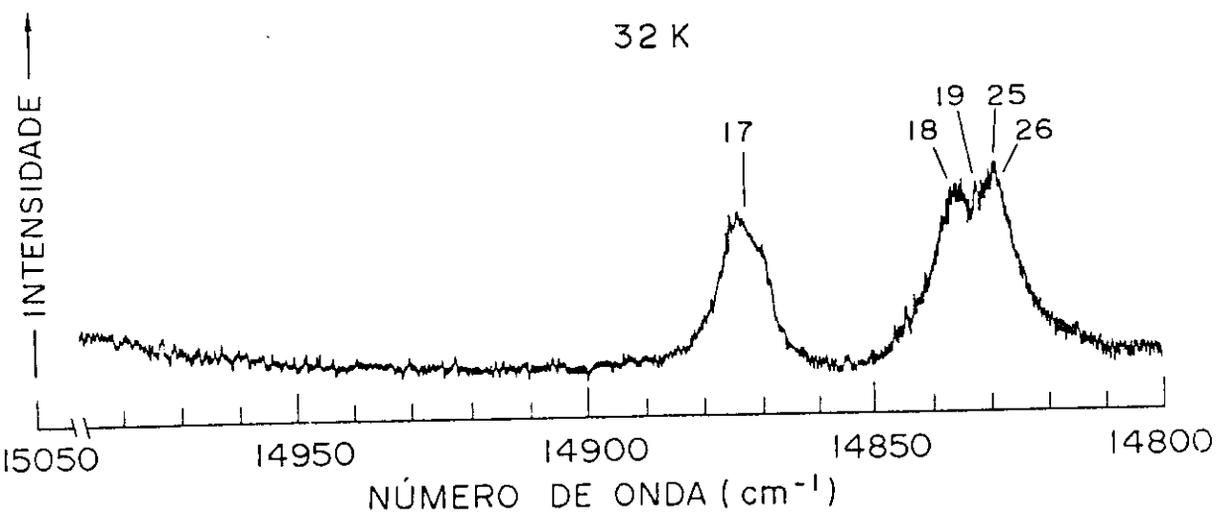
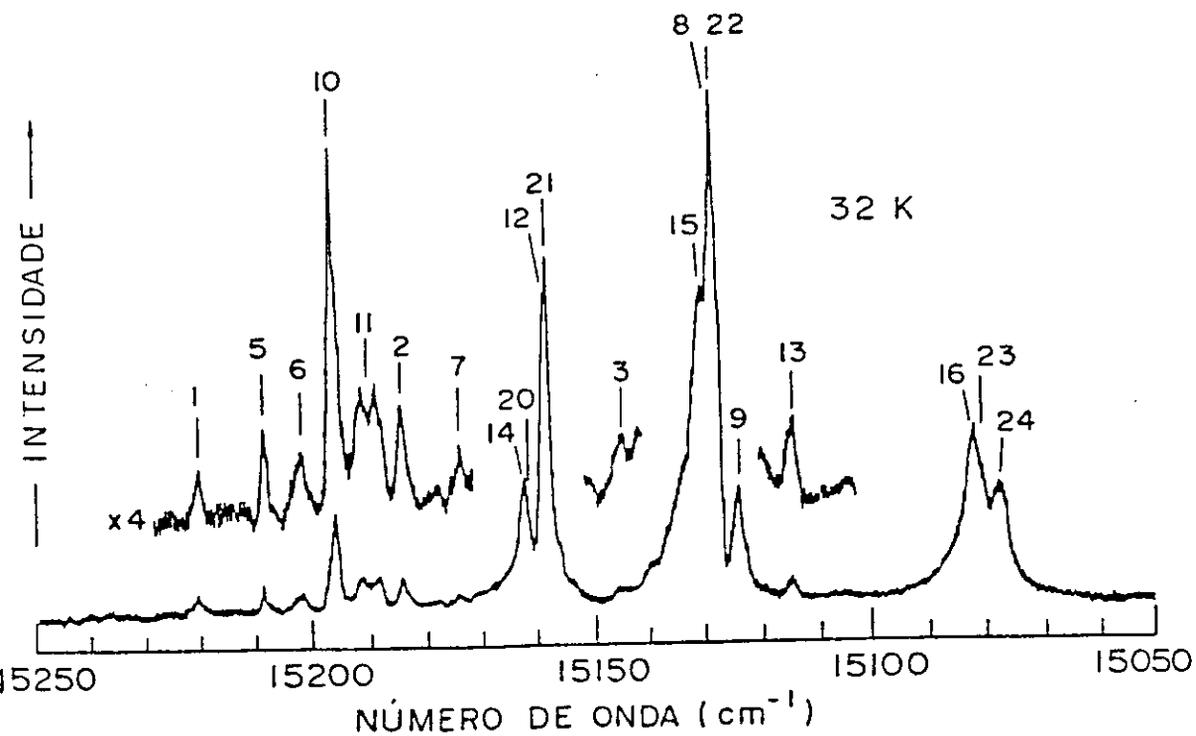


Fig. 4.1: Espectros de fluorescência para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ à temperatura de 32 K

