Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

**Espectroscopia de Íons Eu^{+3} em
Cristais de Baixa Simetria**

Antonio Cesar de Oliveira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em
“Física Básica”

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes
São Carlos — SP
1991

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANTONIO CESAR DE OLIVEIRA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21.02.91

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Profª. Dra. Maria Cristina Terrile

Prof. Dr. José Claudio Galzerani

Este trabalho é inteiramente dedicado aos meus Pais:

Antonio Soares de Oliveira

e

Lucia Cunha de Oliveira

Com agradecimentos especiais:

Ao meu Orientador e "Mentor" *Luiz Antonio de Oliveira Nunes*, não só pela orientação profissional ao longo deste trabalho, mais também pela amizade e grande participação na correção de minha personalidade.

Ao meu amigo *Carlos André Mores* cuja ajuda, ao longo da graduação e pós graduação, tornou possível a transposição de vários obstáculos tanto de ordem acadêmica quanto de ordem social.

Ao *Silvio*, Engenheiro do grupo de ótica, que se mostrou um dos seres humanos mais fantásticos que eu já conheci. Além disso um profissional extremamente competente e funcionário exemplar, o que torna quem trabalhe a seu lado um verdadeiro privilegiado.

Ao *Luiz Alberto Cury "Gavião"* pela grande amizade e por ter perdido grande parte de suas férias no Brasil corrigindo paciente-mente este trabalho e me ensinando a utilizar o editor de texto.

Aos professores; *Lidério* e *Jarbas*, e ao grande amigo *Josias*, tanto pela correção deste trabalho como pelas importantes discussões e relevantes observações durante sua realização.

Ao CNPQ pelo apoio e suporte financeiro

Aos Amigos e companheiros que estiveram presentes tornando as dificuldades suportáveis;

Gilberto e Peter, pelo acompanhamento nas madrugadas de trabalho e estudo.

Marcos M., Fatima M. M. Yasuoka, Adriana Triques, por terem me proporcionado uma experiência de equipe muito valiosa.

Miled e Esmerindo "Gandi", pelos desabaços.

A toda turma dos jogos ;*Tatui, Silvio, Josias, Curio, Romão, Wagner "Marajá", Serjão* e é claro o *Nagib*.

A secretária do grupo de ótica *Isabel*, pela imensa paciência de aguentar um cara chato como eu.

Ao pessoal da gráfica *Italo* e o *Eduardo* por todos os quebra galhos.

Aos guardas do Instituto *João Dota, Silvio e Paulinho* e ao *Amadeu* do carrinho de lanches, todos companheiros das madrugadas.

Há uma teoria que diz que se um dia alguém descobrir exatamente qual é o propósito do Universo e por que ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais bizarro e inexplicável.

Há uma outra teoria que diz que isso já aconteceu.

"Douglas adams"

(O Restaurante do Fim do Universo)

RESUMO

Neste trabalho estudamos o íon Eu^{+3} no aluminato EuAlO_3 e no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ através de espectroscopia óptica. Técnicas convencionais de absorção e fluorescência foram utilizadas, e elas nos permitiram um levantamento sistemático dos níveis eletrônicos ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,3,4$) e ${}^5\text{D}_J$ ($J = 0,1,2$) do Eu^{+3} .

A análise dos espectros de absorção feitos com luz polarizada confirma a ocupação dos íons Eu^{+3} em sítios de simetria C_2 no EuAlO_3 . Com isso também confirmamos as regras de seleção esperadas. Efetuamos medidas da variação da largura de linha com a temperatura, da transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ em EuAlO_3 . Isso nos permitiu determinar a estatística de íons excitados termicamente ao sub nível ${}^7\text{F}_1$, cuja energia é próxima a kT para temperatura ambiente. Os espectros de fluorescência resolvida no tempo nos forneceram o comportamento do decaimento radiativo em função da temperatura para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do Eu^{+3} tanto no sistema EuAlO_3 quanto no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$.

Além das técnicas convencionais citadas acima, utilizamos também uma técnica espectroscópica não linear denominada, *Coherent antiStokes Raman spectroscopy*. Essa é uma técnica muito útil na determinação de níveis vibracionais ou eletrônicos na região de infravermelho. O processo de alinhamento e medidas preliminares foram feitos com o benzeno e a calcita (CaCO_3). Na sequência processamos a detecção e o estudo de um dos níveis ${}^7\text{F}_2$ do Eu^{+3} no garnet.

ABSTRACT

In this work we studied the ion Eu^{+3} in aluminate EuAlO_3 and in the garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ through the optical spectroscopy. Conventional techniques of absorption and fluorescence were used and enabled us to study systematically the levels $^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,3,4$) and $^5\text{D}_J$ ($J = 0,1,2$) of the Eu^{+3} . The analysis of the absorption spectra done with polarized light confirmed the occupation of ions Eu^{+3} on sites of C_2 symmetry in EuAlO_3 .

Measurements of the line width variation to the transition $^7\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{D}_0$ in EuAlO_3 allowed us to verify the thermic nature of the levels $^7\text{F}_J$. The time resolved fluorescence spectra also provided us with the behaviour of the radioactive decay as a function of temperature to the transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ of the Eu^{+3} in EuAlO_3 as well as in the garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$.

Choerent antiStokes Raman spectroscopy technique non-linear, was also used as a complementary technique to the conventional ones cited above. This technique is very useful to determine levels in the infra-red range. The alignment process and some preliminary measurements were done with benzene and calcite (CaCO_3). The results obtained by detection of on of the Eu^{+3} levels $^7\text{F}_2$ were studied.

INDICE

RESUMO		I
ABSTRACT		II
CAPITULO 1	INTRODUCAO	1
CAPITULO 2	IONS TERRAS RARAS E O CAMPO CRISTALINO	4
	2.0- Introdução	4
	2.1- Os elementos terras raras	5
	2.2- Os ions terras raras	6
	2.3- Ions terras raras em sólidos	9
	2.4- Análise espectroscópica	10
	2.5- O ion Eu^{+3} e o campo cristalino	12
	2.6- Estrutura eletrônica dos ions	
	terras raras	14
	2.7- Aluminato de Európio	16
	2.8- Garnet Germanato com Eu^{+3}	21
CAPITULO 3	INTERACAO DA RADIACAO COM A MATERIA	23
	3.1- Operador evolução temporal e	
	Diagramas de Feynman	23
	3.2- Processos multifot�nicos	36
	3.3- Processos dissipativos e não	
	dissipativos	42
	3.4- O efeito CARS	45
	3.5- O acoplamento semi-clássico	51
	3.6- Espectrocopia CARS em ions	

	terras raras	55
CAPITULO 4	SIMETRIA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS	57
4.1-	Propriedades de simetria no espalhamento de luz	57
4.2-	Absorção de um fóton pelo Eu^{+3} em sítio de simetria C_6	58
4.2.1-	Redutibilidade dos auto- estados e desdobramento de níveis	61
4.2.2-	Regras de seleção	65
4.3-	Absorção de um fóton pelo Eu^{+3} em sítios de simetria D_2 e C_{4i}	68
4.4-	Regras de seleção para efeito CARS	69
CAPITULO 5	TECNICAS EXPERIMENTAIS	73
5.1-	Introdução	73
5.1.1-	Medida de linhas de absorção com uso de lasers de corante	73
5.1.2-	Espectroscopia CARS	76
CAPITULO 6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	84
6.0-	Introdução	84
6.1-	Medidas de absorção na região visível	84
6.1.1-	Espectros com luz	

não polarizada	84
6.1.2- Espectros com luz	
polarizada	93
6.2- Medidas de absorção na região	
de infravermelho	106
6.2.1- Absorção no infravermelho	
do Eu^{+3}	106
6.3- Espectroscopia de luminescência	112
6.3.1- Medidas de luminescência	
em cristais com Eu^{+3}	112
6.4- Fluorescência resolvida no tempo	123
6.4.1- Tempo de vida	123
6.5- Espectroscopia CARS	135
6.5.1- Alinhamento	136
6.5.2- Espectroscopia CARS em	
cristais com Eu^{+3}	141
CAPITULO 7 CONCLUSAO	162
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	169

CAPITULO 1

INTRODUCAO

O estudo de íons terras raras em sólidos, extensivamente efetuado nos últimos vinte anos, tem revelado aspectos bastante esclarecedores, do ponto de vista da eletrônica quântica. Não só o desenvolvimento teórico^(1. 1,2), mas também o de natureza experimental^(1. 3,4,5,6,7) mostram-se efetivamente ligados à dois fatores muito importantes. São eles:

- 1) A necessidade de aumentar o nosso conhecimento sobre a matéria a nível atômico, e acumular dados que solidifiquem a teoria quântica moderna, cuidadosamente elaborada neste século.
- 2) A possibilidade do uso de cristais dopados com terras raras na confecção de sensores e transdutores ópticos^(1. 8) graças a forte luminescência por eles apresentados na região visível, pela absorção do não visível. Além disso, alguns íons terras raras trivalentes podem servir como meio ativo para lasers de estado sólido.^(1. 9,10,11,12)

A espectroscopia óptica dos íons terras raras em cristais foi, e ainda é, o principal método capaz de determinar aspectos de sua estrutura quântica. Com o advento da óptica não linear por volta de 1960, tornou-se possível determinar a estrutura de níveis dos íons terras raras com muito mais refinamento.^(1. 13)

A principal ferramenta da óptica não linear são os lasers pulsados de alta potência, que são necessários na obtenção dos processos não lineares, tais como Raman estimulado, excitação a dois fótons ou qualquer tipo de mistura de ondas em processos multifótons.^(1. 14,15)

Nossa opção de estudo neste trabalho recaiu sobre o Európio como íon trivalente, em dois cristais diferentes: Eu^{+3} no aluminato EuAlO_3 e como dopante num Garnet germanato. De um modo geral, o Eu^{+3} apresenta linhas espectrais bastante estreitas, as quais definem uma estrutura de níveis bastante complexa^(1. 16,17). Nosso objetivo aqui foi justamente levantar essa estrutura. Para isso utilizamos além de técnicas convencionais de absorção e fluorescência, uma técnica não linear denominada CARS, --"Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy". O processo CARS pode ser induzido num material utilizando-se dois feixes de laser de frequências ω_1 e ω_2 em ângulo de casamento de fase, os quais interagem e geram um terceiro feixe de laser $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$.^(1. 17)

Uma breve descrição dos elementos terras raras e seus íons é feita no capítulo 2, analisando com algum detalhe suas estruturas eletrônicas e seu comportamento em campos cristalinos. Fazemos também um rápido estudo dos cristais envolvidos

No terceiro capítulo desenvolvemos o tratamento teórico da interação radiação-matéria, através do uso do operador evolução temporal e dos diagramas de Feynman^(1. 18,19). Isso nos permite tratar qualquer fenômeno multifótons, e portanto, desde a espec-

troscopia convencional até o CARS, que comporta uma interação de três fótons. No quarto capítulo, analisamos as simetrias envolvidas nos dois cristais. A partir disso encerramos a parte teórica deste trabalho pelo estudo das regras de seleção e quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos do Eu^{+3} dentro das simetrias consideradas.

Uma breve descrição dos métodos experimentais é feita no capítulo 5 e no sexto capítulo apresentamos detalhadamente os resultados destes experimentos com os respectivos comentários e sua completa discussão.

A conclusão deste trabalho é feita no capítulo 7 onde colocamos em pauta os aspectos relevantes observados nos resultados experimentais de tudo o que foi analisado.

CAPITULO 2

IONS TERRAS RARAS E O CAMPO CRISTALINO

2 - 0 - Introdução

Neste capítulo faremos uma breve discussão sobre os elementos terras raras e seus íons. Nosso principal objetivo visa entender como os íons terras raras trivalentes, em especial o Eu^{+3} , se comportam quando inseridos na rede cristalina. A possibilidade do uso dos íons terras raras trivalentes como meio ativo^(2.1) para lasers, foi sensivelmente responsável pelo desenvolvimento da análise espectroscópica desses materiais. Nesse contexto sua capacidade de decaimento radioativo quando excitado devidamente, é extremamente importante.^(2.2)

Os trabalhos de cunho experimental que marcam o início das análises espectroscópicas de íons terras raras em sólidos, foram realizadas por J. Bequerel e H. Bequerel.^(2.3) O trabalho completo dos dois pesquisadores foi publicado em 1929, tendo como suporte teórico apenas a antiga mecânica quântica de Bohr.^(2.4) O primeiro estudo teórico específico, visando entender o desdobramento das

linhas de absorção observadas pelos irmãos Bequerel foi feito por Hans Bethe entre 1929 e 1930.^(2. 5) Isso possibilitou a junção entre a mecânica quântica e os conceitos de simetria cristalina, e mais tarde a sub-sequente aplicação da teoria de grupo em problemas da área.

Melhorando as técnicas de medidas da absorção ótica, primeiro Spedding e Freed em 1940^(2. 6) e depois K. H. Hellwelje^(2. 7) entre 1952 e 1953 prosseguiram com os trabalhos experimentais. Com o acúmulo de dados obtidos por vários outros pesquisadores, G. S. Ofelte e B. R. Judd, em trabalhos independentes,^(2. 8,9) formularam em 1952 uma teoria mais específica a cerca dos íons terras raras em sólidos. Esta teoria leva em conta a interação do spin do íon com o campo cristalino e com o campo magnético externo.

Atualmente o estudo de íons terras raras em sólidos tem se tornado cada vez mais acurado devido as modernas técnicas de espectroscopia não linear. Além disso, graças aos novos métodos de purificação tornou se possível a obtenção de compostos cristalinos com alta pureza e baixo custo.

2 - 1 - Os Elementos Terras Raras

As terras raras formam uma série de elementos da Tabela Periódica, que abrange principalmente os Lantanídeos e cujas propriedades são intermediárias às do Lantânio e às do Escândio.

Eles são elementos muito raros, o que determina o seu nome. As quantidades relativas dos metais das terras raras na crosta terrestre, em gramas por tonelada, são as seguintes:^(2. 11)

21 Sc = 5	64 Gd = 6,3
39 Y = 31	65 Tb = 1,0
57 La = 19	66 Dy = 4,3
58 Ce = 44	67 Ho = 1,2
59 Pr = 5,6	68 Er = 2,4
60 Nd = 24	69 Tm = 0,3
61 Pm = *	70 Yb = 2,6
62 Sm = 6,5	71 Lu = 0,7
63 Eu = 1	

O Promécio (Z = 61) jamais foi identificado na natureza, enquanto os demais terras raras apresentam-se como uma mistura de vários isótopos.

A principal característica que define os terras raras ocorre dentro da série dos Lantanídeos: trata-se do fato de possuírem o sub-nível 4f incompleto, com exceção do Yb e do Lu^(2. 11). No caso do Eu a configuração definida pela distribuição eletrônica na ordem de energia é dada por:^(2. 12)

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^7$

2 - 2 - Os Ions Terras Raras

Os elementos terras raras podem sofrer processos de oxidação, determinando íons divalentes, trivalentes e tetravalentes. Os Lan-

lanídeos são normalmente trivalentes em seus compostos sendo que, essa trivalência comum a todos é fácil de ser explicada para o caso do Gd, Tb e do Lu, cuja configuração eletrônica é do tipo $4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$. Nesse caso a perda de três elétrons dos sub-níveis $5d^1$ e $6s^2$, corresponde à regra das órbitas mais externas e mais energéticas na sequência. Na maioria dos Lantanídeos entretanto, a configuração eletrônica é do tipo $4f^m, 5s^2, 5p^6, 6s^2$. No entanto, um dos elétrons $4f$ é fracamente ligado, comportando-se assim quase como um elétron $5d$ dos outros três Lantanídeos, ou seja, sua remoção requer praticamente a mesma energia que um elétron $5d$.^(2. 11)

Por outro lado, poucos Lantanídeos podem originar íons di ou tetravalentes. Tal capacidade se acha intimamente relacionada com sua posição na sequência dos elementos dentro da série. Existem três configurações eletrônicas particularmente estáveis; são elas a do La^{+3} ($4f^0, 5s^2, 5p^6$), do Gd^{+3} ($4f^7, 5s^2, 5p^6$) e do Lu^{+3} ($4f^{14}, 5s^2, 5p^6$), em que os orbitais $4f$ se encontram respectivamente vazios, ocupados pela metade e completamente ocupados. Dessa forma os estados di e tetravalentes podem ser considerados como resultado da tendência para adoção dessas configurações através da perda de mais ou menos do que três elétrons. Por exemplo, o Cério ($Z = 58$) adquire a configuração do íon La^{+3} por meio da remoção de quatro elétrons e a consequente formação do íon Ce^{+4} . Para o Praseodímio ($Z = 59$), a perda de quatro elétrons produz uma configuração apenas aproximada a do íon La^{+3} . Os íons Eu^{+2} e Tb^{+4}

possuem a configuração eletrônica do íon Gd^{+3} . O íon Sm^{+2} apenas se aproxima desta última. Finalmente, o íon Yb^{+2} tem a estrutura do íon Lu^{+3} . A tabela (2-I) representa as relações das configurações eletrônicas dos vários estados de valência dos Lantanídeos^(2, 11).

Elemento	Configurações eletrônicas prováveis			Estados de valência
	Ln 2+	Ln 3+	Ln 4+	
La		$4f^0$		+3
Ce		$4f^1$		+3,+4
Pr		$4f^2$		+3,+4
Nd		$4f^3$		+3
Pm		$4f^4$		+3
Sm	$4f^6$	$4f^5$		+2,+3
Eu	$4f^7$	$4f^6$		+2,+3
Gd		$4f^7$		+3
Tb		$4f^8$		+3,+4
Dy		$4f^9$		+3
Ho		$4f^{10}$		+3
Er		$4f^{11}$		+3
Tm		$4f^{12}$		+3
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$		+2,+3
Lu		$4f^{14}$		+3

Tabela 2-I - Configuração eletrônica dos vários níveis de valência dos elementos terras raras onde a abreviação Ln x+ refere se ao lantanídeo ionizado.

2 - 3 - Ions Terras Raras em Sólidos

É possível a obtenção de compostos monocristalinos a partir de sais das terras raras, tanto no caso dos íons trivalentes, quanto dos divalentes. Eles podem estar presentes no cristal ou como parte da rede cristalina ou como impurezas dopantes. De um modo ou de outro entretanto, a influência do campo cristalino através do Efeito Stark é muito menos sentida nos íons trivalentes do que nos divalentes^(2. 13,14). Isso ocorre devido ao fato do íon trivalente ser mais blindado que o íon divalente e o motivo é bastante simples. A perda de elétrons devida ao processo de oxidação implica na redução do raio atômico, ou seja, a camada sobrevivente passa a ser mais fortemente atraída pelo núcleo. Dessa forma a camada composta pelo sub-nível $4f^{n-1}$ do íon trivalente se fecha numa órbita mais interna do que a camada $4f^n$ do íon divalente. Com isso a blindagem devida a camada composta pelos sub-níveis $5s^2$ e $5p^6$ se torna mais eficaz no íon trivalente. Como consequência disso o Eu^{+3} sofre muito menos a influência do campo cristalino quando no cristal. De fato a influência do campo cristalino via efeito Stark em cristais com Eu^{+3} é muito menor que a interação $\vec{L} \cdot \vec{S}$ do átomo em si^(2. 15). Lembramos ainda que alguns dos íons divalentes mantêm na sua estrutura eletrônica os elétrons $4f$ fracamente ligados, provocando uma pequena interação $4f$ $5d$, e definindo com isso transições ao nível do infravermelho.^(2. 16)

2 - 4 - Análise Espectroscópica

Se tivermos em vista a baixa perturbação causada pelo campo cristalino, os níveis de energia dos íons trivalentes dentro do cristal podem, em primeira aproximação, ser comparados aos íons livres. Isto é importante quando consideramos a localização dos grupamentos de linhas dos níveis degenerados obtidos no espectro de absorção ou luminescência. Para o entendimento da espectroscopia óptica é importante ter em vista o que se chama de notação espectroscópica, definida abaixo:^(2. 12,17)

S = momento de spin total da camada de transição

L = momento angular total da camada de transição

J = momento total. Por definição, $J = S \pm L$

Uma vez que estamos interessados na camada de transição devemos analisar no caso dos terras raras a camada $4f^n$, segundo o seguinte padrão de procedimento:

1) Preencher os orbitais da camada em questão com todos os elétrons disponíveis segundo a regra de Hund.