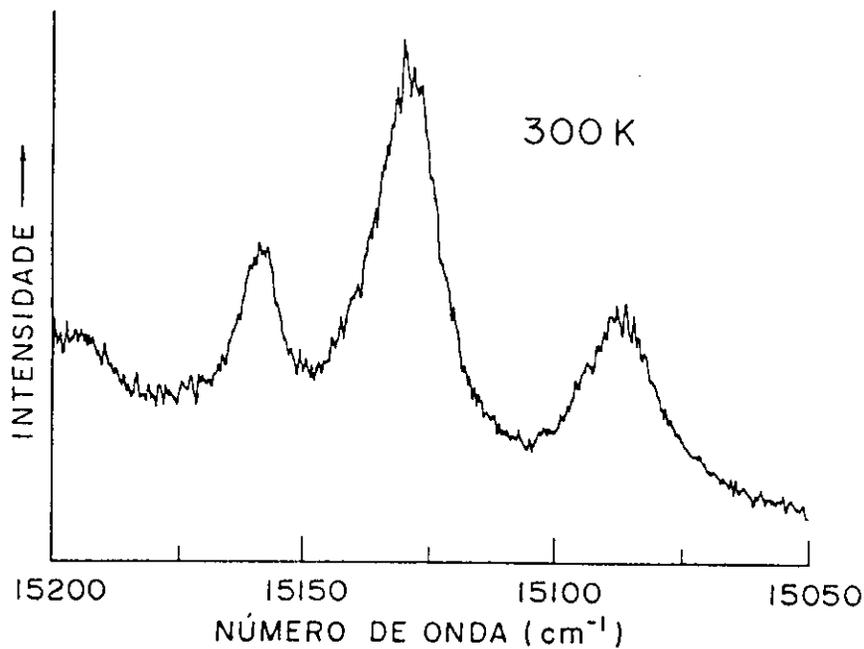
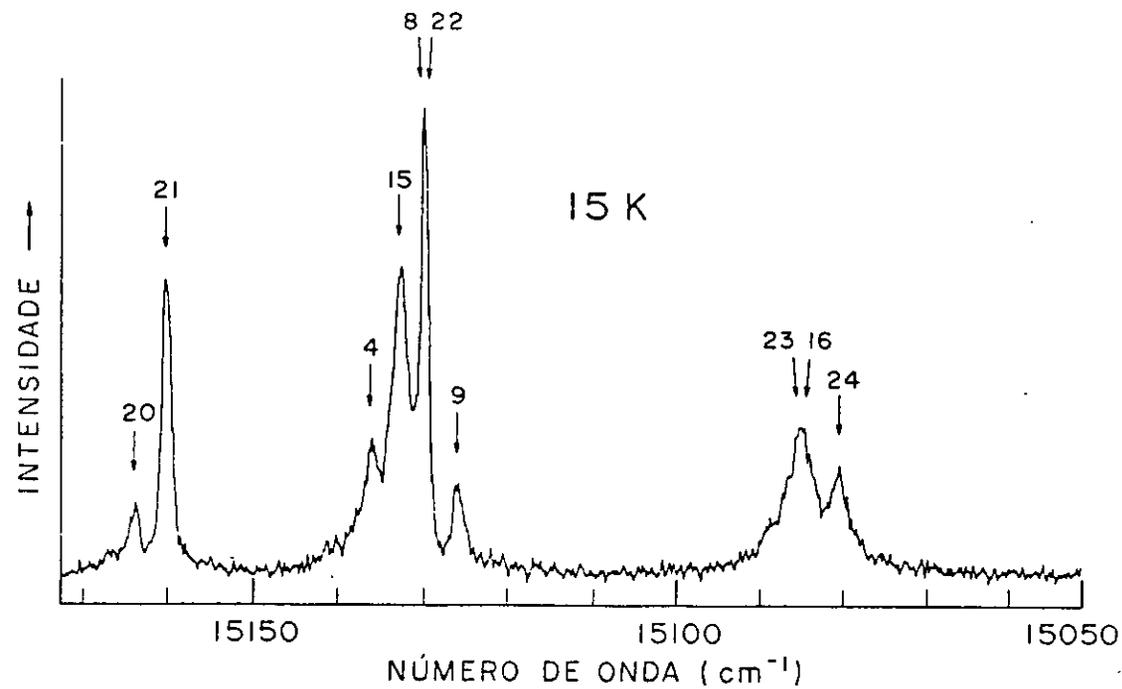


Fig 4.1(c,d): Transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
à 15 K e temperatura ambiente

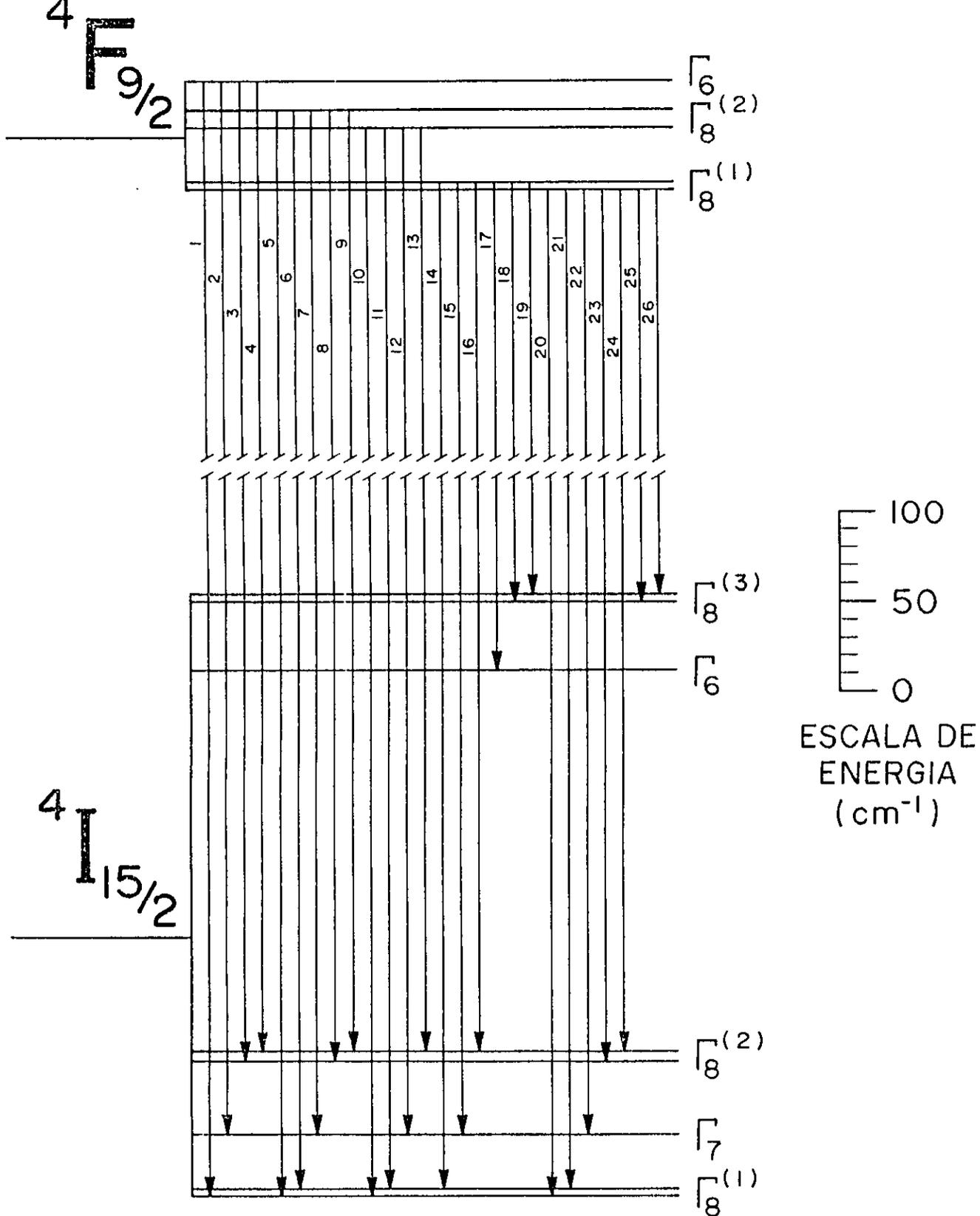
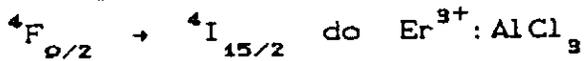


Fig. 4.2: Diagrama de níveis para as transições



Transição	Energia (cm ⁻¹)	⁴ F _{9/2}	→	⁴ I _{15/2}
1	15220	5	→	1
2	15184	5	→	3
3	15145	5	→	4
4	15137	5	→	5
5	15206	4	→	1
6	15202	4	→	2
7	15174	4	→	3
8	15128	4	→	4
9	15123	4	→	5
10	15195	3	→	1
11	15191	3	→	2
12	15158	3	→	3
13	15114	3	→	5
14	15162	2	→	2
15	15131	2	→	3
16	15083	2	→	5
17	14873	2	→	6
18	14835	2	→	7
19	14831	2	→	8
20	15162	1	→	1
21	15157	1	→	2
22	15127	1	→	3
23	15082	1	→	4
24	15077	1	→	5
25	14831	1	→	7
26	14828	1	→	8

Tab. 4.1: Valores de energia para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ enumeradas nas figs. 4.1(a,b,c)

V - CONCLUSÕES

Usando espectroscopia de luminescência excitada por laser, foram determinados os desdobramentos produzidos pelo campo cristalino dos termos ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ (estado fundamental).

A transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, por ser mais simples, foi utilizada inicialmente para determinar o desdobramento do estado fundamental. Como complemento para a identificação, foi utilizada a variação da intensidade relativa de algumas transições em função da temperatura e medidas complementares de ESR foram utilizadas para determinar a natureza do estado fundamental do termo ${}^4I_{15/2}$ (Γ_8). Experimentalmente é comprovado que o campo cristalino é quase-cúbico, com os pequenos desdobramentos (3 cm^{-1} a 5 cm^{-1}) dos níveis Γ_8 , e pode ser ajustado teoricamente introduzindo um termo trigonal no hamiltoniano cúbico.

Nas transições do termo ${}^2H_{11/2}$ ao estado fundamental diminuem de intensidade com a diminuição da temperatura. Isto ocorre devido à transferência de intensidade para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em concordância com o "gap" de energia entre os dois termos ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) devido à desexcitação não radiativa com emissão de fonons ópticos. O não aparecimento nos espectros de luminescência de várias transições do termo ${}^2H_{11/2}$ ao ${}^4I_{15/2}$ é explicado utilizando regras de seleção para transições dipolares elétricas e dipolares magnéticas na aproximação de simetria cúbica e, acontece ainda, a superposição de linhas muito próximas devido ao pequeno desdobramento dos níveis Γ_8 .

O mesmo tipo de análise foi utilizado para a determinação do desdobramento do termo ${}^4F_{9/2}$. Neste termo os picos que compõem o espectro de transições têm um forte alargamento com a temperatura, uma consequência da dependência da largura de linha com T^9 para íons Kramer (Processo Orbach).

Existe a perspectiva de introduzir as moléculas de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ nos Compostos de Grafite Intercalados (GIC), dado o interesse crescente por estes materiais e as várias técnicas disponíveis para a caracterização dos mesmos. As camadas de grafite tensionam a molécula de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$ modificando o "splitting" de campo cristalino e o estudo comparativo com o desdobramento feito em meio cristalino pode nos dar recursos para estudar os mecanismos de transição de fase dos GIC's.

VI - APENDICES

ACOPLAMENTO INTERMEDIÁRIO PARA UMA CONFIGURAÇÃO f^2

Consideremos como exemplo a configuração de dois elétrons f . Os termos possíveis para o acoplamento Russell - Saunders (acoplamento L-S), obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli, são :

$$\text{singletes: } {}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^1I \qquad \text{tripletes: } {}^3P, {}^3F, {}^3H$$

De acordo com a regra de Hund, o termo com maior valor de S possível e maior valor de L (para esse dado S) tem a menor energia. Isso requer que 3H_4 seja o termo fundamental. Para obter a posição dos outros termos, vamos calcular os elemento de matriz para as interações coulombiana e spin-órbita na configuração f^2 .

A.1 - Interação Coulombiana:

Daremos procedimento ao cálculo dos elementos de matriz

$$\langle f^2 S L M_S M_L | (e^2/r_{12}) | f^2 S' L' M_S' M_L' \rangle \qquad (A.1)$$

primeiramente, expandindo $1/r_{12}$ em polinômios de Legendre, os quais permitem a separação das variáveis angulares e radiais. [5]

$$\frac{1}{r_{12}} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\omega)^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{< }^k}{r_{> }^{k+1}} P_k(\cos\omega) \qquad (A.2)$$

onde o maior e o menor dos vetores r_1 e r_2 são denotados por $r_{>}$ e $r_{<}$, ω é o ângulo entre as direções desses vetores, dadas por $\theta_1 \varphi_1$ e $\theta_2 \varphi_2$. Usando o teorema de harmônicos esféricos,

$$P_k(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\theta_1 \varphi_1) Y_{kq}(\theta_2 \varphi_2) \qquad (A.3)$$

Definimos, então, os operadores tensoriais como

$$C_{kq} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \quad (\text{A. 4})$$

resultando,

$$\begin{aligned} P_k(\cos\omega) &= \sum_q (-1)^q C_{k-q}(1) C_{kq}(2) \\ &= C_k(1) \cdot C_k(2) \end{aligned} \quad (\text{A. 5})$$