O número total de orbitais do sub-nível f é $14/2 = 7$ de modo que:

-3	-2	-1	0	1	2	3	
							onde $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

$L = x(-3) + x(-2) + x(-1) + x(0) + x(1) + x(2) + x(3)$ onde x vale 1 ou 2 segundo o preenchimento de cada orbital pela regra de Hund.

2) O spin de cada elétron é $\pm 1/2$ sendo possível existir até dois elétrons por orbital com spins opostos. Fazemos então a contagem do spin total.

3) $J = L + S$ se mais da metade dos orbitais estiver completa.

$J = L - S$ se menos da metade dos orbitais estiver completa.

Assim, para o Eu^{+9} temos a seguinte conversão:

f completo = 7 orbitais $\longrightarrow$

-3	-2	-1	0	1	2	3
↑	↑	↑	↑	↑	↑	

$$L = |1(-3) + 1(-2) + 1(-1) + 1(1) + 1(2)| = |-3| = 3 \longrightarrow F$$

$$S = 3$$

$$J = 3 - 3 = 0$$

Portanto em notação espectroscópica $4f^6 = {}^7F_0$.

Durante o processo de excitação por fótons, os íons terras raras livres, tem a estrutura de sua camada de transição alterada devido à redistribuição dos momentos angulares e de spins totais. Isto ocorre naturalmente, devido ao salto de um dos elétrons dessa camada para camadas mais externas. Em notação espectroscópica, esse rearranjo define possibilidades de transição entre os diversos

níveis $^{2s+1}L_J$. O diagrama da figura (2.1) mostra os níveis de energia em notação espectroscópica de íons trivalentes dos elementos terras raras, inseridos como dopantes em cristais de Cloreto de Lantânio^(2.18). Esses espectros podem ser, conforme salientamos anteriormente, aproximados pelos dos íons livres. Estes últimos por sua vez foram extensivamente estudados por Dieke e Grosswhite na década de 60. Eles obtiveram ótimos resultados através de descargas elétricas controladas, em atmosfera rarefeita de gases das terras raras^(2.18). No esquema da figura (2.1), a separação devido ao Efeito Stark é representada pela espessura das diferentes barras e os níveis assinalados com um semi-círculo são os que fluorescem, devido ao decaimento radiativo.

2 - 5 - O íon Eu^{+3} e o Campo Cristalino

Pelo que se pode ver na figura (2.1), o esquema de níveis do íon Eu^{+3} consiste de um estado fundamental 7F e multipletos, bem separados dos estados excitados 5D , 5G , 5L e seus multipletos. Da mesma forma os multipletos 5D_0 , 5D_1 e 5D_2 embora próximos, não se misturam. Por outro lado, todos os níveis remanescentes reúnem-se excessivamente próximos uns dos outros, praticamente quase se misturando. Quando o Eu^{+3} é inserido na rede, os multipletos 7F_J e 5D_J não se misturam, mantendo quase a mesma separação de quando livre. Isto torna possível confirmar a suposição de que a fraca

dos de mesmo número quântico L , rotulados pelo número quântico J .

Uma vez inserido no campo cristalino, o efeito stark abre cada sub nível degenerado em J , conforme a simetria envolvida.

Embora possa parecer o contrário numa primeira análise, a configuração base que gera a estrutura desses níveis não é a $4f^n$. Se assim fosse todas as transições observadas ocorreriam via dipólo magnético quando na realidade ocorrem a maioria das vezes via dipólo elétrico. Isto sugere uma mistura de configurações do tipo $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$, a qual pode permitir uma adequada paridade tornando permitidas as transições via dipólo elétrico. Essa mistura de configurações pode ocorrer em materiais sem simetria de inversão. Ela foi introduzida pela primeira vez por Judd e Ofelte em 1962 e pode ser descrita pelo seguinte elemento de matriz:^(2. 8)

$$\sum_{\beta} \frac{\langle b | V_i | \beta \rangle \langle \beta | P | a \rangle}{(E_b - E_{\beta})} + cc, \quad (2.2)$$

onde V_i é o termo do campo cristalino de ordem impar, P é o operador de dipólo elétrico, $|a\rangle$ e $|b\rangle$ os estados da configuração $4f^n$ e $|\beta\rangle$ o estado da configuração base $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$.

A expressão (2.1) é obtida através do uso adequado da teoria de perturbação independente do tempo, e algumas aproximações no modelo permitem obter regras de seleção para transições via dipólo elétrico em ions terras raras. São elas:^(2. 8)

a) $\Delta J < 6$

b) Para terras raras com número par de eletrons na camada otica-

mente ativa, b-1) $J = 0 \rightarrow J' = 0$	Proibida.
b-2) $J = 0 \rightarrow J' = \text{impar}$	Fraca.
b-3) $J = 0 \rightarrow J' = \text{Par}$	Forte.
b-4) $J = 1 \rightarrow J' = 2$	Permitida unicamente para polarização circular.

2 - 7 - Aluminato de Európio

Os aluminatos das terras raras foram detalhadamente estudados por Geller e Bala^(2. 20) na década de 50, por análises cristalográficas. Eles determinaram a existência de pelo menos dois tipos de estruturas, diferentes uma da outra. São elas:^(2. 20)

- 1) Os aluminatos dos íons trivalentes de Gd, Sm e Eu, pertencentes ao grupo espacial cristalográfico $D_{2h}^{16} - Pbnm$.
- 2) Os aluminatos dos íons trivalentes de Nd, Pr e La, pertencentes ao grupo espacial $D_{3d}^5 - R_{3m}$.

O aluminato de Európio, EuAlO_3 , bem como os aluminatos de Gd ou Sm podem ser crescidos pelo método Czochralski à temperaturas próximas de 2000 C^(2. 21). Eles compõem uma classe de substâncias cuja fórmula geral é dada por ABO_3 . Além disso, o raio iônico do cátion A é maior que o do cátion B. Essa diferença determina o

FIGURA 2.2 – Esquema mostrando a coordenação dos vários íons numa estrutura perovskita perfeita. (Ref. 2.22)

processo de cristalização do composto numa estrutura denominada Perovskita^(2. 22). Essa estrutura consiste em seis ânions O^{-2} em torno do cátion B^{+3} , formando um octaedro regular. Estes octaedros por sua vez se situam nos vértices de um cubo com cátion A^{+3} no centro, envolto por doze ânions O^{-2} e oito cátions B^{+3} conforme mostra a figura (2.2). Quando A e B são respectivamente Európio e Alumínio, a estrutura não é cúbica perfeita, mas apresenta uma distorção ortorrômbica. Podemos fazer uma análise estrutural do $EuAlO_3$ através dos dados cristalográficos de seu isoestrutural $GdFeO_3$, obtidos por Geller^(2. 20) em 1956. A figura (2.3) mostra a cela unitária de $EuAlO_3$. Na figura (2.4) temos a projeção ortogonal de duas celas unitárias no plano cristalográfico (001), e a figura (2.5) mostra as projeções ortogonais de uma quarta parte da projeção anterior rodada de 45° com respeito a (a). Estas duas últimas mostram claramente a distorção ortorrômbica, tendo em vista os parâmetros do $EuAlO_3$ definidos na tabela (2-II).^(2. 23)

FIGURA 2.3 – Cela unitária de $EuAlO_3$ mostrando a pseudo-cela monoclinica sustentada nos eixos a, b e c. (Ref. 2.20)

Ion	Posição	x	y	z
Gd ⁺³	4 (c)	- 0.018	0.060	0.25
Fe ⁺³	4 (b)	0.5	0	0
Or ⁻²	4 (c)	0.05	0.47	0.25
OII ⁻²	8 (d)	-0.29	0.275	0.05

TABELA 2.II – Parâmetros estruturais e posições de Wyckoff para os vários átomos do GdFeO₃ (Ref. 2.20)

A tabela (2-III) mostra os dados cristalográficos mais gerais dos aluminatos incluindo é claro o EuAlO₃, que é uma das amostras utilizadas neste trabalho. (2. 20)

Monocristal	Constantes da rede			Vol. por cela unitária	Raio-X den- sidade (g.cm-3)	Dimensões da pseudocela		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)			a (= c) (Å)	b (Å)	β (Å)
GdAlO ₃	5.247	5.304	7.447	207.3	7.43	3.731	3.724	90.6
EuAlO ₃	5.271	5.292	7.458	208.0	7.25	3.734	2.729	90.2
SmAlO ₃	5.285	5.290	7.473	208.9	7.16	3.739	3.739	90.1
YAlO ₃	5.179	5.329	7.370	203.4	5.35	3.716	3.716	91.6

TABELA 2.III – Dados cristalográficos gerais dos aluminatos com distorção ortorrômbica (Ref. 2.20)

Essa distorção ortorrômbica no Aluminato de Európio é responsável em última análise por uma queda de simetria no sistema. Devido a ela o Eu⁺³ deixa de sentir um campo cristalino com simetria de grupo pontual O_h e passa a sentir um campo com simetria pontual Cs (2. 29). Na tabela (2-IV) podemos ver os grupos pontuais de cada átomo no cristal de EuAlO₃. (2. 20)

Átomo	Simetria local
Eu ⁺³	Cs
Al ⁺³	Cl
Or ⁻²	Cl
OII ⁻²	Cs

TABELA 2.IV – Grupos pontuais de simetria do cristal EuAlO₃

(Ref 2.20)

FIGURA 2.4 — Projeção ortogonal de duas células unitárias do EuAlO_3 no plano $(0, 0, 1)$. Os parâmetros correspondem às coordenadas da Tabela II. (Ref. 2.23)

FIGURA 2.5 — Quarta parte da cela unitária, (I) rotada 45° com respeito à figura (10) e (II) é a projeção direta, ortogonal ao plano $(0, 0, 1)$. (Ref. 2.23)

2 - 8 - Garnet Germanato com Eu^{+3}

A estrutura cristalina garnet define-se pelo grupo espacial O_h^{10} , e é convenientemente expressa pela fórmula química do tipo $(A_3) [B_2] (C_3) O_{12}$. De acordo com a definição^(2. 24) de Gilleo e Geller, $\{ \}$ representa um sítio dodecaedro c, $[]$ representa um sítio octaedro a, e $()$ um sítio tetraedro d, veja tabela (2-V). Diversos íons podem ocupar os sítios a, c e d determinando assim uma grande variedade de garnets.^(2. 25)

Simetria pontual	222	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{1}$
Posição e grupo espacial	24 c	16 a	24 d	96 h
Fórmula típica ideal	$\{ \}$	$[]$	$()$	0, 2
Coordenação típica para o oxigênio	8	6	4	—
Tipo de poliedro	Dodecaedro	Octaedro	Tetraedro	—

Tabela (2.V) – Descrição da estrutura *garnet*. (Ref. 2.25)

A estrutura é completamente determinada por três parâmetros posicionais do átomo de oxigênio além dos parâmetros termovibracionais do oxigênio e dos três outros átomos. Tanto o germanio como o silício podem ocupar o sítio octaedro originando dois tipos de garnet, o germanato e o silicato. Ambos foram estudados por Menzer em 1928 através de fotografias de raios-X, o que lhe permitiu determinar os parâmetros posicionais de um grande número de garnets naturais^(2. 26). Tanto os garnets silicatos como os germanatos podem ser crescidos por técnicas hidroterâmicas, sendo sintetizados através de quantidades apropriadas de reagentes óxidos numa temperatura de 1200 a 1250 C.^(2. 25)

Uma considerável atenção tem sido dispendida nesses últimos anos para o estudo de espectros de absorção e emissão dos íons terras raras em cristais do tipo garnet. A análise da absorção e fluorescência, do Eu^{+3} no garnet $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_9\text{O}_{12}$, revela a existencia de dois sitios diferentes para o Eu^{+3} . Ele pode entrar na rede em substituição ao Ca^{+2} e o Ga^{+3} e essa possível dopagem, é justificada^(2, 27) pelos raios iônicos muito próximos: Eu^{+3} ($r = 0.98 \text{ \AA}$), Ca^{+2} ($r = 0.99 \text{ \AA}$) e Y^{+3} ($r = 0.93 \text{ \AA}$). Segundo Pannel esses sitios comportam simetrias do grupo pontual D_2 e C_{4i} os quais permitem transições do tipo ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, que são proibidas por regras de seleção.^(2, 27) Nosso sistema em estudo tambem é um garnet germanato $(\text{Ca}_9) [\text{Ga}_2] (\text{Ge}_9) \text{O}_{12}$ dopado com Eu^{+3} . Nesse caso entretanto o Eu^{+3} só pode ocupar o sitio do Ca^{+2} , pois o raio ionico do Ga^{+3} é significativamente diferente.

CAPITULO 3

INTERACAO DA RADIACAO COM A MATERIA

3 - 1 - Operador evolução temporal

e

Diagramas de Feynman

De acordo com os princípios básicos da mecânica quântica, a probabilidade de que num instante t , um estado $|\psi(t)\rangle$ seja um auto-estado do operador H_0 com energia E_k , denotado por $|k\rangle$, é dada por:^(3.1)

$$P_k(t) = |\langle k | \psi(t) \rangle|^2 \quad (3.1)$$

Dessa forma portanto a definição (3.1) permite calcular a probabilidade de transição entre um estado e outro, de um elétron num átomo, sujeito a uma Hamiltoniana do tipo:

$$H(t) = H_0 + \lambda V(t) , \quad (3.2)$$

onde H_0 representa o Hamiltoniano do átomo livre independente do tempo, e $\lambda V(t)$ a perturbação eletromagnética de um campo fotônico dependente do tempo, ao qual o átomo está submetido. Este é basicamente o princípio das técnicas de espectroscopia, ou seja,

submeter átomos de um meio qualquer, a uma excitação por ondas eletromagnéticas e verificar as transições de seus elétrons entre os níveis de energia. A maioria dos efeitos nas técnicas de ótica não linear, se resume em alguma combinação de absorção e emissão de fótons, pelos átomos excitados. Dessa forma, para se calcular a probabilidade de ocorrência de qualquer um desses efeitos óticos através da expressão (3.1), torna-se necessário conhecer o estado $|\psi(t)\rangle$ resultante do processo de perturbação eletromagnética. Em princípio, isto pode ser feito pela equação de Schrodinger:

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} \quad (3.3)$$

É do nosso conhecimento entretanto, a dificuldade inerente a tal processo, se levado a níveis de resolução analítica. Por outro lado, as técnicas de expansão em séries de termos perturbativos de sucessivas ordens são factíveis. Uma dessas técnicas emprega o que é conhecido por operador evolução temporal $U(t_b, t_a)$. Tal operador satisfaz a seguinte relação: ^(9. 2)

$$|\psi(t_b)\rangle = U(t_b, t_a) |\psi(t_a)\rangle \quad \text{com } t_b > t_a, \quad (3.4)$$

onde $U(t_b, t_a)$ pode ser descrito por uma série de termos de várias ordens e cuja definição pode ser encontrada em diversos textos de mecânica quântica avançada. ^(9. 2,3)

Define-se $U(t_b, t_a)$ tal que:

$$U(t_b, t_a) = U^{(0)}(t_b, t_a) + U^{(1)}(t_b, t_a) + U^{(2)}(t_b, t_a) + \dots + U^{(n)}(t_b, t_a) \quad (3.5)$$

Se $\lambda = 0$ em (3.2), ao aplicarmos (3.4) em (3.3) obtemos o termo de ordem zero de (3.5):

$$U^{(0)}(t_b, t_a) = \exp \left[-i \frac{H_0(t_b - t_a)}{\hbar} \right] = \sum |m\rangle \langle m| \exp \left[-i \omega_m (t_b - t_a) \right], \quad (3.6)$$

onde $\omega_m = E_m / \hbar$, $|m\rangle$ é o auto-estado de H com energia E_m isto é, $H|m\rangle = \hbar\omega_m|m\rangle$ e $\sum |m\rangle \langle m| = 1$ se apoia no teorema da completeza. Estamos interessados entretanto, numa solução perturbativa onde H depende explicitamente do tempo, tal como em (3.2). Dessa forma, os termos de (3.5) são convenientemente expressos por^(9, 2):

$$U^{(1)}(t_b, t_a) = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} U^{(0)}(t_b, t) V(t) U^{(0)}(t, t_a) dt \quad (3.7)$$

$$U^{(2)}(t_b, t_a) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_1} U^{(0)}(t_b, t_1) V(t_1) U^{(0)}(t_1, t_2) V(t_2) U^{(0)}(t_2, t_a) dt_1 dt_2, \quad (3.8)$$

$$U^{(3)}(t_b, t_a) = \left[\frac{-i}{\hbar} \right]^3 \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_1} \int_{t_a}^{t_2} U^{(0)}(t_b, t_1) V(t_1) U^{(0)}(t_1, t_2) V(t_2) U^{(0)}(t_2, t_3) V(t_3) U^{(0)}(t_3, t_a) dt_1 dt_2 dt_3, \quad (3.9)$$

onde $t_b > t_1 > t_2 > t_3 > \dots > t_a$.

Note que então, dadas as definições (3.4) e (3.5) podemos escrever:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle + |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots + |\psi^{(n)}(t)\rangle + \dots \quad (3.10)$$

$$|\psi^{(n)}(t_b)\rangle = U^{(n)}(t_b, t_a) |\psi(t_a)\rangle \quad (3.11)$$

Assim podemos calcular a função de onda resultante do sistema atômico sob bombeio de um campo fotônico, "radiação eletromagnética", a nível de qualquer ordem, o que em última análise permite obter resultados de interações envolvendo um, dois, três ou mais fótons. Tendo isto em mente, ao utilizarmos o resultado (3.10) para a expressão (3.1) devemos antes de mais nada saber que tipo de interação está envolvida no processo. Isto se torna bastante claro com o uso do que é conhecido como diagrama de Feynman.^(9. 2) O diagrama de Feynman, mostrado com detalhes na figura (3.1), é uma das maneiras mais convenientes de representar a interação entre a radiação e a matéria, a nível de transições quânticas, com a consequente absorção, emissão ou espalhamento de fótons.

Na sequência da figura (3.2) mostramos quatro exemplos para processos diferentes de interações energéticas em diagramas de níveis, com os correspondentes diagramas de Feynman. Neles, a linha sólida representa a evolução temporal viável, os vértices o ponto de interação fóton-matéria e as flechas onduladas os fótons. As flechas incidentes na linha do tempo representam fótons

FIGURA 3.1 – No exemplo de uma sequência de transições por um sistema de quatro níveis, acima, a absorção de dois fótons ω_1 e ω_2 , e a emissão de um fóton ω_3 , é representada por um diagrama de Feynman, abaixo. Nele, cada linha sólida representa um estado $|n\rangle$, $|m\rangle$, $|k\rangle$, ou $|s\rangle$, separados por vértices. As linhas onduladas representam fótons incidentes, quando a seta entra no vértice, e emitidos quando a seta sai do vértice.

O sistema evolui de um estado para outro em cada instante de interação entre os fótons e o sistema, t_3 , t_2 , $t_1 \rightarrow t$, situados em cada vértice.

absorvidos enquanto as que saem da linha do tempo são os fótons emitidos.^(3.2) Na figura (3.2-a) temos um processo de absorção de dois fótons de frequências ω_1 e ω_2 . Em (3.2-b) temos o exemplo de um processo de espalhamento que pode ser a representação do efeito Raman. Em (3.2-c) temos a representação do processo de espalhamento conhecido como Hiper-raman.^(3.4) A figura (3.2-d) por sua vez mostra uma mistura de quatro ondas a qual sobre condições específicas pode determinar a ocorrência de vários efeitos não lineares, entre eles o CARS^(3.5), conforme veremos mais adiante.