Substituindo esse resultado em (A.1),

$$\begin{aligned} \langle f^2 S L M_S M_L | (e^2 r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) C_k(1) \cdot C_k(2) | f^2 S' L' M_S' M_L' \rangle = \\ \sum_k F^k \langle f^2 \dots | C_k(1) \cdot C_k(2) | f^2 \dots \rangle \end{aligned} \quad (\text{A. 6})$$

onde
$$F^k = e^2 \iint (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) R_{4f}^2(r_1) R_{4f}^2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2$$

o termo restante em (A.6) representa a parte angular do elemento de matriz da interação coulombiana. Eles representam os coeficientes da combinação linear das integrais de Slater (F^k) - ou integrais de Coulomb. Como estamos tratando um exemplo com dois elétrons equivalentes (configuração f^2) não aparecem aqui as integrais 'exchange' (G^k).

Lembrando que a interação coulombiana é de natureza elétrica e, portanto, não atua sobre spin; obtemos, usando as fórmulas do Apêndice-C:

$$\begin{aligned} \langle f^2 S L M_S M_L | e^2 / r_{12} | f^2 S' L' M_S' M_L' \rangle = \\ = \sum_k F^k (-1)^{2L+L'} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} \delta_{SS'} \delta_{M_S M_S'} (1 \| C_k \| 1)^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ 1 & 1 & L \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

$$= \sum_k F^k (-1)^L (1 \| C_k \| 1)^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ 1 & 1 & L \end{Bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

O elemento de matriz reduzido $(1 \| C_k \| 1')$ é diferente de zero se, e somente se, $k+1+l'=2g$, onde g é inteiro e a condição triangular $\Delta(kll')$ forem satisfeitas. Portanto, o número de termos nas somas com respeito a k não é muito grande. Usando as tabelas de Rotenberg *et al* [7] para obter os valores dos símbolos 3-j e 8-j, obtemos

$$W_c(^3H) = F_0 - 25F_2 - 51F_4 - 13F_6$$

$$W_c(^3F) = F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6$$

$$W_c(^1G) = F_0 - 30F_2 + 97F_4 + 78F_6$$

$$W_c(^1D) = F_0 + 19F_2 - 99F_4 + 715F_6$$

$$W_c(^3P) = F_0 + 45F_2 + 33F_4 - 1287F_6$$

$$W_c(^1I) = F_0 + 25F_2 + 9F_4 + F_6$$

$$W_c(^1S) = F_0 + 60F_2 + 198F_4 + 1716F_6$$

Condon & Shortley redefiniram as integrais radiais de modo a evitar grandes denominadores, fazendo

$$F_k = \frac{F^k}{D_k} \quad (\text{A.8})$$

$$F^0 = F_0 \quad F^2 = 225 F_2 \quad F^4 = 1089 F_4 \quad F^6 = (18441/25) F_6$$

Em princípio, podemos calcular os elementos de matriz coulombianos para toda configuração f^N usando técnicas de operadores tensoriais. Porém, não precisamos tratar esse assunto com detalhes aqui porque esses elementos de matriz de todos os estados para as configurações p^N , d^N e f^N já foram calculados por Nielson e Koster (1964) [8] e estão disponíveis em forma de tabelas. Entretanto, existem algumas convenções que devemos esclarecer para o uso dessas tabelas.

Racah (1949) achou conveniente escrever os elementos de matriz coulombianos usando novos parâmetros

$$E = \sum_{k=0}^3 e_k E^k \quad (\text{A.9})$$

e as tabelas [8] usam E^k . As fórmulas de conversão entre E^k e F^k são

$$\begin{aligned} E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6, & F_0 &= \frac{1}{7}(7E^0 + 9E^1), \\ E^1 &= \frac{1}{9}(70F_2 + 231F_4 + 2002F_6) & F_2 &= \frac{1}{42}(E^1 + 143E^2 + 11E^3) \\ E^2 &= \frac{1}{9}(F_2 - 3F_4 + 7F_6), & F_4 &= \frac{1}{77}(E^1 - 130E^2 + 4E^3), \\ E^3 &= \frac{1}{3}(5F_2 + 6F_4 - 91F_6) & F_6 &= \frac{1}{462}(E^1 + 35E^2 - 7E^3) \end{aligned}$$

A.2 - Interação Spin-Órbita

A presença de uma forte interação spin-órbita (uma verdade para os elementos pesados) é uma característica no tratamento do acoplamento intermediário. Os elementos de matriz do acoplamento spin-órbita são responsáveis pela mistura de estados de mesmo J mas com L e S diferentes.

O hamiltoniano de acoplamento spin-órbita H_{so} é um exemplo simples de produto de operadores tensoriais; os tensores são de posto 1 e um atua somente na parte de spin, enquanto o outro na parte orbital. Para esse caso as fórmulas são consideravelmente simples.

$$\begin{aligned} \langle r^N SLJM | \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) (s_i \cdot l_i) | r^N S' L' J' M' \rangle &= \\ &= \zeta_{4f} (-1)^{J+L+S'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \sqrt{84} \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L & L & J \end{Bmatrix} \langle r^N SL \| V_{11} \| r^N S' L' \rangle \end{aligned}$$

Eq. (A.10)

Aqui o produto tensorial está definido como

$$V_{ix} = \sum_i (s_{ux})_i$$

onde u_x é um operador tensorial normalizado pela relação

$$(1 \parallel 1 \parallel 1') = \delta_{ll'} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2}$$

a normalização de s está incorporada no cálculo de V_{ix} ; no nosso caso, $V_{ix} = V_{ii}$. Os elementos de matriz estão calculados por Nielson e Koster *et al* [8] e assim os elementos de matriz para interação spin-órbita são obtidos.

O parâmetro de acoplamento ζ_{4f} é o mesmo para todos os elétrons quando tratamos com elétrons equivalentes sendo definido por

$$\zeta_{4f} = \int R_{4f}^2 \zeta(r) dr$$

Usando $S=S'$ e $L=L'$ em (A.10) podemos mostrar um resultado familiar para os elementos de matriz diagonais

$$\langle f^N \dots | H_{so} | f^N \dots \rangle = \zeta_{4f} \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right] \quad (A.11)$$

Os níveis de energia assim obtidos obedecem a regra do intervalo de Landé, onde para qualquer multipletto R-S o intervalo entre termos vizinhos é proporcional ao maior J do par envolvido.

Em síntese, no cálculo dos níveis de energia para uma dada configuração $4f^N$ montamos uma matriz para cada J com todos os elementos de matriz coulombianos e spin-órbita. Os parâmetros F_2 , F_4 , F_6 e ζ_{4f} são tratados como parâmetros livres que são ajustados com os níveis experimentalmente observados. As funções de onda hidrogênicas para os elétrons 4f são consideradas um bom ponto de partida para esses parâmetros, permitindo expressar as razões F_4/F_2 e F_6/F_2 , as quais são relativamente insensíveis frente à mudança das funções de onda. É costume escrever as energias em termos da integral F_2 de Slater.

Usando a fórmula (A.10) com $N=2$, obtemos os elementos de matriz para $J=4$

$$\begin{pmatrix} W_c(^3H) - 3\zeta & -(10/3)^{1/2}\zeta & 0 \\ -(10/3)^{1/2}\zeta & W_c(^1G) & (11/3)^{1/2}\zeta \\ 0 & (11/3)^{1/2}\zeta & W_c(^3F) + (3/2)\zeta \end{pmatrix}$$

Onde os elementos de matriz coulombianos podem ser calculados usando, por exemplo, as razões hidrogênicas [9]:

$$F_4/F_2 = 0.138$$

$$F_6/F_2 = 0.0151$$

e tomando $F_2 = 310 \text{ cm}^{-1}$ (Pr^{3+}).

$$W_c(^3H) = -9982 \text{ cm}^{-1}$$

$$W_c(^3F) = -5859 \text{ cm}^{-1}$$

$$W_c(^1G) = -4774 \text{ cm}^{-1}$$

Para o Pr^{3+} a constante de acoplamento spin-órbita é $\zeta=750 \text{ cm}^{-1}$. Juntando as energias coulombianas e ζ nos elementos de matriz verificamos que os elementos fora da diagonal não são desprezíveis frente aos diagonais. Faz-se necessária uma diagonalização para obter as energias. O estado multiplete fundamental do Pr^{3+} pode ser calculado usando a eq. (A.11). Adotando a energia do menor termo igual a zero, temos

	Teoria	Experimental	Acopl. Interm. + Correções
$W(^3H_4)$	0	0	0
$W(^3H_5)$	1875 cm^{-1}	2152 cm^{-1}	2127 cm^{-1}
$W(^3H_6)$	4125 cm^{-1}	4389 cm^{-1}	4355 cm^{-1}

Tab. 1.2: Energias para o multiplete fundamental do Pr^{3+} .

As interações consideradas são ordinariamente as mais importantes. Entretanto, as discrepâncias entre os resultados teóricos e experimentais chegam a 100 cm^{-1} . Um grande número de pesquisadores tentam diminuir essas diferenças considerando ainda mais interações. Uma das mais importantes é colocada via interação coulombiana na forma de parâmetros nas integrais de dois corpos, denotados por α , β , γ e de seis corpos com parâmetros de T^2 a T^6 .

Existem ainda as interações magnéticas spin-spin, spin-outra-órbita, as quais são absorvidas dentro de mais três parâmetros M^0 , M^2 e M^4 . Finalmente, quando a interação spin-órbita não pode ser descrita por uma única constante temos os parâmetros p^2 , p^4 e p^6 .

PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO CRISTALINO

O modelo de carga pontual usado como uma aproximação simplista pode serve para ilustrar os aspectos qualitativos do problema de interação de campo cristalino. Ele contém os seguintes elementos:

- 1) Os ions serão considerados estáticos.
- 2) As interações entre elétrons 4f dos ions RE adjacentes serão desprezadas, (estaremos considerando concentrações diluídas).
- 3) O cristal consiste de uma distribuição de carga estendida. O "overlap" das distribuições entre os ions vizinhos e os elétrons 4f permite a transferência de carga entre os elétrons 4f e os elétrons dos ligantes. Esses efeitos contribuem para a interação do Campo Cristalino.
- 4) Os elétrons 4f serão considerados independentes.

Baseando-se no modelo de carga pontual, o potencial eletrostático $V(r, \theta, \phi)$ devido às cargas circunvizinhas, no ponto (r, θ, ϕ) , próximo à origem onde se encontra o ion RE em questão é:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad (\text{B.1})$$

onde q_j é a j -ésima carga circunvizinha localizada à uma distância R_j da origem. Se o ion tem carga q_i em (r_i, θ_i, ϕ_i) , a energia potencial cristalina será:

$$W_c = \sum_i q_i V_i = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|R_j - r_i|} \quad (\text{B.2})$$

É bastante conveniente expressar o potencial (B.1) em harmônicos esféricos ou harmônicos tesserais para encontrar seus elementos de matriz. O método do cálculo é discutido por Prather [4] e está baseado no teorema da adição dos harmônicos esféricos.

Em torno da origem, temos a expansão [5]

$$\frac{1}{|R - r|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos\omega) \quad , \quad R > r \quad (\text{B. 3})$$

onde $P_n^0(\cos\omega)$ são os polinômios de Legendre.

O teorema da adição dos harmônicos esféricos nos permite escrever $P_n^0(\cos\omega)$ da forma,

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{B. 4})$$

ω é o ângulo entre as direções dos vetores r e R dadas por (θ_i, ϕ_i) e (θ_j, ϕ_j) , respectivamente. Para evitarmos quantidades imaginárias definimos os harmônicos tesserais:

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right] \quad (\text{B. 5})$$

$$Z_{nm}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m \right]$$

ou ainda

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B. 6})$$

$$Z_{nm}^e = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B. 6})$$

Esses harmônicos tesserais são idênticos àqueles definidos por Prather [6], embora apresente uma outra notação:

$$C_N^M = Z_{nm}^c \quad \text{e} \quad S_N^M = Z_{nm}^s$$

Voltemos ao teorema da adição dos harmônicos esféricos para reescrever (B. 4)

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(r) Z_{n\alpha}(R) \quad (\text{B. 7})$$

onde os Z's são calculados para os pontos r e R e somados em α ; para cada n existe termos Z_{n0} , Z_{nm}^c e Z_{nm}^s para todo m.