Devemos nos atentar aqui, para o fato de que ao calcularmos $|\psi(t)\rangle$ através de (3.10) e (3.11), optamos pelo elemento da série, correspondente ao número de fótons envolvidos no diagrama de Feynman que denota o efeito de nosso interesse, já que inúmeros outros efeitos podem ocorrer simultaneamente. Começaremos com o exemplo da figura (3.2-a) onde o campo elétrico no sítio atômico, durante o bombeio fotônico é dado por:

$$\vec{E}(t) = \frac{\vec{E}_1}{2} e^{-i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} + \frac{\vec{E}_2}{2} e^{-i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t)} + cc \quad (3.12)$$

Embora trate-se de uma interação a dois fótons, cujo potencial de perturbação é definido por (3.13), vamos inicialmente calcular a função de onda de primeira ordem, temos:

$$V(t) = - \vec{p} \left[\frac{\vec{E}_1}{2} e^{i\omega_1 t} + \frac{\vec{E}_2}{2} e^{i\omega_2 t} + cc \right] e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.13)$$

FIGURA (3.2 – a) – Diagrama de níveis e correspondente diagrama de Feynman indicando um processo de absorção de dois fótons.

FIGURA (3.2 – b) – Diagrama de níveis e correspondente diagrama de Feynman indicando a sequência do espalhamento que caracteriza o efeito Raman.

FIGURA (3.2 – c) – Diagrama de níveis e correspondente diagrama de Feynman indicando a sequência característica do processo de espalhamento conhecido como hiper-Raman.

FIGURA (3.2 – d) – Diagrama de níveis e correspondente diagrama de Feynman representando o processo de mistura de ondas que define o efeito CARS.

$$\omega_1 = \omega_3$$

onde $\vec{P}$ representa o momento de dipolo do átomo em questão.

Vamos imaginar inicialmente o átomo no seu estado fundamental $|n\rangle$, de modo a ter sua função de onda representativa no tempo t , expressa por (3.11) e depois (3.7):

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(t)\rangle &= U^{(1)}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\ &= \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t U^{(0)}(t, t_1) V(t_1) U^{(0)}(t_1, t_0) dt_1 \right] |n\rangle. \end{aligned} \quad (3.14)$$

De (3.6) entretanto temos:

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t, t_1) V(t_1) |n\rangle &= \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} (t - t_1) \right] V(t_1) |n\rangle \\ &= \sum_m |m\rangle \langle m| \exp \left[-i \omega_m (t - t_1) \right] V(t_1) |n\rangle, \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t_1, t_0) |n\rangle &= \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} (t_1 - t_0) \right] |n\rangle \\ &= \exp \left[-i \omega_n (t_1 - t_0) \right] |n\rangle. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Substituindo (3.15) e (3.16) em (3.14), vem que:

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} (t - t_1) \right] V(t_1) \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} (t_1 - t_0) \right] dt_1 |n\rangle, \\ |\psi^{(1)}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_{t_0}^t |m\rangle \langle m| \exp \left[-i \omega_m (t - t_1) \right] V(t_1) \exp \left[-i \omega_n (t_1 - t_0) \right] dt_1 |n\rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

A rigor deveríamos colocar os quatro termos de (3.13) em (3.17), isto é: $|\psi^{(1)}\rangle = |\psi_{(1)}^{(1)}\rangle + |\psi_{(2)}^{(1)}\rangle + |\psi_{(3)}^{(1)}\rangle + |\psi_{(4)}^{(1)}\rangle$, onde o índice inferior indica cada termo do potencial. A título de exemplo, vamos analisar apenas o termo que envolve $\vec{E}_1^* \exp(-i\omega_1 t)$ e ver no que isso resulta. Nesse caso, fazendo $t_0=0$ e considerando $\vec{E}_1^* = \vec{E}_1 E_1^*$ interagindo em t_1 temos:

$$|\psi_{(1)}^{(1)}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t \langle m | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{E}_1 \cdot \vec{p} | n \rangle \frac{E_1^*}{2} e^{i(\omega_m n - \omega_1)t_1} e^{-i\omega_m t} e^{i\omega_1 t_0} dt_1 | m \rangle \quad (3.18)$$

Nesse ponto do problema, nossa tarefa consiste em calcular:

$$\langle \phi_m | e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{E}_1 \cdot \vec{p} | \phi_n \rangle \quad (3.19)$$

Numa transição eletrônica característica podemos escrever em ordem de grandeza: ^(3.6)

$$\vec{k} \cdot \vec{r} \simeq k r \simeq \frac{Z \alpha}{2}, \quad (3.20)$$

onde Z é o número atômico do átomo, e $\alpha = 1/137$ é a constante de estrutura fina. se tivermos em vista que $Z\alpha/2 \ll 1$ torna-se claro que $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, de tal forma a podermos expandir $\exp(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r})$ em série de potências. Desta forma temos:

$$e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\pm 1)^n}{n!} (\vec{k} \cdot \vec{r})^n \quad (3.21)$$

Até ordem $Z\alpha$ portanto:

$$e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cong 1 \quad , \quad (3.22)$$

de modo que:

$$\langle \phi_m | e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{r}_1} \vec{\varepsilon}_1 \cdot \vec{P} | \phi_n \rangle \simeq \langle \phi_m | \vec{\varepsilon}_1 \cdot \vec{P} | \phi_n \rangle , \quad (3.23)$$

onde $\vec{r}_1$ é a posição do átomo. Tal aproximação é denominada de aproximação de dipolo, e ela reflete profundamente o fato de supormos que o comprimento de onda da radiação é muito maior que as dimensões eletrônicas características da matéria com a qual a radiação interage.^(9, 10) Definindo então:

$$\langle \phi_m | \vec{\varepsilon}_1 \cdot \vec{P} | \phi_n \rangle = \mu_{1, mn} \quad , \quad (3.24)$$

e substituindo (3.24) em (3.18) obtem-se:

$$|\psi_{(1)}^{(1)}(t)\rangle = -\frac{iE_1^*}{2} \sum_m \mu_{mn} e^{i\omega_n t_0} e^{-i\omega_m t} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega_1)} \right] |m\rangle. \quad (3.25)$$

Os outros três termos do potencial definido em (3.13) nos fornece expressões análogas à (3.25), para ω_1 , $-\omega_2$ e ω_2 . Considerando a soma dos quatro termos ou seja:

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = |\psi_{(1)}^{(1)}(t)\rangle + |\psi_{(2)}^{(1)}(t)\rangle + |\psi_{(3)}^{(1)}(t)\rangle + |\psi_{(4)}^{(1)}(t)\rangle \quad (3.26)$$

Podemos escrever explicitamente:

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2\hbar} \sum_m \left[E_1^* \mu_{1,mn} e^{i\omega_n t_0} e^{-i\omega_m t} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega_1)} \right) \right. \\ + E_1 \mu_{1,mn} e^{i\omega_n t_0} e^{-i\omega_m t} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega_1)} \right) \\ + E_2^* \mu_{2,mn} e^{i\omega_n t_0} e^{-i\omega_m t} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega_2)} \right) \\ \left. + E_2 \mu_{2,mn} e^{i\omega_n t_0} e^{-i\omega_m t} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega_2)} \right) \right] |m\rangle. \quad (3.27) \end{aligned}$$

De acordo com o diagrama de Feynman da figura (3.2-a) e considerando o resultado (3.27) é fácil concluir que cada vértice torna evidente algum processo de um único fóton. A absorção envolve os termos $\exp(-i\omega_1)$ e $\exp(-i\omega_2)$ enquanto os termos $\exp(i\omega_1)$ e $\exp(i\omega_2)$ indicam processos de emissão estimulada que podem ocorrer, muito embora não estejam representados em (3.2-a).

Para analisar os processos via dois fótons devemos calcular $|\psi^{(2)}(t)\rangle$. Podemos calcular por exemplo a função de onda correspondente ao processo de absorção de dois fótons referente à figura (3.2-a). Fazendo uso de (3.11) e (3.8) temos:

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = U^{(2)}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

$$= \left[\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} U^{(0)}(t, t_1) V(t_1) U^{(0)}(t_1, t_2) V(t_2) U^{(0)}(t_2, t_0) dt_1 dt_2 \right] |n\rangle \quad (3.28)$$

Novamente, utilizando (3.6), temos:

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t_2, t_0) |n\rangle &= \exp \left[-\frac{iH_0(t_2 - t_0)}{\hbar} \right] |n\rangle \\ &= \exp \left[-i\omega_n(t_2 - t_0) \right] |n\rangle, \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t_1, t_2) |n\rangle &= \exp \left[-\frac{iH_0(t_1 - t_2)}{\hbar} \right] V(t_2) |n\rangle \\ &= \sum_m |m\rangle \langle m| \exp \left[-i\omega_m(t_1 - t_2) \right] V(t_2) |n\rangle, \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t, t_1) |n\rangle &= \exp \left[-\frac{iH_0(t - t_1)}{\hbar} \right] V(t_1) |n\rangle \\ &= \sum_s |s\rangle \langle s| \exp \left[-i\omega_s(t - t_1) \right] V(t_1) |n\rangle, \end{aligned} \quad (3.31)$$

Substituindo (3.31), (3.30), (3.29) em (3.28), pode-se obter:

$$\begin{aligned} |\psi^{(2)}(t)\rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 \exp \left[-\frac{iH_0(t - t_1)}{\hbar} \right] V(t_1) \exp \left[-\frac{iH_0(t_1 - t_2)}{\hbar} \right] \\ &\quad V(t_2) \exp \left[-\frac{iH_0(t_2 - t_0)}{\hbar} \right] |n\rangle, \end{aligned}$$

ou na forma:

$$\begin{aligned}
 |\psi^{(2)}(t)\rangle = & \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \sum_s \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 \exp[-i\omega_s(t-t_1)] V(t_1) |s\rangle\langle s| \\
 & \exp[-i\omega_m(t_1-t_2)] V(t_2) |m\rangle\langle m| \exp[-i\omega_n(t_2-t_0)] |n\rangle. \quad (3.32)
 \end{aligned}$$

A expressão (3.32) porém, contém dois termos do potencial $V(t)$, que se definido agora, pelas quatro componentes de (3.13), possibilita uma combinação de 16 termos para $|\psi^{(2)}\rangle$. Por exemplo, a solução do termo envolvendo $-\vec{p} \cdot \vec{E}_1^*$ e $-\vec{p} \cdot \vec{E}_2^*$ nos fornece:

$$|\psi_{-\omega_1, -\omega_2}^{(2)}(t)\rangle = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \sum_s \frac{E_1^* E_2^*}{4} \frac{\mu_{1mn} \mu_{2sm}}{\omega_{mn} - \omega_1} \left[\frac{e^{i(\omega_{sn} - \omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{sn} - \omega_1 - \omega_2)} \right] |s\rangle. \quad (3.33)$$

com $\omega_{sn} = (E_s - E_n)/\hbar$.

Os termos $e^{i\omega_{mt_0}}$, $e^{i\omega_{mt}}$, e $e^{i\omega_{2t}}$, foram suprimidos de (3.33) já que o produto, com seus conjugados no cálculo definido em (3.1), é igual à unidade. O primeiro termo do segundo membro da expressão (3.27) e o resultado (3.33) permite calcular através da expressão (3.1), a probabilidade de encontrar o átomo no estado K no tempo t, pela ocorrência da absorção de um ou dois fótons respectivamente. Com efeito, temos para um fóton:^(9, 2)

$$P_K = \frac{|\vec{E}_1|^2}{4 \hbar^2} |\mu_{1kn}|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{kn} - \omega_1)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{kn} - \omega_1) \right]^2}, \quad (3.34)$$

com $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$.

E para dois fótons:^(3. 2,7)

$$P_K = \frac{|\vec{E}_1|^2 |\vec{E}_2|^2}{16 \hbar^4} \frac{|\mu_{1mn}|^2 |\mu_{2km}|^2}{(\omega_{mn} - \omega_1)^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kn} - \omega_1 - \omega_2) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{kn} - \omega_1 - \omega_2) \right]^2} \quad (3.35)$$

3 - 2 - Processos Multifotônicos

Embora os processos envolvendo muitos fótons tenham sido considerados teoricamente desde os primórdios da Mecânica Quântica, as experiências tiveram que esperar pelo desenvolvimento de fontes de luz de alta potência. Somente após o surgimento do laser na década de 60, foi possível a observação desses fenômenos de natureza não linear resultante da interação da luz com a matéria^(3. 8). A existência de termos não lineares compondo a polarização induzida, prevê a interação entre várias ondas, tornando possível a mistura de frequências ou como se costuma designar, fenômenos de modulação. Um dos primeiros fenômenos verificados no início dos anos 60 foi a geração do segundo harmônico de luz (347,2 nm) proveniente de um laser de rubi (694,3 nm) ao atravessar um cristal de quartzo. Este é um efeito descrito pelo termo quadrático da susceptibilidade elétrica, $\chi^{(2)}$.^(3. 8) Desde então uma grande variedade de outros efeitos não lineares foram estudados: mistura de frequências ópticas, geração de harmônicos, processos de absorção multifotônica, etc.^(3. 9)

Neste trabalho estamos particularmente interessados num processo multifotônico denominado CARS, cuja tradução explícita do inglês é: Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente. Na figura (3.3) temos a indicação do processo básico da mistura de quatro ondas capaz de originar o efeito CARS.

Trata-se, conforme indica o diagrama de níveis, de uma dupla ressonância estimulada por três fótons incidentes. O processo é basicamente uma mistura de quatro ondas que ocorre entre o estado fundamental, um nível real e dois níveis virtuais, gerando no ponto de ressonância, $\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$, um quarto fóton ω_4 comumente

designado de frequência anti-stokes. No caso específico do efeito CARS, $\omega_1 = \omega_s$ e o bombeamento é conseguido pelo uso de lasers pulsados devido a alta energia requerida no processo. Escolhendo se adequadamente as frequências dos lasers envolvidos podemos tornar o processo ressonante. Tal como no caso da absorção de dois fótons podemos calcular a probabilidade de ocorrência do efeito CARS, ou de qualquer efeito multifótons, seguindo o mesmo procedimento do tópico anterior. Nota-se entretanto a dificuldade imposta pelo excessivo número de termos a serem manipulados nas expressões que determinam a função de onda do sistema.

A idéia é então, com base nos resultados (3.34) e (3.35) delinear uma maneira mais prática de determinar as probabilidades de ocorrência de diferentes processos de interação entre matéria e radiação. O ponto chave é construir uma fórmula de recorrência a qual toma forma a partir das seguintes considerações: em primeiro lugar devemos levar em conta a interação átomo-radiação dentro da matéria, e portanto considerar os coeficientes do meio. O segundo passo implica na contagem dos fótons interagentes. Para tal, consideramos a energia de N fótons num espaço de volume V :^(3.10)

$$\int d^3r \frac{1}{8\pi} (\vec{E}_p^2 + \vec{B}_p^2) = \epsilon \frac{|\vec{E}_p|^2}{2\pi} V = N_p \hbar \omega_p, \quad (3.36)$$

onde

$$E_p = \left(\frac{\hbar \omega_p}{V \epsilon} \right)^{1/2} \sqrt{N_p} \quad (3.37)$$

Note que estamos estipulando o índice p , para denotar o tipo de fóton envolvido, isto é, direção e polarização. Assim, $\vec{E}_p$ e $\vec{B}_p$ se referem obviamente às frequências de índice p .

A expressão (3.36) permite quantizar o campo eletromagnético de modo a podermos contar os fótons envolvidos numa transição qualquer em vários átomos e não apenas em um. Pensando desta maneira podemos escrever: ^(9. 11)

$$E_p = \left(\frac{\hbar \omega_p}{V \epsilon} \right)^{1/2} \left[\begin{array}{l} \sqrt{N_p} \longrightarrow \text{absorção} , \\ \sqrt{N_p + 1} \longrightarrow \text{emissão} . \end{array} \right. \quad (3.38)$$

$$(3.39)$$

O significado de (3.38) relaciona a absorção de um quantum de luz por um elétron imerso em um meio cujo estado possui $N_p - 1$ quanta, cada um de frequência ω_p . Analogamente a equação (3.39) relaciona a emissão de um fóton por um átomo imerso num meio possuindo inicialmente N_p fótons de frequência ω_p . ^(9. 1) Observamos nas passagens (3.36) (3.37), (3.38) (3.39) que o índice ϵ , constante dielétrica do meio, passa a ser designado por ϵ_p . Note que assim, o produto $\mu \epsilon$ com $\mu = 1$, define o quadrado do índice de refração do meio para ω_p . O fato de tomarmos $\mu = 1$ está

plenamente de acordo com os materiais utilizados.^(9. 12)

Para construirmos uma fórmula de recorrência, faremos agora uso de (3.38) e (3.39) para definir a função de vértice f_v ,

$$f_v = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar \omega_p}{V \varepsilon_p} \right]^{1/2} \frac{\mu_{p\theta}}{\hbar} \begin{cases} e^{\pm i \vec{k}_p \vec{r}_\alpha} & \sqrt{N_p + 1} \rightarrow \text{criação} \\ e^{\pm i \vec{k}_p \vec{r}_\alpha} & \sqrt{N_p} \rightarrow \text{aniquilação} \end{cases}, \quad (3.40)$$

onde $\mu_{p\theta}$ representa um elemento de matriz que determina a probabilidade de transição entre os níveis de energia β e θ . A introdução da variável $\vec{r}_\alpha$ simplesmente estende o efeito a qualquer posição $\vec{r}_\alpha$ no material em questão. Na sequência definimos:

$$\omega_d = \omega_i - \omega_f, \quad (3.41)$$

onde ω_i representa a diferença de energia entre os dois níveis β e θ ou, nos diagramas de Feynman, entre dois vértices. ω_d por outro lado representa a diferença de energia processada, entre os níveis do átomo, pelos fótons interagentes. Definimos então a partir de f_v e ω_d , a função M_d :

$$M_d = \sum \left[\frac{\prod_{v=1}^q f_v}{\prod_{v=1}^q \omega_{d_v}} \right] \quad \text{para } q > 1, \quad (3.42)$$

onde o índice v é o índice de produto entre as funções f_v de cada vértice. Dessa maneira, cada vértice do diagrama de Feynman é representado virtualmente na função M_d , como uma probabilidade de

transição independente. Note que num diagrama de vértice unitário o denominador é unitário.

A soma sobre os estados intermediários evoca os vários estados entre os vértices que podem contribuir para possíveis transições virtuais. Ela é obviamente inerente a processos multifotônicos. O resultado (3.42) nos permite então definir a probabilidade de transição R_{IF} multifotônica através de uma fórmula geral, a qual corresponde à regra de ouro para o processo. ^(3.44)

$$R_{IF} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_d M_d(\alpha) \right|^2 \rho(\omega_{FI} - \omega_I) \quad , \quad (3.43)$$

com

$$\rho(\omega_{FI} - \omega_I) = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{FI} - \omega_T) t}{(\omega_F - \omega_T)^2} \quad , \quad (3.44)$$

onde em (3.44) ω_{FI} expressa a diferença exata de energia entre o nível de partida e o nível de chegada do sistema, enquanto ω_T representa a soma da energia dos fótons envolvidos no processo. A soma no índice d considera todos os possíveis diagramas de Feynman do sistema. Em última análise, isto significa somar as probabilidades de ocorrência de $q!$ diagramas de Feynman, ou seja, $q!$ esquemas de transições, cada um determinando sequências de transições diferentes dos mesmos níveis em questão. Isto ocorre porque num sistema com vários níveis, várias sequências diferentes de transições contribuem simultaneamente para um efeito final.

3 - 3 - Processos Dissipativos e Não Dissipativos

Antes de passar à descrição específica do efeito CARS é necessário analisar as definições de processos dissipativos e não dissipativos^(9. 11). Os processos ópticos dissipativos estão intrinsicamente relacionados às interações eletromagnéticas, capazes de depositar energia eletromagnética de modo irreversível no material interagente. Tais processos se revelam em geral por colisões ou decaimentos não radioativos. Um exemplo comum desse tipo de processo pode ser o efeito de fluorescência apresentado por todos elementos químicos. A fluorescência no caso dos íons das terras raras pode ocorrer, embora não necessariamente, a partir do bombeio de radiação não visível "ultravioleta" excitando átomos para níveis de energia da região. Na sequência do decaimento, parte dele ocorre por transferência de energia para a rede e parte por emissão radiativa.^(9. 19)

Os processos ópticos não dissipativos por sua vez relacionam-se às interações eletromagnéticas, as quais depositam energia eletromagnética de modo reversível no material interagente. A maneira mais prática entretanto, para diferenciar os dois processos, reside no fato de que a diferença de energia entre o estados inicial e final para processos não dissipativos é nula. Essa simplicidade entretanto não é redundante. Os processos óticos definidos por coerência de fase são tipicamente não dissipativos.^(9. 14) As consequentes implicações disto são bastante profundas no trato da

dinâmica do sistema, em termos da análise estatística de um emsemble de átomos. Para tratar o problema costuma-se denominar cada átomo sujeito ao processo como um *substituente*, do processo de espalhamento, pertencente ao emsemble. Assim, cada *substituente* é designado na figura (3.4) pelo vetor posição $\vec{r}_\alpha$. A figura mostra de forma esquemática um fóton incidente num conjunto de átomos e mais o fóton consequentemente espalhado.