Se $V(r, \theta, \phi)$ é devido a uma carga q_j em R_j , usando (B. 4) e (B. 7) em (B. 1), temos:

$$V(r, \theta, \phi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \left[\sum_{\alpha} \frac{4\pi}{2n+1} Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \right]$$

para \underline{k} cargas

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (\text{B. 8})$$

onde

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (\text{B. 9})$$

Esta é a maneira mais conveniente de escrever o potencial. Se os Z_n forem expressos em coordenadas cartesianas, temos uma imediata correspondência entre eles e os "operadores equivalentes de Stevens, os quais podem ser usados nos cálculos dos elementos de matriz. Prather [6], nas pg. 4 e 5, dá as expressões para C_N^M e S_N^M até a ordem $n=6$ e $m=6$ em coordenadas cartesianas.

B.1 - Elementos de Matriz do Hamiltoniano de Campo Cristalino

Para avaliar os elementos de matriz do potencial cristalino entre estados acoplados especificados pelo momentum angular J (ou L) usaremos o método dos "Operadores de Stevens". Assim, evitamos o uso das funções de onda dos elétrons, uma vez que construído os operadores equivalentes esses só atuam na parte angular. Isto é na verdade uma aplicação do teorema de Wigner - Eckart.

As regras para a determinação dos operadores equivalentes para o hamiltoniano em coordenadas cartesianas, são dadas por Stevens (1952). Se $f(x,y,z)$ é uma função cartesiana de um dado grau, encontramos os operadores equivalentes trocando x, y e z por J_x, J_y e J_z respectivamente, sempre levando em conta a não comutação desses operadores. Isto é feito repassando os produtos de x, y e z por uma expressão que contenha as possíveis combinações de J_x, J_y e J_z e dividindo pelo número total de combinações. Dessa maneira o operador é formado sob as mesmas propriedades de transformação por rotações que o potencial.

Se o potencial eletrostático $V(x,y,z)$ é determinado como na sessão anterior, em termos de harmônicos tesserais expressos em coordenadas cartesianas; temos:

$$V(x,y,z) = \sum_{n,\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(x,y,z) \quad (B.10)$$

Para fazê-lo em termos dos operadores equivalentes, cujos elementos de matriz têm sido tabelados, definimos funções cartesianas $f_{n\alpha}(x,y,z)$, as quais se relacionam com os harmônicos tesserais por:

$$Z_{n\alpha} = (\text{const}) \frac{f_{n\alpha}}{r^n} \quad (B.11)$$

por exemplo para $Z_{nm}^c = (\text{const}) \frac{f_{nm}^c(x,y,z)}{r^n}$, as funções $f_{n\alpha}(x,y,z)$

assim definidas se relacionam diretamente com os operadores equivalentes O_n^m mais comumente usados,

$$\sum_l f_{nm}^c(x_l, y_l, z_l) = \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (B.12)$$

onde o fator multiplicativo θ_n ($\theta_2=\alpha$, $\theta_4=\beta$ e $\theta_6=\gamma$) depende do número quântico orbital l , do número n dos elétrons da camada incompleta e de J (ou L e S).

$\langle r^n \rangle = \int \left[f(r) \right]^2 r^n r^2 dr$ é tomado como parâmetro, uma vez que não conhecemos a parte radial da função de onda com precisão. Usamos a notação $O_n^m(s)$ para representar o operador equivalente de f_{nm}^c .

Seja, por simplicidade, o caso onde fazemos a escolha dos eixos de modo que $\gamma_{nm}^c = 0$, temos a energia potencial de um elétron no potencial cristalino $V(x,y,z)$:

$$-|e| V(x,y,z) = \sum_{n,m} A_n^m f_{nm}^c(x,y,z) \quad (B.13)$$

onde $A_n^m = -|e| \gamma_{nm}^c$ (cum fator numérico de Z_{nm}^c)

Assim para um número i de elétrons:

$$\begin{aligned} H_{CF} &= -|e| \sum_i V(x,y,z) = \sum_i \sum_{n,m} A_n^m f_{nm}^c(x_i, y_i, z_i) \\ &= \sum_{n,m} \left[A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \right] O_n^m \quad (B.14) \end{aligned}$$

as quantidades $A_n^m \langle r^n \rangle$ são conhecidas como "parâmetros de campo cristalino" e são usualmente determinadas pelo ajuste de H_{CF} com os dados experimentais.

O hamiltonino de Operadores Equivalentes é frequentemente escrito como:

$$H_{CF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (B.15)$$

onde $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$.

B.2 - Regras que limitam o número de elementos não nulos:

i) Todos os termos para $n > 2l$, onde l é o número quântico orbital, se anulam. Para elétrons f ($l=3$), $n \leq 6$.

ii) Os operadores Z_{nm} têm seus elementos de matriz nulos entre estados $\phi^{l'}$ e $\phi^{l''}$, a menos que, $l' + l'' + n =$ número par. Isto para uma configuração com dado l , os elementos de matriz com n ímpar são nulos.

iii) Os operadores Z_{nm} têm seus elementos de matriz nulos entre estados $\phi^{l'm'}$ e $\phi^{l''m''}$ a menos que $m = |m' - m''|$. Isto significa que para sistemas acoplados, Z_{nm} liga termos com ΔJ_z (ou Δl_z) = m .

OPERADORES TENSORIAIS IRREDUTIVEIS¹

Definimos um tensor de posto k um conjunto de $(2k+1)$ quantidades, as quais se transformam como os harmônicos esféricos Y_{kq} sob rotações do sistema de coordenadas. O tensor definido dessa maneira é chamado tensor esférico ou tensor irredutível.

De acordo com essa definição, o operador tensorial irredutível de posto k T_k é um conjunto de operadores T_{kq} onde $q = k, k-1, \dots, -k$ obedecendo as regras de comutação com o momentum angular J de um dado sistema como Y_{kq} :

$$[(J_x \pm iJ_y), T_{kq}] = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{1/2} T_{kq \pm 1} \quad (C.1)$$

$$[J_z, T_{kq}] = q T_{kq} \quad (C.2)$$

(Conde assumimos o momentum angular medido em unidades de \hbar).