Quando o processo é coerente, $\vec{k}_2$ é bem definido e determinado e portanto a probabilidade de ocorrência do espalhamento é o quadrado da soma, sobre todos os *substituintes*, da função de onda do sistema. Nesse caso, interessa apenas o processo em si, não tendo

importancia qual foi o substituinte espalhador. Dessa maneira, a probabilidade de transição definida por (3.43) deve assumir a forma: ^(9. 11)

$$R_{IF} = \frac{2\pi}{h} \sum_{\alpha} \left| \sum_{\alpha} M_{\alpha}(\alpha) \right|^2 \rho(\omega_{FI} - \omega_T) . \quad (3.45)$$

Por outro lado, quando o processo é incoerente $\tilde{K}_2$ é completamente indeterminado e assim a probabilidade de ocorrência do espalhamento é a soma, sobre todos os substituintes, do quadrado da função de onda resultante. Nesse caso $\tilde{K}_2$ é definido conforme o índice do substituinte, ou seja, cada substituinte contribui com uma probabilidade independente de ocorrência do processo. Segue-se ainda o fato de que para interações não dissipativas nós consideramos a seguinte restrição:

$$\omega_T = 0 . \quad (3.46)$$

Com isso, a função ρ oscilante definida em (3.44) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \omega_{FI} t \right]}{\left(\frac{\omega_{FI}}{2} \right)^2} = \frac{1 - \cos(\omega_{FI} t)}{2 \left(\frac{\omega_{FI}}{2} \right)^2} , \quad (3.47)$$

Expandindo $\cos(\omega_{FI} t)$ em série de potências, temos:

$$\cos(\omega_{FI} t) = 1 - \frac{(\omega_{FI} t)^2}{2!} + \frac{(\omega_{FI} t)^4}{4!} + \dots \quad (3.48)$$

Obviamente $(\omega_{FI} t) \ll 1$ já que $\omega_{FI} \rightarrow 0$. Isto justifica truncar a série no termo quadrático, de tal modo que (3.44) passa a ser $\rho \approx t^2$. Logo, para sistemas não dissipativos e coerentes a expressão geral (3.43) assume a forma: ^(3.11)

$$P_{IF} = \left| \frac{M_{IF}}{h} \right|^2 t^2 \quad (3.49)$$

onde definimos:

$$M_{IF} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} M_d(\alpha) \quad (3.50)$$

3 - 4 - O Efeito CARS

O efeito CARS é definido segundo o diagrama de níveis da figura (3.3) para o caso em que $\omega_1 = \omega_3$ ^(3.15) ou seja, tem-se uma única fonte de fótons para duas transições da sequência. Temos aqui um processo não dissipativo ^(3.11), além do que a onda gerada na mistura possui fase espacial coerente. Isso implica numa probabilidade de ocorrência definida pela expressão (3.49). O bombeamento, de um sistema com dois níveis reais, por um campo

fotônico composto pelo conjunto de frequências $2\omega_1$ e ω_2 em altas potências, gera um quarto fóton ω_4 , possibilitando não só a sequência de transições da figura (3.3), mas também outras vinte e tres sequências diferentes^(9, 11, 16). Isto significa que no processo de interação da radiação com a matéria proposto, vinte e quatro efeitos diferentes ocorrem simultaneamente sendo apenas um deles o CARS propriamente dito. O processo de ressonância definido pela combinação de frequências $(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2)$, com $\omega_1 = \omega_3$, não é entretanto exclusivo do efeito CARS. Das vinte e quatro combinações possíveis para uma mistura de quatro ondas, seis dentre elas possibilitam a geração do fóton $\omega_4 = (2\omega_1 - \omega_2)$ conforme se pode ver no esquema da figura (3.5). Observando os diagramas de níveis da figura, podemos eliminar os casos III, IV, V e VI, já que estes não tem absolutamente nada a ver com o efeito proposto na figura (3.3). Note que estes diagramas descrevem a absorção de dois fótons ω_1 e ω_3 e neste caso não existe ressonância com o nível real. Considerando o fato de que o processo CARS é o caso específico da mistura de quatro ondas para a qual $\omega_1 = \omega_3$, somos levados a concluir que o caso I é semelhante ao caso II. desta forma eles se degeneram num único diagrama de Feynman o qual representa o diagrama de níveis da figura (3.3). Com isto a probabilidade de ocorrência definida pela expressão (3.50), para o caso do efeito CARS, conta apenas com dois termos dito ressonantes e que são degenerados ou seja iguais. Os outros vinte e dois termos, incluindo aqueles referentes aos casos III, IV V e VI, são considerados em nosso contexto como

FIGURA 3.5 — Seis diagramas de Feynman que correspondem à mistura de quatro ondas capazes de gerar o fóton $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$

advindos de processos não ressonantes. Designando então o modo de polarização do fóton, índice p, pelos pares: i = 4, j = 1, k = 2, l = 3 de modo a podermos escrever, ^(9.11)

$$\mu_1 = \mu_j, \mu_2 = \mu_k, \mu_3 = \mu_l, \mu_4 = \mu_i, \quad (3.51)$$

$$M_{IF} = M_{ijkl}, \quad (3.52)$$

segue de (3.50), com o subsequente desenvolvimento de (3.40) e (3.42) que:

$$M_{IF} = M_{ijkl} = \left[\sum_{bcd} \frac{-\gamma N_a}{h^3 (\omega_{ca} - \omega_1 + \omega_2)} \left(\frac{\mu_j_{ab} \mu_k_{bc} \mu_l_{cd} \mu_i_{da}}{(\omega_{ba} - \omega_1)(\omega_{da} - \omega_4)} + \frac{\mu_l_{ab} \mu_k_{bc} \mu_j_{cd} \mu_i_{da}}{(\omega_{ba} - \omega_3)(\omega_{da} - \omega_4)} \right) + \sum_{bcd} M^{NR} \right] \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{z}_{\alpha}}$$

Note que no caso CARS, $\omega_3 = \omega_1$ de modo a simplificar a expressão acima para a forma:

$$M_{IF} = M_{ijkl} = \left[\sum_{bcd} \frac{-\gamma N_a 2}{h^3 (\omega_{ca} - \omega_1 + \omega_2)} \left(\frac{\mu_j_{ab} \mu_k_{bc} \mu_l_{cd} \mu_i_{da}}{(\omega_{ba} - \omega_1)(\omega_{da} - \omega_4)} \right) + \sum_{bcd} M^{NR} \right] \sum_{\alpha} e^{i(2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{z}_{\alpha}} \quad (3.53)$$

Quando se trabalha com CARS é muito importante analisar a soma sobre os substituintes, a qual pode ser reescrita como uma integral:^(9, 11)

$$\sum_{\alpha} e^{i(2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{z}_{\alpha}} = N_{\alpha} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i\Delta k z} dz \quad (3.54)$$

Note que fizemos $\vec{r}_{\alpha} = \vec{z}_{\alpha}$ visto que os campos são coerentes e possuem direção bem definida. A quantidade N_{α} representa a densidade volumétrica de substituintes no estado fundamental $|a\rangle$ e portanto em condições de desempenharem a sequência de transições. L define o comprimento da região de interação onde ocorre o processo da mistura de ondas. Resolvendo a integral, obtemos a soma:

$$\sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{z}_{\alpha}} = N_{\alpha} \frac{\text{sen } (\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)} \quad (3.55)$$

Podemos então exprimir M_{IF} de maneira explícita, utilizando (3.55), em (3.53). Segue se assim que:

$$M_{IF} = M_{ijkl} = \left[\sum_{bcd} \frac{-\gamma N_{\alpha}^2}{h^3 (\omega_{ca} - \omega_1 + \omega_2)} \left(\frac{\mu_{j_{ab}} \mu_{k_{bc}} \mu_{l_{cd}} \mu_{i_{da}}}{(\omega_{ba} - \omega_1)(\omega_{da} - \omega_4)} \right) + \sum_{bcd} M^{NR} \right] N_{\alpha} \frac{\text{sen } (\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)}, \quad (3.56)$$

$$\text{onde } \gamma = \left[\frac{\hbar^4 \omega_1 \omega_2 \omega_1 \omega_4}{16 \varepsilon_0^4 V^4 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_1 \varepsilon_4} \right]^{1/2} \sqrt{(N_2 + 1)(N_4 + 1) N_1 N_3}.$$

Devemos nos atentar para o fato de que a expressão (3.55) em (3.56) quando normalizada devidamente, define a máxima probabilidade de ocorrência do processo CARS para $\Delta k = 0$. Cabe salientar aqui que essa igualdade mostra a natureza coerente do processo. Obviamente isso permite determinar a direção do vetor de onda gerado, com base nas direções dos vetores incidentes conforme mostra a figura (3.6).^(3.17) Para entender devemos escrever Δk como: $|\Delta \vec{k}| = |\vec{k}_4 - 2\vec{k}_1 + \vec{k}_2| = |n_4 \omega_4 \hat{k}_4 - 2n_1 \omega_1 \hat{k}_1 + n_2 \omega_2 \hat{k}_2|$. O casamento de fase ocorre quando $\Delta k = 0$. Entretanto os índices de refração são diferentes para cada frequência envolvida de modo que a solução para $\Delta k = 0$, implica numa adequada soma vetorial.

3 - 5 - Acoplamento Semi-Clássico

A proporcionalidade, comumente citada entre a polarização elétrica $\vec{P}$ e o campo elétrico $\vec{E}$ vale unicamente em meios isotrópicos, ou cristais com simetria cúbica^(9. 8). Para cristais anisotrópicos, a polarização se define para cada direção, o que pode ser visto na expansão de $\vec{P}$ em série de Taylor. Essa expansão para uma função vetorial é escrita da seguinte forma:^(9. 18)

$$P_i(\vec{E}) = P_i(0) + \sum_j E_j \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_0 + \sum_{j,k} E_j E_k \left(\frac{\partial^2 P_i}{\partial E_j \partial E_k} \right)_0 \frac{1}{2!} + \sum_{j,k,l} E_j E_k E_l \left(\frac{\partial^3 P_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right)_0 \frac{1}{3!} + \dots \quad (3.56)$$

A fim de simplificar a notação definimos:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_0 = \chi_{ij} \longrightarrow \text{tensor de susceptibilidade ordem 1,} \quad (3.57)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_i}{\partial E_j \partial E_k} \right)_0 \frac{1}{2!} = \chi_{ijk} \longrightarrow \text{tensor de suscept. ordem 2,} \quad (3.58)$$

$$\left(\frac{\partial^3 P_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right)_0 \frac{1}{3!} = \chi_{ijkl} \longrightarrow \text{tens. de suscep. ordem 3.} \quad (3.59)$$

Com essas definições podemos escrever (3.56) como:

$$P_i(\vec{E}) = P_i(0) + \sum_j E_j \chi_{ij} + \sum_{j,k} E_j E_k \chi_{ijk} + \sum_{j,k,l} E_j E_k E_l \chi_{ijkl}, \quad (3.60)$$

ou de forma mais simples:

$$P_i(\vec{E}) = P_i(0) + \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (3.62)$$

Note-se que a expansão acima deve ser limitada aos termos cuja importância seja acentuada, considerando não só a grandeza do campo elétrico mas também às possíveis simetrias do meio, as quais determinam a existência ou não de cada $\chi^{(n)}$. Tanto é assim, que materiais com simetria de inversão implicam nos termos $\chi^{(n)}$, n par, serem identicamente nulos e nesse caso o termo não linear mais importante é $\chi^{(3)}$.^(3.8) A grandeza dos campos elétricos incidentes está diretamente ligada à potência da radiação incidente. Por esse motivo, a espectroscopia multifótons só é mensurável a partir de fontes lasers de potência moderada. Essas fontes caracteristicamente compostas por lasers pulsados, fornecem potências da ordem de centenas de megawatts - pico. Campos eletromagnéticos dessa grandeza induzem nos materiais uma polarização $\vec{P}$, a qual é descrita com a precisão que se queira por (3.62).^(3.8) Neste trabalho estamos particularmente interessados no termo de terceira ordem da expansão, ou seja:

$$P_i^{(3)} = \sum_{jkl} E_j E_k E_l \chi_{ijkl} \quad (3.63)$$

Esse termo define vários efeitos não lineares de terceira

ordem com os campos incidentes. Um desses efeitos é o CARS "Coherent Raman Stimulated Anti-Stokes" o qual se caracteriza por uma mistura de quatro ondas numa combinação linear de três fótons gerando um quarto, conforme mostra a figura (3.3). O efeito CARS é normalmente utilizado para estudar níveis vibracionais, ou eletrônicos na região de infravermelho^(3.19) representado na figura por $|c\rangle$, através da ressonância com níveis virtuais $|d\rangle$ e $|b\rangle$. Agora se tivermos em vista o cálculo feito com a expressão (3.37), podemos escrever respectivamente para as frequências ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 , as seguintes expressões para o campo elétrico no meio onde ocorre a mistura de fótons.^(3.11)

$$|E_j(\omega_1)| = \left(\frac{\hbar \omega_1}{\epsilon_0 \epsilon_1 V} \right)^{1/2} (N_1)^{1/2} \quad , \quad (3.64)$$

$$|E_k(\omega_2)| = \left(\frac{\hbar \omega_2}{\epsilon_0 \epsilon_2 V} \right)^{1/2} (N_2)^{1/2} \quad , \quad (3.65)$$

$$|E_l(\omega_3)| = \left(\frac{\hbar \omega_3}{\epsilon_0 \epsilon_3 V} \right)^{1/2} (N_3)^{1/2} \quad , \quad (3.66)$$

$$|E_i(\omega_4)| = \left(\frac{\hbar \omega_4}{\epsilon_0 \epsilon_4 V} \right)^{1/2} (N_4)^{1/2} = |\vec{P}_L| \quad . \quad (3.67)$$

Nesse contexto porém, é importante indagar o significado de N_4 . Visto que ele é proporcional à ocorrência de ω_4 , e portanto de todo o efeito pela condição de ressonância, seu significado

pode ser expresso por:

$$N_4 = \xi P_{a \rightarrow a}, \quad (3.68)$$

onde $P_{a \rightarrow a}$ é definido segundo (3.49) pelo elemento de matriz M_{IF} . Substituindo pois (3.64), (3.65), (3.66), (3.67) em (3.63) e comparando com a raiz quadrada de (3.68) obtemos o que é denominado convencionalmente por função de transferência não linear: ^(3.11)

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4, \omega_1, -\omega_2, \omega_1) &= \gamma \sqrt{\xi} \frac{L N_a}{h^3 n_4^2} {}^2 \left[\frac{1}{(\omega_{ca} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{ca})} \cdot \sum_{c \neq d} \right. \\ &\left. \left(\frac{\mu_{j_{ab}} \mu_{k_{bc}} \mu_{l_{cd}} \mu_{i_{da}}}{(\omega_{ba} - \omega_1 - i\Gamma_{ba})(\omega_{da} - \omega_4 - i\Gamma_{da})} \right) + \sum_{b \neq d} M^{NR} \right] \frac{1}{\Gamma_{ba}} \quad (3.69) \end{aligned}$$

Note que estamos considerando os fótons incidentes com polarizações bem definidas o que é característico das fontes lasers utilizadas. Isto em última análise permite desprezar o somatório da expressão (3.63). Note-se também que assumimos $N_2+1 \simeq N_2$ e $N_4+1 \simeq N_4$. O índice de refração para fótons de frequência ω_4 é representado por n_4 . Além disso foi incluído no denominador em evidência, o termo $i\Gamma_{ba}$. Esse termo determina a proximidade da ressonância do sistema ou seja, o quão próximo o nível virtual $|b\rangle$ está de um nível real. Além disso ele caracteriza a largura de linha Raman ressonante, tipicamente Lorentziana. ^(3.20)

Para finalizar, podemos então concluir que de um modo geral

$\chi^{(9)}$ pode ser expresso da seguinte forma:

$$\chi_{ijkl}^{(9)}(-\omega_4, \omega_1, -\omega_2, \omega_1) = \chi_{ijkl}^{NR} + \chi_{ijkl}^R + i\chi_{ijkl}^{R'} \quad (3.69)$$

Lembrando que os termos ressonantes são escolhidos conforme o efeito que se deseja destacar, em nosso caso o CARS. A exploração da potencial aplicação do efeito em espectroscopia para níveis no infravermelho tem como motivo principal o fato de se usar fontes lasers na região visível. Além disso, o feixe gerado durante a sintonização pelo nível em questão, também é visível, coerente e possui direção definida, adversa dos feixes de bombeio, tornando mais fácil sua detecção.

3 - 6 - Espectroscopia CARS em íons terras raras

O uso do espalhamento CARS na espectroscopia de níveis eletrônicos na região de infravermelho tem sido explorado apenas nos últimos dez anos. Vale citar os trabalhos de M.L. Shand (1980)^(9.17), Karl P. Traar (1986)^(9.20) e mais recentemente D. Piehler (1990)^(9.21).

Shand analisou o Tb^{+3} na matriz $TbAlG$. Trata-se de um garnet de estrutura espacial cúbica, grupo O_h^{10} . Os níveis de energia observados foram os de 7F_5 a partir do nível fundamental 7F_6 . Ele constatou a existência de oito linhas de ressonância CARS, sete

das quais foram previamente observadas em espectros Raman convencional. O range sintonizado corresponde a região de 2100 a 2400 cm^{-1} .

Karl P. Traar estudou o Pr^{+3} em PrF_3 . Ele observou o nível degenerado $^3\text{F}_2$ a partir do estado fundamental $^3\text{H}_4$, constatando duas linhas de ressonância CARS. Em seu trabalho K.P.Traar calculou a eficiência espectroscópica, $b = |\chi^{(3)\text{R}}/\chi^{(3)\text{NR}}|$, e verificou sua variação em função da disposição dos eixos cristalográficos e a polarização dos feixes de bombeio. Suas medidas foram todas feitas a temperatura de 2K.

David Piehler fez a espectroscopia CARS do sistema $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{+3}$. Este trabalho é muito interessante do ponto de vista de que o Ce^{+3} analisado entra na rede como dopante. Piehler observou duas linhas de ressonância CARS correspondentes ao nível degenerado $^2\text{F}_{7/2'}$ a partir do estado fundamental $^2\text{F}_{5/2}$. As medidas foram feitas com o feixe de bombeio ω_L num comprimento de onda próximo a banda de absorção 5d em torno de 30400 cm^{-1} . Esse artifício aumenta o fator espectroscópico pois diminui $i\Gamma$ colapsando o denominador de $\chi^{(3)\text{R}}$ para zero. Embora isso seja muito importante para sistemas fracamente dopados, conforme veremos no capítulo 6, a amostra usada por Piehler era altamente dopada com Ce^{+3} .

CAPITULO 4

SIMETRIA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS

4 - 1 - Propriedades de simetria no espalhamento de luz

As propriedades espaciais de excitação e espalhamento são descritas de um modo bem prático, pelas representações irredutíveis dos grupos de simetria. Mas o que vem a ser uma representação irredutível? Se representarmos cada elemento de um grupo pontual qualquer por uma matriz $n \times n$, estes podem se combinar de forma semelhante a uma tabela de multiplicação. Haverá é claro muitos conjuntos de matrizes que combinem e possam ser utilizados para representar o grupo, porém procura-se sempre a "menor" representação. Esta será a representação irredutível e qualquer outra representação poderá ser reduzida a ela por meio de alguma transformação. Teremos então uma coleção de matrizes cada uma das quais especificando uma operação de simetria do grupo. ^(4. 1)

Segundo a notação de Bethe ^(4. 2), as representações irredutíveis são rotuladas pela letra grega Γ . Na elaboração de uma tabela de representações irredutíveis cada valor (caracter) será o traço da matriz da correspondente representação. Na espectroscopia vibracional, cada modo normal de vibração pode ser descrito por uma representação irredutível do grupo de simetria da molécula. Assim, um modo normal de vibração se transforma sob as operações

de simetria exatamente como indicam os caracteres da representação irreduzível da qual pertence.^(4. 1)

A condição de invariância é comum para todas as equações que relatam propriedades observáveis do sistema numa dada simetria espacial. Disso resultam duas fundamentais consequências para o espalhamento de luz. A primeira consequência é a existência de regras de seleção, já que a condição de invariância é satisfeita somente para as simetrias de excitação Γ_x , resultantes da decomposição do produto direto $\Gamma_{pv}^* \times \Gamma_{pv}$. Onde Γ_{pv} representa as propriedades de transformação da luz incidente e espalhada no meio em estudo. A segunda consequência é a imposição de restrições dos termos de susceptibilidade χ de qualquer ordem, para aquelas simetrias de excitação que são permitidas no espalhamento da luz. Com um estado inicial $|i\rangle$ de simetria Γ_i e um estado final $|f\rangle$ de simetria Γ_f , a simetria de excitação Γ_x é aquela do operador $|f\rangle\langle i|$ a qual projeta o estado inicial no estado final. Desta forma para cada Γ_x permitida, pelo menos algumas das componentes cartesianas do tensor de susceptibilidade serão não nulas.^(4. 2)

4 - 2 - Absorção de um fóton pelo Eu^{+9} em sítio de simetria C_2

No Aluminato de Európio, EuAlO_3 , o Eu^{+9} ocupa um sítio cujo conjunto de operações de simetria pertence ao grupo pontual C_2 . O grupo C_2 , isomórfico ao grupo C_2 , consiste dos elementos de

simetria, identidade E, e reflexão tomada no plano xy ou seja, rotação no eixo z em π radianos (C2) e inversão com relação a origem (σ), $\sigma = C2 \times E$. A tabela (4.I) mostra os caracteres ou "traços" de cada matriz correspondente a operação de simetria do grupo bem como as representações irreduzíveis Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 e Γ_4 , definidas pelo grupo em questão. (4. 3)

C2	E	C2	Bases para C2	Bases para Cs
Cs	E	σ		
Γ_1	1	1	Sz, Z	Sz, x, y
Γ_2	1	-1	Sx, Sy, x, y	Sx, Sy, Z

TABELA 4.I – Tabela de caracteres das representações irreduzíveis dos grupos locais Cs e C2 (Ref. 4.3)

Para utilizar a tabela (4.I) adequadamente, afim de obtermos não só a simetria dos níveis do Eu^{+9} mas também as regras de seleção para as transições de um fóton, devemos escrever o elemento de matriz μ_{1mn} da expressão (3.34) em função de suas respectivas representações irreduzíveis. O primeiro passo entretanto é escreve-lo em coordenadas cartesianas. Assim sendo temos:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{1mn} &= \langle \phi_m | \vec{e}_1 \cdot \vec{P} | \phi_n \rangle = m \langle \phi_m | \vec{e}_1 \cdot d\vec{r}/dt | \phi_n \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \phi_m | \vec{e}_1 \cdot [H, \vec{r}] | \phi_n \rangle \\ &= im \frac{(E_m^0 - E_n^0)}{\hbar} \langle \phi_m | \vec{e}_1 \cdot \vec{r} | \phi_n \rangle = im\omega_{mn} \langle \phi_m | \vec{e}_1 \cdot \vec{r} | \phi_n \rangle, \quad (4.1) \end{aligned}$$

onde m representa a massa do elétron, H a Hamiltoniana não per-

turbada do sistema, $|\phi_m\rangle$ o estado inicial e $|\phi_n\rangle$ o estado final, após a transição.

$$\text{Segue-se que } \langle \phi_m | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | T^0 | \phi_n \rangle, \quad (4.2)$$

onde T^0 apresenta as características de um tensor de ordem zero, ou seja: ^(4.4)

$$T^0 = (\epsilon_x \ \epsilon_y \ \epsilon_z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Substituindo (4.3) em (4.2) podemos escrever então

$$\langle \phi_m | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | (\epsilon_x x + \epsilon_y y + \epsilon_z z) | \phi_n \rangle. \quad (4.4)$$

Podemos então usar x, y, z, como uma base, da seguinte forma: Analisando a tabela (4.I) concluímos que para o grupo C_s , as coordenadas x e y transformam-se como a representação irreduzível Γ_1 , enquanto que a coordenada z transforma-se como a representação irreduzível Γ_2 . Em síntese temos:

$$x, y \longrightarrow \Gamma_1 = \begin{array}{c|c|c} E & \sigma & \\ \hline 1 & 1 & \end{array} \quad (I) ,$$

$$z \longrightarrow \Gamma_2 = \begin{array}{c|c|c} E & \sigma & \\ \hline 1 & -1 & \end{array} \quad (II) .$$

O significado físico deste resultado é bastante simples: em

(I), as matrizes de transformação que atuam sobre x e y tem todas traço 1. Isso implica que as duas operações E , e σ deixam os vetores x , y inalterados. Em (II), as matrizes de transformação que atuam sobre z tem traço 1 para E e -1 para σ . Isso implica no fato de que das operações E , e σ , apenas E deixa z inalterado, enquanto σ o reverte. Agora podemos escrever a expressão (4.4) em função das representações irredutíveis Γ , da seguinte maneira:

$$\langle \phi_m | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | (a\Gamma_1 + b\Gamma_1 + c\Gamma_2) | \phi_n \rangle, \quad (4.5)$$

onde $a = \epsilon_x x$, $b = \epsilon_y y$ e $c = \epsilon_z z$ são parâmetros ajustáveis em função das condições do sistema em estudo.

2.1 Redutibilidade dos auto-estados

e desdobramento de níveis

É necessário agora descrever os níveis do Eu^{+3} bem como seus desdobramentos, impostos pelas simetrias do campo cristalino ao qual é submetido. Para tal, é preciso efetuar a decomposição da representação angular, de cada nível F_j , nas representações irredutíveis do grupo pontual. O número de vezes que uma certa representação está contido em uma representação redutível é dado pela expressão^(4. 5)

$$a_n = \frac{1}{N} \sum_L X(L) X_L^*(L) \quad , \quad (4.6)$$

onde N é o número de elementos do grupo, X(L) é o traço da representação irredutível e $X^*(L)$ é o traço da representação redutível. Pode-se construir uma tabela de caracteres redutíveis em relação à operação L, utilizando como base as operações de simetria do grupo de rotações completas, tendo como base os estados degenerados do Eu^{+3} , com auxílio da expressão^(4.6)

$$X^*(\theta) = \frac{\text{sen } [j + 1/2] \theta}{\text{sen } \theta/2} \quad , \quad (4.7)$$

onde θ é o ângulo de rotação efetuada pelo operador de simetria. No caso de uma rotação seguida de inversão o sinal do caracter $X^*(L)$ é trocado para j semi-inteiro, mas não para j inteiro. Assim se tivermos em vista que as operações de reflexão nada mais são que uma combinação de rotação e inversão, essa relação não só será útil como também indispensável para que se possa construir a tabela (4.II).^(4.8) Utilizando então a expressão (4.6) com os dados correlacionados nas tabelas (4.I) e (4.II), podemos determinar a decomposição de cada nível do Eu^{+3} nas simetrias C_s , em componentes irredutíveis.

	Oper.	E	6iC2
J	θ	0°	180°
0	$\uparrow 0$	1	1
1	$\uparrow 1$	3	-1
2	$\uparrow 2$	5	1
3	$\uparrow 3$	7	-1
4	$\uparrow 4$	9	1
5	$\uparrow 5$	11	-1
6	$\uparrow 6$	13	1

TABELA 4.II – Caracteres das representações redutíveis de J (inteiro) calculados através da relação (76) (Ref. 4.3)

Por exemplo no caso da simetria Cs temos:

$$\begin{aligned} \text{Para } j = 0 \quad & \begin{cases} (a+b) \cdot \Gamma_1 = \frac{1}{2} [1 \times 1 + 1 \times 1] = 1, \\ c \cdot \Gamma_2 = \frac{1}{2} [1 \times 1 + 1 \times (-1)] = 0. \end{cases} \end{aligned}$$

$$\text{Logo, } j = 0 \longrightarrow 1 \Gamma_1 + 0 \Gamma_2.$$

$$\begin{aligned} \text{Para } j = 1 \quad & \begin{cases} (a+b) \cdot \Gamma_1 = \frac{1}{2} [3 \times 1 + (-1) \times 1] = 1, \\ c \cdot \Gamma_2 = \frac{1}{2} [3 \times 1 + (-1) \times (-1)] = 2. \end{cases} \end{aligned}$$

$$\text{Logo, } j = 1 \longrightarrow 1 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2.$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio, o resultado final é a tabela (4.III) que mostra a correlação entre os diferentes estados B_j no grupo Cs, que nos permite esquematizar o desdobramento dos níveis do Eu^{+9} nessas diferentes simetrias.

J	Níveis de simetria C_s
0	Γ_1
1	Γ_1 Γ_2 Γ_2
2	Γ_1 Γ_2 Γ_1 Γ_1 Γ_2
3	Γ_2 Γ_1 Γ_2 Γ_2 Γ_1 Γ_1 Γ_2
4	Γ_1 Γ_1 Γ_2 Γ_1 Γ_2 Γ_2 Γ_1 Γ_1 Γ_2

TABELA 4.III *Split* dos níveis de um íon terra rara (j inteiro) quando submetido a um campo de simetria C_s (Ref. 4.3)

2.2 Regras de seleção

A representação explícita do elemento de matriz μ_{mn} para absorção de um fóton, é feita por uma integral do tipo:

$$\int \phi_m \vec{P} \phi_n d\vec{r} \quad (4.8)$$

Nesse caso, o operador $\vec{P}$ pode ser descrito, de acordo com o processo envolvido, por interações de dipolo elétrico, dipolo magnético ou qualquer outros multipólos. Se quisermos descobrir se uma determinada transição, entre um estado $|\phi_n\rangle$ e outro de energia maior $|\phi_m\rangle$, é permitida devemos em princípio verificar se a integral (4.8) é nula ou não. Embora nesse caso possamos conhecer a função de onda do átomo livre, a dificuldade do seu cálculo é evidente. Podemos entretanto analisar o problema dentro da regra de invariância dos observáveis em questão. Para tal determinamos inicialmente, as representações do estado inicial $|\phi_n\rangle$ e do estado final $|\phi_m\rangle$ através da tabela de caracteres de representações irredutíveis, conforme o procedimento da seção anterior. Em seguida fazemos o produto direto das representações de $\vec{P}$ e $|\phi_n\rangle$. Se a representação deste produto estiver contida na representação de $|\phi_m\rangle$, o elemento de matriz será diferente de zero e a transição será permitida. Por outro lado se na representação do produto direto não estiver contida a representação de $|\phi_m\rangle$, o elemento de matriz será nulo e a transição será proibida. O resultado expresso

em (3.23) leva em conta apenas uma aproximação de dipolo elétrico. Em trabalho semelhante feito por Pádua^(4. 7), encontramos o elemento de matriz para o cálculo da probabilidade de transição considerando as aproximações de dipolo elétrico e magnético para sítios de simetria C_2 . Nestas condições o elemento de matriz μ_{mn} é quebrado em duas integrais:

$$\int \phi_m \left[\vec{\varepsilon}_1 \cdot \vec{r} \right] \phi_n d\vec{r} \quad , \quad (4.9)$$

$$\int \phi_m \left[(\vec{K} \times \vec{\varepsilon}_1) \cdot \vec{L} \right] \phi_n d\vec{r} \quad , \quad (4.10)$$

respectivamente a aproximação de dipolo elétrico e a de dipolo magnético. Os termos $\vec{K}$ e $\vec{L}$ são respectivamente o vetor de onda da luz e o momento angular do eletrão excitado.

Para um melhor entendimento suponhamos, a incidência de luz na direção x do cristal (perpendicular ao eixo principal) e polarizada na direção y . Neste caso as integrais (4.9) e (4.10) passam respectivamente à forma:

$$\int \phi_m y \phi_n dy \quad , \quad (4.11)$$

$$\int \phi_m L_z \phi_n dz \quad . \quad (4.12)$$

A tabela (4.IV) contém os produtos das representações para os grupos C_2 e C_2 ^(4. 3). Supondo então $|\phi_n\rangle$ como sendo o esta-

do fundamental do íon (representação Γ_1 , tabela (4.III)) o produto direto de $y|\phi_n\rangle$ e $L_z|\phi_n\rangle$ terão como representação a simetria Γ_1 .

Γ_1	Γ_2	
Γ_1	Γ_2	Γ_1
	Γ_1	Γ_2

TABELA 4.IV – Tabela de multiplicação para os grupos C_2 e C_s .
(Ref. 43)

Assim, as integrais (4.11) e (4.12) serão diferentes de zero apenas se $|\phi_m\rangle$ possuir Γ_1 como representação. Então neste caso, as transições $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ são permitidas, enquanto que as transições $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ são proibidas. A regra é a mesma para as transições consideradas sob aproximação de dipolo elétrico e magnético. Utilizando este método é possível calcular as regras de seleção para polarizações σ , π , α e o resultado pode ser visto na tabela (4.V). As designações σ , π e α tem os seguintes significados: polarização α = vetor de onda $\vec{k}$ paralelo ao eixo z e o campo elétrico do feixe de luz paralelo ao plano xy do cristal; polarização π e σ = vetor de onda $\vec{k}$ paralelo ao plano xy do cristal e o campo elétrico da luz polarizado na direção paralela (para π) e perpendicular (para σ) ao eixo z do cristal.

Transições	Dipolo Elétrico			Dipolo Magnético		
	π	σ	α	π	σ	α
$\Gamma_1 \longleftrightarrow \Gamma_1$	Δ	$\square$	$\square$	Δ	$\square$	Δ
$\Gamma_1 \longleftrightarrow \Gamma_2$	$\square$	Δ	Δ	$\square$	Δ	$\square$
$\Gamma_2 \longleftrightarrow \Gamma_2$	Δ	$\square$	$\square$	Δ	$\square$	Δ

Δ = PROIBIDO

$\square$ = PERMITIDO

TABELA 4.V – Regras de seleção para as transições entre os estados de um íon terra rara quando submetido a um campo de simetria C_s . A definição dos símbolos π , σ e α é dada no texto.

4 - 3 - Absorção de um fóton pelo Eu^{+3}

em sítios de simetria D₂ e C_{3i}

O estudo do ion Eu^{+3} como dopante na estrutura garnet, vem sendo feito desde a década de 60. G.S.Krinchik e M.V.Chetkin^(4. 8) em 1961 analisaram a remoção total da degenerescência do Eu^{+3} em EuIG , confirmando através de espectros de absorção, a possibilidade da existência de sítios de baixa simetria. Em 1964 Koningstein ref.(4.9), estudou os sistemas $\text{Eu}^{+3}:\text{YGaG}$, EuIG confirmando os resultados de Krinchik^(4. 8) e os cálculos de Judy^(4. 10) para a probabilidade de transição e intensidade das linhas. Recentemente, em 1977, Pannel e Blanzat^(4. 11) trabalharam com o sistema $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$, confirmando a hipótese mais recente da existência de pelo menos dois sítios diferentes para o Eu^{+3} . O sistema enfocado neste trabalho é o garnet germanado $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ cuja estrutura é semelhante a do último citado. Segundo os resultados obtidos por Pannel^(4. 11) podemos esperar a existência de um sítio D₂ e um sítio C_{3i}. Existe ainda a possibilidade de um sítio C_s para o Eu^{+3} , o que justificaria a falta de rigor na regra de seleção $5D_0 \rightarrow 7F_0$, a qual é normalmente mensurável apenas em baixas simetrias.^(4. 12)

No caso do garnet a determinação da abertura dos níveis, suas simetrias e regras de seleção seguem o mesmo procedimento da seção anterior onde os dados referentes aos grupos pontuais D₂ e C_{3i} são encontrados na referência (4.3). Assim sendo, não faremos aqui toda

a análise como feita para o EuAlO_3 , pois nossos resultados para o garnet não permitem uma verificação das regras de seleção visto a baixa concentração de Eu^{+3} . Além do mais a amostra em questão, carece de maiores detalhes com relação à configuração cristalográfica.

4 - 4 - Regras de seleção para o efeito CARS

Tal como no processo de absorção de um fóton, os processos multifótons e consequentemente o CARS também obedece regras de seleção definidas pelo elemento de matriz μ . Neste caso porém, o elemento inclui um tensor de ordem três χ_{ijk} e é representado por uma matriz tridimensional. Dessa forma a representação da componente i do vetor de polarizabilidade elétrica de ordem três, definido pela expressão (3.62), é feita pelo produto tridimensional conforme a esquematização abaixo.^(4. 4)

$$\chi_{ijkl} \cdot E_j E_k E_l = P_i^{(3)}$$

Resolvendo esse produto obtemos a soma (3.62), explicitamente como se segue, revelando os seus vinte e sete termos.

$$\begin{aligned}
 P_i^{(3)} = & \chi_{ixxx} E_x E_x E_x + \chi_{ixxy} E_x E_x E_y + \chi_{ixxz} E_x E_x E_z + \\
 & \chi_{ixyx} E_x E_y E_x + \chi_{ixyy} E_x E_y E_y + \chi_{ixyz} E_x E_y E_z + \\
 & \chi_{ixzx} E_x E_z E_x + \chi_{ixzy} E_x E_z E_y + \chi_{ixzz} E_x E_z E_z + \\
 & \chi_{iyxx} E_y E_x E_x + \chi_{iyxy} E_y E_x E_y + \chi_{iyxz} E_y E_x E_z + \\
 & \chi_{iyyx} E_y E_y E_x + \chi_{iyyy} E_y E_y E_y + \chi_{iyyz} E_y E_y E_z + \\
 & \chi_{iyzx} E_y E_z E_x + \chi_{iyzy} E_y E_z E_y + \chi_{iyzz} E_y E_z E_z + \\
 & \chi_{izxx} E_z E_x E_x + \chi_{izxy} E_z E_x E_y + \chi_{izxz} E_z E_x E_z + \\
 & \chi_{izyx} E_z E_y E_x + \chi_{izyy} E_z E_y E_y + \chi_{izyz} E_z E_y E_z + \\
 & \chi_{izzx} E_z E_z E_x + \chi_{izzy} E_z E_z E_y + \chi_{izzz} E_z E_z E_z
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Os índices $ijkl$ conforme a designação do capítulo 2, incorporam a polarização dos fótons interagentes, respectivamente ω_4 , ω_1 , ω_1 , ω_2 . Os correspondentes campos eletromagnéticos, gerados por feixes de raios lasers, possuem polarizações bem definidas e em planos bem determinados. Com isso, se tivermos em vista que os versores de polarização dos fótons são sempre perpendiculares ao versores de onda $\vec{k}$, alguns termos do somatório (4.14) serão naturalmente nulos. Isto deve ocorrer especificamente para os termos que possuem todas as componentes de campo E_x , E_y e E_z . Nos termos restantes vale em princípio uma regra de seleção para uma interação a quatro fótons, a qual pode determinar os termos χ_{ijkl} não nulos. Isto representa em suma, a solução dos elementos de

matriz μ da expressão (3.68). Para simplificar este problema devemos reescrever essa expressão na seguinte forma: ^{(4.13)(4.14)}

$$\chi_{ijkl}^{(S)}(-\omega_4, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{ijkl}^{(S)NR} + \frac{N\alpha L\gamma}{\hbar^3 n_4^2} \left[\sum_c \frac{1}{(\omega_{ca} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{ca})} \cdot 2 \left[\alpha_{jk,b}(\omega_1 - \omega_2) \cdot \alpha_{li,d}(\omega_4 - \omega_1) \right] \right], \quad (4.15)$$

onde definimos

$$\alpha_{jk,b}(\omega_1 - \omega_2) = \sum_b \left[\frac{\mu_{j_{ab}} \cdot \mu_{k_{bc}}}{(\omega_{ba} - \omega_1 - i\Gamma_{ba})} + \frac{\mu_{k_{ab}} \cdot \mu_{j_{bc}}}{(\omega_{ba} + \omega_2 - i\Gamma_{ba})} \right], \quad (4.16)$$

$$\alpha_{li,d}(\omega_4 - \omega_1) = \sum_d \left[\frac{\mu_{l_{cd}} \cdot \mu_{i_{da}}}{(\omega_{da} - \omega_4 - i\Gamma_{da})} + \frac{\mu_{i_{cd}} \cdot \mu_{l_{da}}}{(\omega_{da} + \omega_1 - i\Gamma_{da})} \right], \quad (4.17)$$