A dependência dos elementos de matriz de T_{kq} com os números quânticos M, M', q , entre dois estados com momentum J e sua projeção M , podem ser encontrada precisamente das relações de comutação entre T_{kq} e J . No caso mais simples,

$$\langle \gamma J M | T_{kq} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \langle \gamma J || T_k || \gamma' J' \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (C.3)$$

conhecido como o Teorema de Wigner-Eckart.

$(||)$ é chamado elemento de matriz reduzido e contém informações sobre a dinâmica do sistema. O último fator é um símbolo 3-j que pode ser reportado aos coeficientes de Clebsch-Gordan e armazena as propriedades geométricas sobre a

¹ Pode-se encontrar a fundamentação das fórmulas apresentadas nesta seção nos livros de Edmonds [10] e Sobelman [11].

simetria do problema. γ se estende sobre todos os outros números quânticos nos quais o operador tensorial não atua. O problema passa a ser calcular os elementos de matriz reduzidos e para isso devemos conhecer a natureza de T_{kq} e J .

Numa circunstância um pouco mais geral desse problema, temos o produto escalar dos operadores T_{kq} e U_{kq} que atuam nas coordenadas de dois sistemas não interagentes distintos com momenta angulares j_1 e j_2 . Onde T_{kq} satisfaz as relações (C.1) e (C.2) com respeito a j_1 e $J=j_1+j_2$ e comuta com j_2 e, U_{kq} , por sua vez, satisfaz as mesmas relações de comutação para j_2 e J e comuta com j_1 ; pode-se mostrar nesse caso que

$$\begin{aligned} & \langle \gamma j_1 j_2 J M | T_k \cdot U_k | \gamma' j_1' j_2' J' M' \rangle = \\ & = (-1)^{j_1' + j_2 + J} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_1' & j_2' & k_1 \end{Bmatrix} \\ & \sum_{\gamma''} (\gamma j_1 \| T_k \| \gamma'' j_1'') (\gamma'' j_2 \| U_k \| \gamma' j_2') \end{aligned} \quad (C.4)$$

onde $\langle \rangle$ é um símbolo δ -j [10]

Por exemplo, usando a eq. (A.4) $C_{kq} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{kq}$

para um operador tensorial e tomando o produto escalar desses operadores

$$C_k(1) \cdot C_k(2) = \sum_q C_{kq}(\vartheta_1 \varphi_1) (-1)^q C_{k-q}(\vartheta_2 \varphi_2) \quad \text{temos}$$

$$\begin{aligned} & \langle 1_1 1_2 L M L | C_k(1) C_k(2) | 1_1' 1_2' L M L \rangle = \\ & = (-1)^{l_1' + l_2 + L} (1_1 \| C_k \| 1_1') (1_2 \| C_k \| 1_2') \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1' & l_2' & k \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (C.5)$$

DETERMINAÇÃO DO "SPLITTING" DE CAMPO CRISTALINO²

Tomemos por exemplo o desdobramento do campo cristalino sob efeito do potencial cúbico,

$$V_c = B_4^0 \left[O_4^0 + 5 O_4^4 \right] \quad (D.1)$$

agindo num multiplete fundamental com $J=5/2$. O íon livre é seis vezes degenerado ($2J+1$), mas com a presença do potencial cúbico a degenerescência será parcialmente removida em um quarteto Γ_8 e um dubleto Γ_7 (apêndice - E).

Para calcular os splittings precisamos obter os elementos de matriz entre os estados $|J=5/2, M_J\rangle$:

$$\langle J=5/2, M_J | V_c | J=5/2, M_J' \rangle \quad (D.2)$$

onde assumimos a normalização: $\langle J, M_J | J', M_J' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'}$,

$$\langle M_J | V_c | M_J' \rangle = B_4^0 \left\{ \langle M_J | O_4^0 | M_J' \rangle + 5 \langle M_J | O_4^4 | M_J' \rangle \right\} \quad (D.3)$$

Considerando um elemento de matriz específico, $\langle -5/2 | O_4^4 | 3/2 \rangle$, e tomando a expressão para O_4^4 em Hutchings [12], temos:

$$\langle -5/2 | O_4^4 | 3/2 \rangle = 1/2 \langle -5/2 | J_+^4 | 3/2 \rangle + 1/2 \langle -5/2 | J_-^4 | 3/2 \rangle = 12\sqrt{5} \quad (D.4)$$

onde $J_+ = J_x + iJ_y$ e $J_- = J_x - iJ_y$

²K.N.R. Taylor and M.I. Darby, *Physics of Rare Solids*, pg.299, 1972

Para obter esses elementos de matriz são úteis as seguintes relações:

$$J_+ |J, M_J\rangle = \{J(J+1) - M_J(M_J+1)\}^{1/2} |J, M_J+1\rangle$$

$$J_- |J, M_J\rangle = \{J(J+1) - M_J(M_J-1)\}^{1/2} |J, M_J-1\rangle$$

$$J_z |J, M_J\rangle = M_J |J, M_J\rangle$$

$$J^2 |J, M_J\rangle = J(J+1) |J, M_J\rangle.$$

Os outros elementos de matriz podem ser avaliados da mesma maneira, ou mais simplesmente, consultando os resultados obtidos por Hutchings [12].

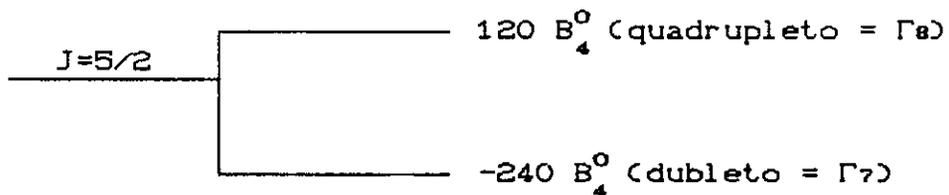
A matriz para as energias 6x6 é dada abaixo com as linhas e colunas indexadas pelos estados do íon livre, já rearranjada para obtê-la em forma de blocos:

	$ \frac{5}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$
$\langle \frac{5}{2} $	$60 B_4^0$	$60\sqrt{5} B_4^0$	0	0	0	0	0
$\langle \frac{3}{2} $	$60\sqrt{5} B_4^0$	$-180 B_4^0$	0	0	0	0	0
$\langle \frac{3}{2} $	0	0	$-180 B_4^0$	$60\sqrt{5} B_4^0$	0	0	0
$\langle \frac{1}{2} $	0	0	$60\sqrt{5} B_4^0$	$60 B_4^0$	0	0	0
$\langle \frac{1}{2} $	0	0	0	0	$120 B_4^0$	0	0
$\langle \frac{1}{2} $	0	0	0	0	0	$120 B_4^0$	0

A diagonalização nos dá como solução:

$$\lambda_1 = -240 B_4^0 \text{ (duas vezes degenerado)}$$

$$\lambda_2 = 120 B_4^0 \text{ (quatro vezes degenerado)}$$



TEORIA DE GRUPOS

E.1 - Splitting de Campo Cristalino para Simetria Cúbica

Verifiquemos como se desdobram os multipletos $4S_{3/2}$, $4F_{9/2}$, $2H_{11/2}$ e $4I_{15/2}$ (termo fundamental) do íon Er^{3+} num campo cristalino com simetria cúbica.

Seja o grupo pontual do OCTAEDRO - grupo O. Esse grupo deixa o cubo invariante e contém apenas rotações. Ele pode ser gerado por três rotações (C_2, C_3 e C_4).

Tabela de Caracteres do Grupo O:

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	
Γ_1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	1	-1	-1	
Γ_3	2	-1	2	0	0	
Γ_4	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
Γ_5	3	0	-1	1	-1	(xy, xz, yz)
Γ_6	2	1	0	0	$\sqrt{2}$	
Γ_7	2	1	0	0	$-\sqrt{2}$	
Γ_8	4	-1	0	0	0	

Para obter a decomposição dos termos de íon livre devido a presença do campo cristalino, construímos uma tabela de caracteres usando o J característico do termo envolvido:

$$X_J(C_n) = \frac{\text{sen} [(2J+1)\theta/2]}{\text{sen} (\theta/2)} \quad \text{onde} \quad R \left(\theta = \frac{2\pi}{n} \right) = C_n$$

$$X_J(E) = 2J + 1$$

Obtemos:

O	E	8C ₃	3C ₂	6C ₂ '	6C ₄	
J= 3/2	4	-1	0	0	0	→ Γ ₈
J= 9/2	10	-1	0	0	√2	→ Γ ₆ + 2Γ ₈
J=11/2	12	0	0	0	0	→ Γ ₆ + Γ ₇ + 2Γ ₈
J=15/2	16	-1	0	0	0	→ Γ ₆ + Γ ₇ + 3Γ ₈

A decomposição resultante é:

$${}^4S_{3/2} \rightarrow \text{um quadrupletto } (\Gamma_8)$$

$${}^4F_{9/2} \rightarrow \text{um dubleto } (\Gamma_6) \text{ e dois quartetos } (2\Gamma_8)$$

$${}^2H_{11/2} \rightarrow \text{dois dubletos } (\Gamma_6 \text{ e } \Gamma_7) \text{ e dois quartetos } (2\Gamma_8)$$

$${}^4I_{15/2} \rightarrow \text{dois dubletos } (\Gamma_6 \text{ e } \Gamma_7) \text{ e três quartetos } (3\Gamma_8)$$

E.2 - Regras de Seleção

Podemos ainda obter as regras de seleção para as transições induzidas por dipolo elétrico (TDE), dipolo magnético (TDM) e quadrupolo elétrico (TQE). Para isso, reconhecemos que a representação irredutível Γ_4 se transforma como (x, y, z) e (R_x, R_y, R_z) indica as transições TDE e TDM; assim como, Γ_5 que se transforma como (xy, xz, yz) nos fornece as transições por TQE. As transições permitidas surgem da decomposição dos produtos de Γ_4 e Γ_5 com as representações Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 .

$$\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_7 = \Gamma_7 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

→ TDE e TDM

$$\Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_7 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

→ TQE

Podemos notar que as transições induzidas por TDE e TDM entre níveis Γ_6 e Γ_7 estão proibidas. No entanto, elas podem ser induzidas por quadrupolo elétrico. Além disso, o termo de distorção trigonal que acrescentamos para tratar o problema com simetria hexagonal, pode misturar estados e induzir transições que pré determinamos aqui considerando somente a simetria cúbica.

- [1] S. Hübner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, (Academic, New York, 1967).
- [2] H.M. Crosswhite and H.W. Moos, *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H.M. Crosswhite and H.W. Moos (Interscience, New York, 1967), p. 3.
- [3] M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics*, 30, p. 139, (1981).
- [4] G. Ceotto, M.A. Pires, J.A. Sanjurjo, C. Rettori and G.E. Barberis, *Physical Review B*, vol. 42, 1, (1990).
- [5] H. Margenau and G.M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, 2nd. ed. Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1956)
- [6] J.L. Prather, *U.S. National Bureau of Standards Monograph*, 19, (U.S. GPO, Washington, DC, 1961).
- [7] M. Rotenberg, R. Bivinis, N. Metropolis and J.K. Wooten, *The 3-j and 6-j Symbols*, (MIT Press, Cambridge, Massachusetts), (1959).
- [8] C.W. Nielson and G.F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p^N , d^N and f^N Configurations*, (MIT Press, Cambridge, Massachusetts), (1964).
- [9] B.R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw - Hill, New York, 1963.
- [10] A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1960.

- [11] I.I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Springer Series in Chemical Physics 1, N.Y., 1979.
- [12] M.T. Hutchings, *Solid State Physics*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, (Academic, New York, 1964), vol. 16, p. 227.
- [13] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Interscience, New York, 1949).
- [14] J.W. Rakestraw and G.H. Dieke, *J. Chemical Phys.*, 42, 873, (1965), e demais referências citadas na mesma.
- [15] K.R. Lea, M.J.M. Leask and W.P. Wolf, *J. Chem. Solids*, 23, 1381 (1962).
- [16] R. Orbach, "Optical Properties of Ions in Solids", p. 355, Plenum Press, New York (1975).
- [17] R. Orbach, *Proc. Roy. Soc.*, A264, 458, 485 (1961).
- [18] C.A. Hutchinson, Jr., S.G. Utterback and P.M. Martineau, *Phys. Rev. B* 39, 4051 (1989).