Os termos α_{jk} , α_{li} , definidos da maneira acima, representam em síntese os elementos da matriz de susceptibilidade de segunda ordem para os possíveis processos Raman, $(\omega_4 - \omega_1)$ e $(\omega_1 - \omega_2)$. Devemos concluir então que o processo CARS, como um todo, é constituído por duas sequências Raman interdependentes, motivo pelo qual sua expressão de probabilidade envolve todas elas, nos oito diagramas de Feynman considerados no capítulo 3, As matrizes

de susceptibilidade de segunda ordem são tabeladas para os 32 grupos cristalográficos, dentro das possíveis simetrias de excitação permitidas. De acordo com a referência (4.15) temos:

$$\begin{aligned}
 C_s &\Rightarrow \Gamma_1 \longrightarrow \begin{bmatrix} a & d & 0 \\ e & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \Gamma_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix} , \\
 C_{3i} &\Rightarrow \Gamma_1^+ \longrightarrow \begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ \longrightarrow \begin{bmatrix} d & e & f \\ e & -d & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & -d & -h \\ -d & -e & f \\ -i & g & 0 \end{bmatrix} , \\
 D_2 &\Rightarrow \Gamma_1 \longrightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} , \quad \Gamma_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} , \\
 &\Gamma_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \Gamma_4 \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} ,
 \end{aligned}$$

onde C_s é o grupo local de simetria do Eu^{+3} em EuAlO_3 e C_{3i} e D_2 são os dois grupos locais sugeridos para o dois sítios disponíveis ao Eu^{+3} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Com estas matrizes podemos determinar quais termos α_{xy} serão não nulos, utilizando-os na especificação dos termos χ_{ijkl} não nulos. Em última análise isto pode determinar quais conjuntos de polarizações, dos feixes em relação aos eixos cristalinos, permitem a ocorrência do processo CARS. ^(4.14)

CAPITULO 5

TECNICAS EXPERIMENTAIS

5 - 1 - Introdução

Todas as medidas de absorção de um fóton foram realizadas em dois espectrofotômetros comerciais, o Cary 17 e Perkin Elmer 180 abrangendo respectivamente a região visível e de infravermelho. As técnicas convencionais de fluorescência e fluorescência resolvida no tempo, com controle de temperatura da amostra são descritas com grande precisão de detalhes nos trabalhos de Pádua S N ^(5.1) e Yasuoka F M M ^(5.2). Detalhes do funcionamento e características do sistema de aquisição de dados por microcomputador são descritos nos trabalhos de Nunes e Castro. ^(5.3) Por outro lado as principais características de lasers de corante sintonizáveis do tipo usado em nossos experimentos são bem enfatizadas em livros textos ^(5.4) ou apostilas de óptica não linear. ^(5.5)

5 - 1.1 - Medida de linhas de absorção

Com uso de laser de corante

Para avaliar a variação da largura de linha com a temperatura, referente à transição de um nível termicamente populado, utilizamos um laser de corante sintonizável ^(5.4). A mo-

tivação básica que nos levou a conduzir esse experimento está relacionada ao fato de que a máxima resolução de medida permissível pelo Cary - 17 é de cerca de 1 cm^{-1} . Por outro lado, montando um espectrofotômetro que utilize como fonte de radiação um laser de corante, podemos conseguir uma resolução da ordem de 0.2 cm^{-1} com grande facilidade. Uma vez que o propósito desse experimento está intrinsecamente ligado às mínimas variações da largura de linha, é óbvia a conclusão, sobre a resolução da medida ter relevante importância nos resultados. Apesar da complexidade inerente a um espectrofotômetro como o Cary - 17, não necessitamos de toda ela, visto estarmos interessados em varrer o espectro apenas na pequena região de uma única transição. A figura (5.1) mostra a esquematização completa do espectrofotômetro a laser de corante sintonizável. A detecção é feita por um fotodiodo modelo HFX 1200. Outro fotodiodo semelhante serve para detectar parte do feixe previamente dividido antes da amostra, o qual serve de referência para um padrão comparativo. Os dois sinais assim detectados, são registrados separadamente pelo sistema de aquisição de dados, controlado por um microcomputador, e posteriormente dividido um pelo outro. Com esse sistema diferencial, as variações devido à flutuação do laser de corante são oportunamente eliminadas.

A transição escolhida para análise foi a ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ em (590.6 nm) do Eu^{+3} , por ser a mais intensa. Para gerar o laser em torno dessa frequência, utilizamos o corante Rhodamina 610 cuja

FIGURA 5.1 – A figura mostra o diagrama do espectrofotômetro à laser de corante. Este último é composto por duas cubetas por onde o corante circula e é bombardeado por um laser pulsado de YAG: Nd⁺³, em seu segundo harmônico (532 nm). Os sinais coletados nos foto-diodos são injetados no sistema de aquisição de dados, que o processa para ser devidamente reproduzido por impressora, ou monitor de vídeo.

banda de emissão está localizada entre 567 - 599 nm^(5.6), para a correta diluição em metanol, e com bombeamento de 532 nm de um laser Nd: YAG. A largura de linha conseguida em nossos ajustes foi de aproximadamente 0.2 cm⁻¹ e o processo de varredura foi efetuado pelo acoplamento de um motor de passo ao eixo de acesso à rede de difração. Todo o controle do motor de passo foi feito através do microcomputador acoplado ao sistema de aquisição de dados. A variação da temperatura da amostra é feita através do uso de um criostato acoplado a um controlador eletrônico da temperatura.

5 -1.2 - Espectroscopia CARS

O processo CARS, pode ser utilizado como técnica de espectroscopia na medida em que o efeito da mistura de ondas correspondente, envolve a sintonização de níveis reais. A espectroscopia CARS tem como objetivo detectar níveis na região do infravermelho, vibracionais ou eletrônicos, de maneira indireta através de uma mistura de quatro ondas, envolvendo três fótons incidentes com a geração de um quarto. O procedimento envolve a utilização de dois feixes de laser de frequências ω_1 e ω_2 , em ângulo de casamento de fase, a qual propicia a geração de um terceiro feixe de laser cuja frequência é $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$. Obviamente portanto, o feixe gerado leva informações sobre a estrutura dos níveis do elemento sob análise.

Essa técnica espectroscópica apresenta duas vantagens fundamentais sobre a maioria das técnicas convencionais. A primeira é a de podermos estudar processos que envolvam frequências na região infravermelha do espectro, utilizando lasers cujas frequências estejam na região do visível. A segunda vantagem é a alta resolução da técnica, limitada apenas pelas larguras de linha dos lasers operantes.

A primeira observação do efeito CARS foi feita em 1965 por Maken e Terhune, ^(5.7) utilizando duas fontes de luz com frequências distintas, obtidas a partir de um laser de rubi ($\lambda_1 = 6943 \text{ \AA}$), e da Emissão Raman Estimulada no benzeno ($\lambda_2 = 6496 \text{ \AA}$). O efeito foi observado em várias amostras, mas somente com o aparecimento dos lasers de corante, cujas frequências são sintonizáveis, este processo pôde ser usado como técnica espectroscópica.

Toda a nomenclatura utilizada na definição, e a completa esquematização do processo, advém das técnicas de Raman convencional. Definimos então a simbologia para o diagrama básico do processo, na figura (5.2). Assim, $\omega_1 = \omega_L$ representa o feixe de bombeamento do estado fundamental para um nível virtual. $\omega_2 = \omega_S$ representa o feixe Stokes, o qual é responsável pelo decaimento estimulado do nível virtual, para o nível vibracional. ω_S é o feixe sintonizável enquanto ω_L possui normalmente frequência fixa. Em alguns tipos de experimentos essa situação pode ser revertida ou pode ainda utilizar os dois feixes sintonizáveis, o que

obviamente permite maiores possibilidades para o experimento. O feixe $\omega_4 = \omega_{AS}$ também conhecido como Anti-Stokes é gerado quando, na situação de casamento de fase, ω_S é sintonizado exatamente em $\omega_L - \omega_R$, sendo definido pela relação de conservação de energia $2\omega_1 - \omega_2 = \omega_4$.

FIGURA 5.2 - - Diagrama de níveis que representa o processo CARS. A cada diferença de energia entre os níveis, a frequência angular do fóton correspondente é indexada pela nomenclatura Raman.

A figura (5.3) mostra o diagrama da nossa montagem para espectroscopia CARS das amostras em estudo. Conforme podemos observar, usamos o feixe de bombeio principal ω_L , a partir da divisão do feixe de segundo harmônico do laser YAG: Nd ($\omega_L = 532$ nm). O feixe Stokes ω_S foi obtido a partir de um laser de corante sintonizável. Os dois feixes são focalizados na amostra por uma lente de foco igual a 60 cm. O espelho E7 é usado para ajustar a superposição dos dois feixes de laser na amostra. Esse espelho é colocado sobre um estágio de deslocamento e ao variarmos a

FIGURA 5.3 — Diagrama em blocos do sistema para processamento da espectroscopia *CARS*

distância entre os feixes na direção indicada na figura (5.4), a superposição é processada. Após a amostra, um sistema com três filtros dielétricos acoplados, F1, F2 e F3, atuam como passa baixa, bloqueando o espalhamento causado por ω_L , deixando que passe ω_S . Através de um espelho adaptado num estágio de deslocamento de precisão, ω_S é então dirigido a um monocromador que atua como filtro final, sendo a detecção processada por uma fotomultiplicadora.

FIGURA 5.4 – Ajuste da superposição dos feixes, pela movimentação do espelho

O caminho traçado pelo feixe ω_S através dos espelhos E5, E6 e E7 tem como objetivo promover um atraso temporal em ω_S para que ele coincida temporalmente com ω_L , quando focalizado na amostra. Os diafragmas D1, D2 e D3 foram usados para melhorar a forma espacial dos feixes. Isto é importante, pois uma boa forma espacial dos feixes ω_L e ω_S tende a diminuir a luz espalhada sobre

a fotomultiplicadora, aumentando a relação sinal-ruído. A função da lente L2, mostrada na figura, foi conseguir uma focalização adequada do feixe ω_L , no ponto onde ele é superposto à ω_s . Em última análise L2 corrige a diferença dos pontos focais da lente L1, entre os feixes ω_L e ω_s . Intensidades maiores do que 100 KW são prejudiciais, por ativarem os termos não ressonantes com os quais χ^3 é formado. Esse efeito se caracteriza por um aumento no *background*, patamar não ressonante, dificultando com isso a detecção de ω_{sr} ressonante. Além disso, efeitos como Raman estimulado, provocados apenas por ω_L , começam a competir com a mistura de quatro ondas responsáveis por gerar ω_{sr} . Para evitar esse tipo de problema, utilizamos filtros neutros mantendo a potência dos feixes em torno de 40 a 50 KW.

No processo de alinhamento do sistema, o mais importante é sem dúvida a coincidência espacial dos feixes, focalizando-os no interior da amostra. Em se tratando de pontos de intenso brilho com menos de 1 mm de diâmetro, a sobreposição correta se torna impossível à olho nú. Existem duas maneiras de se conseguir isso. A primeira é através do teste das giletes, ou como é internacionalmente conhecido, *knife edge test*. Esse teste consiste em movimentar duas lâminas de gilete dispostas perpendicularmente entre si, posicionadas por um estágio de deslocamento x,z, perpendicularmente ao plano dos feixes incidentes. Se os feixes estiverem superpostos, observaremos o desaparecimento simultâneo das projeções frontais dos dois feixes. O outro teste mais seguro

e mais prático foi adotado nas nossas experiências e consiste da utilização de uma luneta disposta conforme a figura (5.5).

FIGURA 5.5 – Dispositivo utilizado para alinhamento da superposição dos feixes no interior da amostra.

A luneta é ajustada depois da amostra, para focalizar seu interior entre uma superfície e outra. Esse ajuste é feito simplesmente olhando pela ocular da luneta, com os feixes de laser interrompidos. Após o ajuste focal da luneta, retira-se o anteparo de interrupção dos feixes liberando sua passagem pela amostra e pela luneta. Nessas condições, os raios divergentes que passam pelo foco da luneta devem sair paralelos pela ocular. Basta então que se ajuste o espelho E7 para convergir a sobreposição dos pontos, para a região interna do cristal onde a luneta foi focalizada. Quando isso ocorre, a ocular da luneta projeta no anteparo os dois feixes de laser sobrepostos. Neste trabalho,

nosso objetivo principal foi medir as ressonâncias eletrônicas do íon Eu^{+3} referentes aos níveis $7F_j$, no EuAlO_3 e no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Eu^{+3} através do efeito CARS. Ocorre porém que o alinhamento do sistema requer algo mais fácil de ser medido. Nossa opção para tal recaiu sobre o benzeno líquido e a calcita, CaCO_3 . Ambos apresentam forte ressonância CARS que podem ser facilmente mensurável. Além disso, a ressonância da calcita se situa em torno de 1088 cm^{-1} e a do benzeno em 980 cm^{-1} , sendo portanto próximas dos níveis vibracionais do Eu^{+3} , os quais nos interessam aqui. O corante adequado para operar o laser ω_s nessa região do espectro é a Rhodamina 575. Com a finalidade de avaliar o corante em questão medimos sua atividade por toda faixa de operação do laser, confirmando assim os dados fornecidos pelo fabricante.

O benzeno foi colocado em cubetas de 3.0 a 4.0 cm de comprimento, feitas de quartzo. Para obtermos o sinal, variamos o comprimento de onda do feixe ω_s e a distância entre os feixes através do estágio de deslocamento do espelho E7. A certeza de que a luz espalhada é exclusiva da mistura de ondas é obtida ao se interromper qualquer um dos feixes. O resultado positivo implica no desaparecimento do sinal. Para amostras sólidas as medidas são feitas em um criostato, com a possibilidade portanto, de se variar a temperatura. O processamento do sinal é feito com auxílio do sistema de aquisição de dados, como nos outros experimentos.

CAPITULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6 - 0 - Introdução

Neste capítulo nós apresentamos e comentamos os resultados das medidas de absorção, luminescência, luminescência resolvida no tempo e CARS do íon Eu^{+3} nos cristais de EuAlO_3 e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$. Mostramos outros sistemas a título de comparação, e os resultados serão interpretados dentro da teoria apresentada nos capítulos 2, 3 e 4. Dessa forma, os espectros de absorção e luminescência serão explicados pela aproximação do íon livre $^{(6.0)}$, com a consequente abertura dos níveis segundo o grupo puntual de simetria do campo cristalino correspondente.

6 - 1 - Medidas de Absorção na região visível

Todas as medidas de absorção de um fóton apresentadas aqui foram realizadas no espectrofotômetro Cary modelo 17.

6 - 1.1 - Espectros com luz não polarizada

Inicialmente descreveremos as medidas com luz não polarizada e o cristal de EuAlO_3 em uma posição qualquer. A finalidade disto é observarmos todas as transições possíveis via o processo de

absorção de um fóton. Em síntese, isto é importante no sentido de se fazer um levantamento de todos os níveis mensuráveis do Eu^{+3} no cristal, bem como avaliar o comportamento das transições variando a temperatura.

Numa primeira sequência de medidas obtivemos espectros de absorção contendo praticamente todas transições ${}^7F_J (J = 0, 1, 2, \dots) \rightarrow {}^5D_J (J = 0, 1, 2)$. As figuras (6.1), (6.2) e (6.3) mostram esses espectros à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Notamos nos espectros à baixa temperatura, que as transições ${}^7F_J \rightarrow ({}^5D_1 \text{ e } {}^5D_2)$ com $J = 1, 2$, têm suas intensidades sensivelmente reduzidas. Para entender melhor a ocorrência desse processo, efetuamos a medida de absorção da transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, 590.6 nm, em diferentes temperaturas. Além disso, usamos um feixe de laser de corante cobrindo o intervalo de 16.905 a 16.970 cm^{-1} como fonte de luz, segundo a descrição do experimento feita no capítulo 5. O resultado foi a sequência de gráficos superpostos na figura (6.4), para várias temperaturas. Com esse resultado é possível delinear a estatística da população térmica desses níveis. Isto pode ser feito tendo em vista a direta proporcionalidade entre o número médio de íons, n_s , no estado quântico de energia ϵ_s e a largura de linha a meia altura da transição observada. A tabela (6.I) contém dados específicos dos gráficos da figura (6.4) sendo γ a largura de linha a meia altura do pico de transição.

FIGURA 6.1 — A figura mostra o espectro de absorção dos íons Eu^{+3} no cristal de EuAlO_3 à 77 K e 300 K associado com as transições $7F_j \rightarrow 5D_0$ ($j = 0, 1, 2$) com luz não polarizada

FIGURA 6.2 — A figura mostra o espectro de absorção dos íons Eu^{+3} no cristal de EuAlO_3 à 77 K e 300 K associado com as transições $7F_j \rightarrow 5D_1$ ($j = 0, 1, 2$) com luz não polarizada

FIGURA 6.3 — A figura mostra o espectro de absorção dos íons Eu^{+3} no cristal de EuAlO_3 à 77 K e 300 K associado com as transições $7F_j \rightarrow 5D_2$ ($j = 0, 1, 2$) com luz não polarizada

FIGURA 6.4 – A figura mostra a sequência de gráficos superpostos, referentes à variação da largura de linha da transição $7F_1 \rightarrow 5D_0$, 590.6 nm, devido à correspondente variação de temperatura. A variação da largura de linha denota claramente uma população de íons termicamente excitados.

Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Largura da meia altura γ (cm ⁻¹)
274,0	3,65 10 ⁻³	10,89
257,0	3,89 10 ⁻³	9,52
232,5	4,30 10 ⁻³	8,60
222,2	4,50 10 ⁻³	7,14
200,0	5,00 10 ⁻³	6,46
181,8	5,50 10 ⁻³	5,10
161,3	6,20 10 ⁻³	4,42
153,0	6,54 10 ⁻³	3,40
142,9	7,00 10 ⁻³	2,72
137,0	7,30 10 ⁻³	2,30

TABELA 6.I – Dados referentes à largura de linha da transmissão 590,6 nm (7F1 → 5D0) para dez diferentes temperaturas.

Plotando o inverso da temperatura contra a largura de linha da meia altura, obtemos em coordenadas logarítmicas o gráfico da figura (6.5). Com uma tangente negativa, ele sugere fortemente uma distribuição estatística do tipo Boltzmann^(6.1), onde temos:

$$\bar{n}_s = A e^{-E_s/kT} \quad (6.1)$$

Com efeito:

$$\ln \bar{n}_s = \ln A - \frac{E_s}{k} \frac{1}{T}, \quad (6.2)$$

sendo $-\frac{E_s}{k}$ a tangente da reta obtida.

De fato, para a energia do nível envolvido, 279 cm⁻¹, obtemos a constante de Boltzmann $k = 1.3768 \cdot 10^{-16}$ erg/K com precisão de uma casa decimal^(6.2). Não obstante a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann seja um produto da física clássica, ela é perfeitamente adequada ao resultado referente a figura (6.5).

FIGURA 6.5 — A figura mostra o gráfico da largura de meia altura contra o inverso da temperatura absoluta, demonstrando claramente uma distribuição estatística do tipo clássica de Maxwell-Boltzmann.

A distribuição de Boltzmann é aplicável nesse caso, por dois motivos de alta importância:^(6.3) em primeiro lugar porque na formulação do nosso problema, os íons individuais podem ser tratados como partículas distinguíveis. Eles se distinguem um do outro pela sua localização espacial nos sítios da rede cristalina. Em segundo lugar, os elétrons de transição da camada 4f são blindados pelas camadas 5s e 5p. Em termos quânticos, isto significa dizer que as funções de onda desses elétrons tem superposição praticamente desprezível.^(6.3) Podemos então definir cada íon com seu elétron de transição como sendo um candidato ao processo de absorção. Portanto dentro do contexto de distinguibilidade, os íons são caracteristicamente partículas aptas a obedecerem a estatística clássica de Boltzmann.

Eventualmente a diminuição da população dos níveis ${}^7F_J (J > 0)$ implica no aumento da população do nível 7F_0 . Isto significa, em última análise, mais átomos com potencial para efetuar a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Embora conforme determinamos no capítulo 4, essa seja uma transição proibida sob qualquer circunstância, ela ocorre com fraca intensidade à temperatura ambiente, aumentando levemente na temperatura de nitrogênio líquido. A explicação para isso reside nas aproximações impostas à efetiva interação entre cada íon e a rede cristalina. Em linguagem espectroscópica, podemos simplesmente dizer que J nesse caso não é um bom número quântico, no sentido de diagonalizar a matriz de perturbação. Caso fosse, a proibição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ seria totalmente respeitada.^(6.4)

Caberia agora perguntar o que acontece com os chamados níveis térmicos 7F_J ($J > 0$) quando a temperatura é reduzida ainda mais. Para responder a essa pergunta, realizamos uma nova sequência de medidas numa temperatura de 23 K. Os resultados foram os espectros de absorção, obtidos no limite de resolução do aparelho mostrados nas figuras (6.6), (6.7) e (6.8). Nestas últimas, nós observamos que a intensidade das linhas ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_{J'}$ ($J' = 1,2,3$) cai completamente. A razão desse comportamento é a queda total da população térmica dos níveis 7F_J ($J > 0$).

1.2 - Espectros com luz polarizada

Na determinação da natureza das transições envolvidas no processo, é fundamental a espectroscopia de absorção com luz polarizada. Teoricamente, sabemos pelos dados da tabela (4.V) que nas três polarizações definidas, α , σ e π as regras de seleção são bem definidas tanto para transições de dipolo elétrico como de dipolo magnético. A análise da tabela em questão nos leva a duas conclusões fundamentais:

I) As transições devido a aproximação de dipolo elétrico possuem regras de seleção semelhantes para polarização σ e α .

II) As transições devido a aproximação de dipolo magnético possuem regras de seleção semelhantes para polarização π e α .

FIGURA 6.6 – Espectro de absorção em alta definição, 2 cm^{-1} , efetuado à temperatura de 23 K, correspondente à transição $7F_0 \rightarrow 5D_0$. Nota-se claramente o desaparecimento dos níveis térmicos $7F_j$ ($j = 1, 2$)

FIGURA 6.7 — Espectro de absorção em alta definição, 2 cm⁻¹, efetuado à temperatura de 23 K, correspondente à transição 7F0 → 5D1. Nota-se claramente o desaparecimento dos níveis térmicos 7F_j (j = 1, 2)

FIGURA 6.8 — Espectro de absorção em alta definição, 2 cm⁻¹, efetuado à temperatura de 23 K, correspondente à transição 7F₀ → 5D₂. Nota-se claramente o desaparecimento dos níveis térmicos 7F_j (j = 1, 2)

É óbvio portanto concluir que se uma transição for de natureza dipolar elétrica, ela terá o mesmo padrão nos espectros σ e α . Já por outro lado, se a transição for de natureza dipolar magnética ela terá o mesmo padrão nos espectros π e α .

As figuras (6.9), (6.10) e (6.11) mostram os espectros das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, a temperatura ambiente, para polarizações α , π e σ , sobrepostos. Tomando por exemplo o grupo de linhas das transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ da figura (6.9), notamos que no espectro feito com polarização π as duas linhas laterais possuem uma certa amplitude, a qual decai tanto no espectro de polarização σ quanto no de polarização α . A linha central entretanto aumenta sua amplitude para a mesma situação. Isto significa portanto um padrão análogo para as polarizações σ e α , e que nos leva a concluir sua natureza dipolar elétrica.

Analisando agora o grupamento de linhas referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, na figura (6.10), observamos que no espectro de polarização σ a linha central é bastante intensa enquanto as outras duas possuem menor intensidade. Já no espectro de polarização π as duas linhas periféricas crescem enquanto a linha central decresce. Notamos ainda a ocorrência do mesmo comportamento no espectro de polarização α . Desta forma, podemos afirmar que as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ possuem o mesmo padrão nos espectros de polarização π e α , donde concluímos portanto sua natureza dipolar magnética. (6.5)

FIGURA 6.9 — A figura mostra o espectro de absorção com luz polarizada, por íons Eu^{+3} em EuAlO_3 , à temperatura ambiente, associado às transições ${}^7F_j \rightarrow {}^5D_0$ ($j = 0, 1$). As sequências de polarização σ , π e α são especificadas no capítulo 4.

FIGURA 6.10 — A figura mostra o espectro de absorção com luz polarizada, por íons Eu^{+3} em EuAlO_3 , à temperatura ambiente, associado às transições $7F_j \rightarrow 5D_1$ ($j = 0, 1$). As sequências de polarização σ , π e α são especificadas no capítulo 4.

FIGURA 6.11 – A figura mostra o espectro de absorção com luz polarizada, por íons Eu^{+3} em EuAlO_3 , a temperatura ambiente, associado às transições $7F_j \rightarrow 5D_2$ ($j = 0, \dots$). As sequências de polarização σ , π e α são especificadas no capítulo 4.

A. determinação experimental da simetria dos níveis abertos segundo $(2J + 1)$ e quase todos observados nos espectros das figuras (6.1), (6.2) e (6.3), também é levada a cabo através da espectroscopia de absorção com luz polarizada. Conforme já salientamos antes, a luz não polarizada incidindo numa face qualquer permite a ocorrência de todas as transições eletrônicas previstas pela Teoria de Grupo. A mesma teoria entretanto prevê regras de seleção as quais podem proibir algumas transições conforme a simetria dos níveis envolvidos. O método para determinar a simetria dos níveis das transições envolvidas consiste em comparar os espectros σ e π já que as regras de seleção quando fazemos estes tipos de espectro, são as mesmas para todas as transições, independente da natureza dipolar da transição. Na comparação direta entre os espectros σ e π , associamos a queda da amplitude de uma linha de absorção de um quando comparado com o outro, como sendo uma absorção devida a uma transição proibida. Se tivermos em vista portanto que as representações irredutíveis dos níveis $J = 0$ são as mais simétricas, Γ_1 , podemos determinar as representações irredutíveis dos outros níveis.

Seja o exemplo inicial do nível 7F_1 . Analisando o grupamento de linhas das transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ na figura (6.9) nós observamos que a linha central diminui sua amplitude quando passamos do espectro σ para o π . Isso significa que tal transição é proibida para a polarização π . Olhando então para a tabela (4.V) concluímos que o nível correspondente deve ter simetria Γ_1 . Da mesma forma

observamos que as duas linhas periféricas diminuem suas amplitudes quando passamos do espectro π para σ . Isso significa que tais transições são proibidas para a polarização σ . Olhando então para a tabela (4.V) concluímos que os níveis correspondentes possuem simetria Γ_2 .

Seja agora o exemplo do nível 5D_1 . Analisando o grupamento de linhas das transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ mostradas na figura (6.10), nós observamos que a linha central diminui de amplitude quando passamos do espectro σ para o π . Novamente percebemos que tal transição é proibida para polarização π e assim, olhando para a tabela (4.V) concluímos que a simetria do nível deve ser Γ_1 . Por outro lado as linhas laterais decrescem a amplitude quando passamos do espectro π para o σ , sendo portanto transições proibidas para polarização σ . Assim, em acordo com a tabela, as representações dos níveis correspondentes devem ser Γ_2 .

Com efeito, já sabemos de antemão, ver capítulo 4, qual quantidade de níveis abertos cuja simetria é Γ_1 ou Γ_2 , sendo portanto que os resultados dos espectros feitos com luz polarizada nos permitem delinear quais são as representações irredutíveis de cada nível em questão. Prosseguindo nessa análise, determinamos as simetrias de todos os níveis observados nos espectros polarizados. O resultado nos possibilitou a construção do diagrama de níveis com as respectivas representações irredutíveis, da figura (6.12) no qual podemos observar que a abertura dos níveis do íon livre está plenamente de acordo com o grupo puntual de simetria Cs.

FIGURA 6.12— Diagrama de níveis de energia do Eu^{+3} obtidos a partir do espectro de absorção não polarizado a 300 K. Alguns níveis possuem as respectivas representações irredutíveis obtidas pelo espectro com luz polarizada. As posições dos níveis são dadas em cm^{-1} e as transições em nm.

Todos resultados apresentados até aqui referentes ao ion Eu^{+3} no sistema EuAlO_3 se mostram profundamente importantes no sentido de conhecermos sua estrutura eletrônica. Cabe salientar entretanto que os efeitos da absorção são particularmente intensos no EuAlO_3 devido à concentração de Eu^{+3} ser de 100%. No caso de cristais dopados, os efeitos de absorção podem não serem mensuráveis se a concentração do elemento dopante for muito baixa. Isso pode ser constatado pela análise espectral do sistema garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ cuja dopagem de Eu^{+3} não chega à 0.02%. Conforme podemos ver pela figura (6.13) as únicas linhas observáveis são as pertencentes ao grupo $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_9$ na região entre 20.000 à 28.571 cm^{-1} . Esse espectro foi obtido à temperatura ambiente sob as condições máximas de sensibilidade e definição permissíveis pelo Cary-17. Com esse tipo de resultado é praticamente impossível determinar a estrutura dos níveis e muito menos sua simetria, de maneira experimental. Parte da estrutura de níveis correspondente a região de infravermelho pode ser obtida conforme veremos, através da espectroscopia de luminescência.

Salientamos entretanto que F. Pellé e B. Blanzat^(6, 6), utilizando o sistema garnet $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopado com cerca de 0.035% de Eu^{+3} , conseguiram obter espectros de absorção na região visível do Eu^{+3} através de um espectrômetro Cary-17, no limite de definição e sensibilidade. Embora seus resultados estejam no limite do aproveitável, é possível com eles determinar a existência de dois sítios de simetria para o Eu^{+3} , D₂ e C_{3i}.

FIGURA 6.13 — A figura mostra o espectro de absorção com luz não polarizada, por íons Eu^{+3} no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ a temperatura de 300 K. As únicas linhas observáveis correspondem às transições $7\text{F}_j \rightarrow 5\text{D}_3$ tomando em conta o centro de gravidade dos níveis 5D_3 em torno de 24456 cm^{-1}

6 - 2 - Medidas de Absorção na Região de Infravermelho

Todas as medidas de absorção de um fóton apresentadas nesta seção foram realizadas num espectrofotômetro Perkin Elmer 180 que opera numa região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

6 - 2.1 - Absorção no infravermelho do Eu^{+3}

Os níveis de energia 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) específicos do Eu^{+3} podem ser estudados através das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_J$, cujas linhas de absorção se situam na faixa espectral do infravermelho, mais especificamente entre $1200 \text{ a } 4500 \text{ cm}^{-1}$. Esses níveis foram extensivamente estudados por Bagnato^(6,7) e outros, no sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$. Tal como no EuAlO_3 , o Eu^{+3} presente como elemento dopante em Aluminato de Gadolínio, sente um campo cristalino cuja simetria puntual também é Cs. Eles determinaram através do espectro de transmissão a quase totalidade dos níveis 7F_J com a correspondente abertura $(2J + 1)$.

No aluminato de Európio, foi possível determinar a quase totalidade desses níveis através do simples espectro de absorção. A figura (6.14) mostra as linhas de absorção situadas na faixa espectral esperada, referentes às transições:

Este resultado tornou possível a construção do diagrama de

níveis figura (6.15). Ao contrário das linhas observadas na região visível do espectro, aqui a abertura da degenerescência observada, não atinge os $(2J + 1)$ previstos pela Teoria de Grupo. Isso contudo está certamente ligado a insuficiente resolução do espectrofotômetro utilizado, cerca de 20 cm^{-1} , que é portanto muito inferior à resolução máxima obtida no Cary-17 para os espectros das figuras (6.6), (6.7) e (6.8).

No sistema garnet, $\text{Ca}_3 \text{Ga}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12} : \text{Eu}^{+3}$ a determinação dos níveis $^7\text{F}_J$, ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) do Eu^{+3} se mostrou impossível de ser feita. A figura (6.16) mostra o espectro de absorção da região de infravermelho, na qual se percebe uma forte absorção, mascarando as possíveis transições. Trata-se de um efeito específico da rede, a qual absorve a radiação muito mais intensamente que os poucos íons Eu^{+3} , nos pontos de transição. O mesmo tipo de mascaramento pode também ser observado em $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{+3}$, no espectro da figura (6.17).

FIGURA 6.14 — Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em EuAlO_3 , feito com luz não polarizada na região do infravermelho, a 300 K.

POSIÇÃO DOS NÍVEIS (cm^{-1})

FIGURA 6.15 — Diagrama de Níveis infravermelhos do Eu^{+3} em EuAlO_3 , obtido a partir do espectro de absorção não polarizado à 300 K. As posições dos níveis são dadas em cm^{-1} e as transições entre eles em nm.

FIGURA 6.17 – Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$, feito com luz não polarizada na região do infravermelho, a 300 K

6 -3 - Espectroscopia de luminescência

A técnica de luminescência é bastante sensível para se detectar pequenas taxas de contaminação em amostras cristalinas. Através dessa técnica podemos detectar concentrações de impurezas menores que $5 \cdot 10^{-4}\%$ em peso. Nela, excitamos o sistema com alta energia em alguma região de forte absorção da amostra e analisamos os possíveis decaimentos radiativos que ocorrem entre os níveis eletrônicos infravermelhos

6 - 3.1 - Medidas de luminescência em cristais com Eu^{+3}

No Aluminato de Európio, nos foi possível determinar quase todos os níveis em infravermelho através do simples espectro de absorção na região do infravermelho. O EuAlO_3 não se mostra completamente opaco nessa faixa de radiação, o que facilita seu estudo. Efeitos de total opacidade porém aparecem em sistemas como $\text{GdAlO}_3: \text{Eu}^{+3}$, $\text{LiNbO}_3: \text{Eu}^{+3}$ e alguns garnets, inclusive o que nós analisamos aqui. Esse efeito entretanto é exclusivo da rede cristalina e pode ser contornado através da espectroscopia de luminescência. Em nossas medidas o cristal foi excitado com luz em torno de 27.700 cm^{-1} , próximo aos níveis de $^5\text{D}_4$ do Eu^{+3} . Nesse processo o ion Eu^{+3} é excitado para o nível $^5\text{D}_4$ e decai em seguida pela cascata $^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_2 \rightarrow ^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$, emitindo vários fónons.

Dessa forma as emissões fotônicas de maior intensidade são

devidas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$), embora possam eventualmente ocorrerem a partir dos multipletos 5D_1 , 5D_2 e 5D_3 . As figuras (6.18) e (6.19) mostram a luminescência do Eu^{+3} em EuAlO_3 na faixa espectral de 14.000 a 17.350 cm^{-1} . Conforme podemos ver, foi possível detectar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Nenhuma emissão dos níveis 5D_1 e 5D_2 foi observada, o que pode ser explicado pelos processos de decaimento não radiativos característicos de cristais desse tipo^(6.8). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 5, 6$) também não foram observadas em nossas medidas de luminescência. Para o caso de $J = 5$ ou 6 acreditamos que isso se deva a baixa eficiência do detector na região de infravermelho. Algumas dessas transições foram contudo observadas nas medidas de Pádua^(6.9) pela análise do sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ e nos trabalhos de Arizmendi e Cabrera com o sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$ (6.10).

Comparando os espectros nas duas temperaturas sob as quais foram obtidos, observamos que o abaixamento da temperatura à 77 K provoca um claro estreitamento das linhas de emissão. O resultado é a separação de algumas linhas muito próximas, permitindo a medida correta dos níveis de energia do íon. A explicação para esse efeito reside no estreitamento dos níveis pela neutralização do alargamento por vibrações da rede.

Através dos espectros obtidos, figuras (6.18) e (6.19), construímos o diagrama de níveis da figura (6.20), o qual mostra a posição dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4$). Nota-se portanto que

FIGURA 6.18 — Espectro de fluorescência detectado pelas transições $5D_0 \rightarrow 7F_j$ para $j = 0, 1, 2$ dos íons Eu^{+3} em EuAlO_3 à 77 K e 300 K, excitados em uma banda larga em torno de 27770 cm^{-1} correspondendo ao nível $5D_4$.

FIGURA 6.19 – Espectro de fluorescência detectado pelas transições $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_j$ para $j = 3, 4$ dos íons Eu^{+3} em EuAlO_3 à 77 K e 300 K, excitados em uma banda larga em torno de 27770 cm^{-1} correspondendo ao nível 5D_4 .

essa é uma técnica complementar para a determinação de níveis no infravermelho. Olhando o diagrama, verificamos que a abertura dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4$) está de acordo com a teoria exposta anteriormente (cada nível do íon livre se abre em $(2J + 1)$ sub-níveis quando colocado numa rede de simetria local Cs.^(6.8) Não obstante o número de sub-níveis é menor que o esperado, o motivo pode ser a baixa intensidade das linhas de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, levando ao não aparecimento de alguns dos sub-níveis $(2J + 1)$, ou ainda a baixa resolução do monocromador usado na separação dos comprimentos de onda emitidos, cerca de 15 cm^{-1} .

A luminescência observada no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, devido à mínima concentração de Eu^{+3} , cerca de 0.035%, é relativamente intensa se comparada à do EuAlO_3 cuja concentração é 100%. Com efeito o acoplamento com fônons devido a interação íon-íon é significativamente maior com o aumento da concentração de Eu^{+3} . Isto pode até mesmo determinar o que se conhece por Quenching, ou extinção da fluorescência em certos sistemas cristalinos.^(6.11) Na figura (6.21) temos o espectro de fluorescência do Eu^{+3} no garnet, mostrando toda a região onde observamos picos radiativos. O que se pode notar facilmente é a diferença intrínseca dos espectros devido a diferença de simetria nos dois cristais. Segundo Pannel e Blanzat^(6.6), dois grupos de simetria local são possíveis para o Eu^{+3} no garnet $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ pois os raios iônicos do Ca^{+2} , do Y^{+3} e do Eu^{+3} são praticamente iguais. Em nosso garnet porém, o Eu^{+3} pode em princípio ocupar apenas o sítio do Ca^{+2} pois o raio iônico

FIGURA 6.21 — Espectro de fluorescência detectado pelas transições $5D_0 \rightarrow 7F_j$ dos íons Eu^{+3} em *garnet* $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$, à 77 K e 300 K, excitados em uma banda larga em torno de 27770 cm^{-1} correspondendo ao nível $5D_4$

do Ga^{+3} é bem menor que o do primeiro. Esperamos então apenas uma simetria local, a do tipo D_2 , correspondente ao sítio duodecaedro.

Ao observarmos o espectro de alta resolução da figura (6.22) correspondente ao grupo de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, notamos a existência de nove picos quando apenas três deveriam ocorrer pelo desdobramento $(2J + 1)$ esperado. A razão disso pode possivelmente ser devida a contaminação do *garnet* por algum outro terra rara capaz de determinar os seis picos não esperados. Esse tipo de contaminação é comum e aparece durante o crescimento do cristal por causa da dificuldade de purificação dos íons terras raras. Os candidatos mais prováveis seriam o Tb^{+3} ou o Sm^{+3} , os quais possuem estruturas eletrônicas no infravermelho e no visível propícias para decaimento radiativo semelhante ao do Eu^{+3} .

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é estritamente proibida pela regra de seleção $\Delta J = 0$ para cristais com sítios de alta simetria, sendo entretanto mensurável para sítios de baixa simetria, C_s , C_n ou D_2 . Essa transição pode ser vista no espectro da figura (6.23). Chamamos a atenção para o fato de que ela só pode ser detectada, aumentando-se a sensibilidade da fotomultiplicadora ao nível da saturação para o menor pico observado na figura (6.22).

Através dos espectros das figuras (6.21) (6.22) (6.23) construímos o diagrama de níveis da figura (6.24), o qual mostra a posição dos níveis do Eu^{+3} , no *garnet*. Embora não tenhamos feito aqui um cálculo preciso da posição dos níveis em simetria D_2 , presumimos que os três picos mais intensos na sequência da figura

(6.22) sejam os do Eu^{+3} . Nossa hipótese se baseia no fato de que o *garnet* foi crescido propositalmente dopado com Eu^{+3} . Assim, qualquer outro terra rara deve existir em concentração muito menor e com isso proporcionar picos fluorescentes menos intensos.

FIGURA 6.22 — Espectro de fluorescência de alta resolução, da sequência de transições $5D_0 \rightarrow 7F_1$, onde se nota uma maior quantidade de picos que o esperado pela teoria de grupo.

FIGURA 6.23 — Espectro de fluorescência detectado pelas transições $5D_0 \rightarrow 7F_j$ ($j = 0, 1$) dos íons Eu^{+3} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$. Para que seja possível detectar a transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$, é necessário ampliar a escala do amplificador de sinal, saturando assim o pico correspondente à transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$.

FIGURA - 6.24 - Diagrama de níveis fluorescentes do Eu^{+3} no sistema Garnet à 77K. As posições dos níveis são dadas em cm^{-1} e as transições entre eles em nm. (*) Não pertence ao Eu^{+3}

6 - 4 - Fluorescência Resolvida no Tempo

A determinação experimental do tempo de vida de um estado excitado é feita a partir da análise dos espectros de fluorescência, com resolução temporal. No processo de decaimento radiativo característico dos estados luminescentes do íon Eu^{+3} , o fator determinante da configuração do sistema é o tempo de vida dos estados excitados. O tempo de vida de um estado luminescente depende basicamente do tempo de vida intrínseco do estado e do tempo de decaimento por processos não radiativos da rede.

6 -4.1 - Tempo de vida

De um modo geral definimos a taxa de decaimento radiativo espontâneo dP_{ik}/dt de um estado i para um estado k como sendo: ^(d. 12)

$$\frac{dP_{ik}}{dt} = A_{ik} , \quad (6.3)$$

onde A_{ik} é conhecido como coeficiente de Einstein para a emissão espontânea e representa, em suma, a probabilidade de transição espontânea do estado i para o estado k por unidade de tempo. Com isso podemos definir dN_i , a variação da densidade populacional N_i durante o intervalo de tempo dt , pela expressão:

$$dN_i = - A_{ik} N_i dt , \quad (6.4)$$

Desta forma devemos ter:

$$\frac{dN_i}{N_i} = - A_{ik} dt \quad (6.5)$$

Integrando a expressão (6.5) lado a lado temos:

$$\ln \frac{N_i(t)}{N_i(0)} = - A_{ik} t$$

De modo que

$$N_i(t) = N_i(0) e^{-A_{ik} t}, \quad (6.6)$$

supondo $N_i(0)$ a população do estado inicial no instante inicial.

Quando vários caminhos para as transições são possíveis, isto é, quando existem decaimentos por vários estados, o coeficiente de Einstein na expressão (6.6) assume a forma:

$$A_i = \sum_k A_{ik} \quad (6.7)$$

Concluimos portanto pela expressão (6.6) que o decaimento radiativo deve ser uma exponencial negativa em função do tempo.

Com efeito, a forma típica da exponencial negativa pode ser

observada nos resultados mostrados nas figuras (6.25), (6.26) e (6.27). Nelas se encontram a fluorescência resolvida no tempo dos decaimentos radiativos $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivamente 590.5 nm, 593.2 nm e 597.7 nm, do Eu^{+3} em EuAlO_3 . As medidas foram feitas para seis diferentes temperaturas entre a ambiente e a de nitrogênio líquido.

O tempo de vida é definido como sendo $\tau_i = 1/A_i$, isto é, o tempo em que a densidade populacional N_i decresce de $1/e$ do seu valor inicial em $t = 0$. Sob esse ângulo, analisando os espectros sobrepostos das figuras (6.25), (6.26) e (6.27), construímos as tabelas (6.II), (6.III) e (6.IV) nas quais temos os tempos de vida para cada valor de temperatura. Notamos assim que os tempos de vida decaem com o aumento da temperatura e isso pode ser explicado se tivermos em vista o efeito de interação dos níveis populados com os fônons da rede. Isso ocorre porque os níveis dos íons excitados não são depopulados somente por emissão espontânea, mas também por decaimentos não radiativos. Podemos entender melhor o problema observando na figura (6.28) os possíveis caminhos para a depopulação do nível luminescente.^(6.13) Notamos na figura que o acoplamento do nível eletrônico com fônons da rede gera decaimento não radiativo o qual compete com o decaimento radiativo diminuindo sua probabilidade de ocorrência. Uma vez que o tempo de vida é inversamente proporcional à taxa de decaimento espontâneo de qualquer natureza, é lógico concluir que ele será maior se a taxa de decaimento diminuir. Em última análise isso ocorre quando

FIGURA 6.25 – Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em EuAlO_3 , correspondendo à transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 590.6 nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

FIGURA 6.26 — Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em EuAlO_3 , correspondendo à transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 593,2 nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

FIGURA 6.27 – Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em EuAlO_3 , correspondendo à transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 597.7 nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

Temperatura (K)	Tempo de vida (μ s)
82	2,74
117	2,55
186	2,46
224	2,37
260	2,29
296	2,10

TABELA 6.II – Variação do tempo de vida da transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 590,6 nm, com a temperatura

Temperatura (K)	Tempo de vida (μ s)
82	3,95
117	3,82
186	3,76
224	3,70
260	3,70
296	3,50

TABELA 6.III – Variação do tempo de vida da transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 593,2 nm, com a temperatura

Temperatura (K)	Tempo de vida (μ s)
82	4,02
186	3,95
224	3,82
260	3,57
296	3,51

TABELA 6.IV – Variação do tempo de vida da transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 597,7 nm, com a temperatura

diminuimos a temperatura do cristal tendendo a cessar as vibrações da rede e consequentemente eliminando a depopulação pela interação com fônons.

FIGURA 6.28 — Diagrama do processo de transição entre dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, onde se vê o decaimento através de fônons, antes da emissão radiativa.

A interação do elétron com fônons da rede é também responsável por enormes diferenças nos tempos de vida do Eu^{+3} em diferentes sistemas. As figuras (6.29) e (6.30) mostram os espectros de luminescência resolvida no tempo para as temperaturas ambiente e de nitrogénio líquido, em duas transições do Eu^{+3} no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. As duas linhas analisadas são 592.7 nm e 610.9 nm correspondentes aos grupamentos $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, respectivamente. Comparando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do Eu^{+3} no sistema garnet com a do Eu^{+3} em EuAlO_3 para a linha correspondente

FIGURA 6.29 — Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em *garnet*, correspondendo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 592,7 nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

FIGURA 6.30 – Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em *garnet*, correspondendo à transição $5D_0 \rightarrow 7F_1$, 610.9 nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

notamos uma diferença na casa de 10^3 , observando que no primeiro caso o tempo de vida é de $0.6 \cdot 10^3 \mu s$ enquanto no segundo é de $2.1 \mu s$ para a temperatura ambiente. O significado disso implica numa relevante diferença entre os dois sistemas no que concerne a interação entre os níveis fluorescentes com os fônons da rede.

Nesse caso dois fatores são fortemente responsáveis ^(6.14) pelo menor tempo de vida observado no EuAlO_3 para uma mesma transição radiativa do Eu^{+3} . O primeiro é devido a concentração de ions Eu^{+3} . Uma maior concentração, tal como ocorre no EuAlO_3 , determina uma forte interação entre os ions. Essa perturbação adicional deve resultar num processo de transferencia de excitações entre os ions. Nesse processo de reexcitação inter-iônica o acoplamento com fônons da rede é inevitavelmente aumentado e a taxa de decaimento não radiativa é também aumentada. Em última análise isso leva a um acréscimo no coeficiente de Einstein A_{lk} da expressão (6.3). Uma vez que o tempo de vida é inversamente proporcional ao coeficiente A_{lk} , podemos entender portanto como o aumento da concentração de Eu^{+3} deve diminuir o tempo de vida dos estados luminescentes. O segundo fator é a péssima qualidade da amostra de EuAlO_3 . Os defeitos na estrutura do cristal determinam maior interação entre os ions e a rede. Isso aumenta o acoplamento com fônons e obviamente diminui o tempo de vida. Nota-se também nos decaimentos das figuras (6.29) e (6.30) a mesma relação entre o tempo de vida e a temperatura para o Eu^{+3} no garnete, tal como foi observado no EuAlO_3 .

A título de comparação medimos o tempo de vida para o Eu^{+3} em GdAlO_3 , numa amostra de razoável qualidade ótica. No resultado da figura (6.31), mostramos o espectro de fluorescência resolvida no tempo para a linha 593.7 nm da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do Eu^{+3} no sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$. Nesse sistema o tempo de vida da transição é da ordem de 10^3 vezes a observada em EuAlO_3 .

FIGURA 6.31 – Espectro de fluorescência resolvida no tempo para íon Eu^{+3} em GdAlO_3 , correspondendo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 593, nm. A figura mostra a sobreposição de 5 espectros para 5 temperaturas diferentes.

6 - 5 - Espectroscopia CARS

Pelo que pudemos observar até agora, alguns resultados referentes à região infravermelha do espectro são limitados em detalhes. O maior problema é sem dúvida o mascaramento dos níveis eletrônicos infravermelho do Eu^{+3} devido à intensa absorção da rede cristalina. Em outras palavras os picos relevantes ao ion dopante são sobrepostos pelo patamar de absorção da rede, nessa região do espectro. A não ser no caso do Eu^{+3} em EuAlO_3 na figura (6.14), essa opacidade é facilmente constatada nos espectros das figuras (6.17) e (6.16) para o Eu^{+3} nos sistemas LiNbO_3 e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ respectivamente.

A espectroscopia CARS oferece uma possibilidade de detecção e prospecção desses níveis eletrônicos com alguma vantagem em relação às técnicas de absorção comumente utilizadas. A primeira delas é a não necessidade da radiação infravermelha e a segunda está ligada ao fato da luz espalhada ter natureza de fase coerente conforme já verificado no capítulo 3. Essas duas vantagens permitem uma menor complexidade do sistema em comparação com outras técnicas. Entretanto, ainda existe o problema da baixa concentração do ion Eu^{+3} , visto que a magnitude da componente ressonante de susceptibilidade de terceira ordem, a qual governa o processo CARS, é proporcional ao produto da densidade dos ions dopantes pela seção de choque Raman^(6.15), conforme a expressão (3.69).

6 - 5.1 - Alinhamento

O alinhamento do sistema para medida do CARS é feito com o Benzeno (C_6H_6). O Benzeno é uma molécula orgânica, do tipo anel aromático fechado. Sua estrutura define uma simetria de grupo local D_{6h} para qualquer dos átomos de carbono. Possui vários níveis vibracionais (979 cm^{-1} , 983 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , e 1000 cm^{-1}).^(6.16) Todos eles correspondem a modos Raman ativos. O modo 992 cm^{-1} é o mais intenso^(6.17) e possui representação irredutível A_{1g} .^(6.18) Nesse tipo de vibração a componente do tensor de polarizabilidade que contribui para o processo é sempre uma das três: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} . Nossa escolha recaiu sobre o Benzeno por o mesmo possuir níveis vibracionais próximos aos níveis eletrônicos da região de infravermelho do Eu^{+3} . O espectrofotômetro CARS, montado segundo a descrição experimental do capítulo 5, utiliza dois feixes de laser: o primeiro ω_L é o segundo harmônico do laser YAG:Nd⁺³, e o segundo ω_S um laser de corante sintonizável. Neste último, utilizamos o corante Rhodamina 575 cuja atividade laser foi graficada e o espectro correspondente foi mostrado no capítulo 5 na figura (5.2). De acordo com esse espectro a emissão do laser ω_S , de 17699 a 18083 cm^{-1} se processa entre 10 e 17 KW, potência mais que suficiente para nossas medidas segundo nossas próprias observações.

Uma outra vantagem de se alinhar o espectrofotômetro com o Benzeno é a de se lidar com um meio isotrópico já que o Benzeno é

líquido à temperatura ambiente. Nessas condições, desaparecem as preocupações concernentes às propriedades de simetria intrínsecas de materiais sólidos cristalinos. Cabe lembrar que medidas de CARS em Benzeno cristalizado à temperaturas próximas do hélio líquido já foram realizadas por S. Velsko e R. Hochstrasser^(6.19) em 1985.

A figura (6.32-a) mostra nosso espectro CARS do Benzeno puro contido em cubeta de quartzo. Para fins de comparação, a figura (6.32-b)^(6.20) sub-sequente, mostra o espectro Raman estimulado do Benzeno na mesma região. O feixe anti-stokes gerado no ponto de sintonia com o nível 992, possui tamanha intensidade que pode ser projetado num anteparo de papel cartão, com um intenso brilho. Isto obviamente facilita o alinhamento do feixe na entrada da fotomultiplicadora e a partir de então o ajuste fino do casamento de fase, da frequência do feixe stokes e do monocromador utilizado como filtro passa baixa. O espectro da figura (6.32-a) é então obtido sem muita dificuldade mostrando quase todos os modos satélites observado no Raman estimulado. Numa comparação direta entre os dois espectros observamos uma grande semelhança, a menos do não aparecimento do modo 979 cm^{-1} no espectro CARS. Entretanto, isso pode ser explicado pela contribuição não ressonante da susceptibilidade de ordem três, a qual é capaz de mascarar o modo não observado.

O segundo passo tomado para o alinhamento do sistema foi medir um sinal proveniente de um sólido cristalino. O cristal escolhido foi a calcita (CaCO_3), a qual pertence ao grupo

cristalográfico D_{3d} . A calcita possui vários modos vibracionais. Nós observamos o modo localizado em 1088 cm^{-1} . Trata-se de um modo Raman ativo, particularmente intenso, e cuja representação irreduzível é do tipo A_{1g} .^(6.24) Novamente a componente do tensor que contribui é uma das três: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} . A figura (6.33-a) mostra nosso espectro CARS de uma amostra de calcita não orientada, com os feixes ω_L e ω_S polarizados paralelamente um ao outro. Em termos de comparação, a figura (6.33-b)^(6.24), mostra o espectro Raman convencional na mesma região, com destaque para o nível citado acima. Para entender as condições de polarização apresentadas na figura (6.33-b), consideremos por exemplo o caso (a) $(z(xx)y)$; nesse caso a amostra foi irradiada na direção de seu eixo z , com vetor campo elétrico dos fótons de bombeio paralelo ao eixo x . A luz espalhada foi detectada na direção y com polarização na direção x , considerando o sistema de eixos principais do cristal. Os outros casos seguem o mesmo esquema de análise. Não obstante o sinal anti-stokes gerado pelo sistema CaCO_3 seja menos intenso que o gerado pelo Benzeno, ainda é bastante forte para fazer um ajuste final em todo o sistema. No espectro da figura (6.33-a) é importante observar dois aspectos interessantes: 1) a largura de linha do nível está próxima de 2 a 3 cm^{-1} , o que é esperado para a calcita 2) a assimetria do pico, mostrando uma contribuição levemente maior de χ_{NR}^3 no lado esquerdo. Na tomada deste espectro utilizamos também a Rd 575 uma vez que a linha de 1088 cm^{-1} , se encontra dentro da faixa de operação laser deste corante.

FIGURA 6.32 a — Espectro CARS do Benzeno puro. A figura mostra o modo vibracional principal e os modos satélites

FIGURA 6.32 b — Espectro Raman estimulado do Benzeno puro. (Ref. 6.18)

FIGURA 6.33 a — Espectro CARS da Calcita(CaCO_3).

Modo vibracional em 1088 cm^{-1}

FIGURA 6.33 b — Espectro Raman polarizado da Calcita 1088 cm^{-1} para as polarizações a, b e c. (Ref. 6.19)

6 -5.2- Espectroscopia CARS em cristais com Eu^{+3}

A espectroscopia CARS envolvendo transições entre os níveis eletrônicos infravermelhos de terras raras tem se mostrado um pouco limitada, devido à dependência de sua eficiência com a seção de choque Raman e a concentração de íons dopantes. Entretanto, experimentos bem sucedidos tem sido feitos em sistemas cristalinos contendo o elemento terra rara não como dopante, mas sim como constituinte da rede. Como exemplos temos $\text{TbAlO}_3^{(6.22)}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}^{(6.23)}$, $\text{PrF}_3^{(6.24)}$ os quais são bastante satisfatórios nos seus detalhes espectroscópicos.

Nosso primeiro experimento portanto, após o alinhamento do espectrofotômetro com o Benzeno e a calcita foi com o Aluminato de Európio (EuAlO_3), objetivando detectar os níveis eletrônicos do Eu^{+3} , ${}^7\text{F}_J \rightarrow J=(1,2,3,4,5,6)$. Muitos deles já observados nos espectros de absorção do infravermelho, e de fluorescência. Várias tentativas foram realizadas sem que contudo nenhum resultado positivo pudesse ser observado. O problema maior para a detecção de um sinal anti-stokes no cristal de EuAlO_3 foi a péssima qualidade da amostra. Ela continha muitas trincas internas e era muito translúcida, ambos devido a defeitos adquiridos por ocasião do crescimento. Uma amostra assim, provoca o espalhamento de luz da frequência ω_L , na direção do feixe ω_S gerado. Sob tais condições, embora o feixe anti-stokes definido por $2\omega_L - \omega_S$ saia da amostra em ângulo diferente de ω_L , muita luz nessa frequência é

jogada dentro da fotomultiplicadora. Como o sinal anti-stokes é muito fraco, a voltagem da fotomultiplicadora deve ser aumentada para sua detecção. Nesse procedimento o sinal ω_L acaba por mascarar ω_S sendo ineficaz a filtragem feita pelo conjunto constituído pelo filtro de interferência e pelo monocromador. Problemas desse tipo também foram encontrados por Pádua^(6.9) em seu trabalho de espectroscopia CARS do sistema $GdAlO_3:Eu^{+3}$.

Num segundo experimento utilizamos o sistema cristalino garnet germanato $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ dopado com menos de 0,03% de Eu^{+3} . A figura (6.34) mostra a sobreposição, para três temperaturas diferentes, dos espectros CARS do íon Eu^{+3} no garnet. Observamos um dos níveis 7F_2 , situado em 824.7 cm^{-1} . A posição desse pico pode ser confirmada verificando-se o espectro de fluorescência da figura (6.21). Sua posição é definida em função das diferenças de energia observadas nos decaimentos radiativos $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, do diagrama de níveis da figura (6.24). A análise da figura (6.34) mostra uma pequena banda á esquerda do pico, que não corresponde a nada que caracterise o Eu^{+3} , sendo provavelmente uma contribuição de $\chi^{(3)}$ não ressonante da rede. Observamos uma drástica modificação na estrutura da banda, e na forma de linha com a redução da temperatura. Isso se deve ao decréscimo de uma eventual contribuição não ressonante de $\chi^{(3)}$ induzida por fónons.

Fizemos um estudo confirmando a natureza CARS do sinal observado. Verificamos que a variação da intensidade do sinal $P_i^{(3)}$ é proporcional ao produto $|\vec{E}_L|^2 |\vec{E}_S|$ segundo a expressão (3.62). Este

FIGURA 6.34 — Espectro CARS do sistema $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$. A figura mostra três sobreposições gráficas, para três temperaturas, do modo 824 cm^{-1} correspondendo ao nível 7F2 do Eu^{+3} no sistema *garnet*.

FIGURA 6.35 — Sobreposição dos picos 824 cm^{-1} para uma sequência de espectros feitos sob diferentes potências de excitação. Conforme podemos observar, a variação da amplitude $|\chi^{(3)\text{R}}|^2$ é proporcional ao produto $|E_1|^2 |E_2|^2$

resultado pode ser visto na figura (6.35) onde fizemos a tomada de vários espectros para diferentes potências dos feixes de bombeamento da amostra. Em última análise isto representa a variação dos campos incidentes.

O pico observado é único em toda a região do espectro, onde supostamente esperavamos encontrar outros. Não observamos nenhum sinal CARS devido aos outros dois níveis 7F_2 , presentes no diagrama da figura (6.24). Existem duas possíveis (6.25) explicações: A primeira se fundamenta no fato de que tanto χ_{ijkl}^{NR} como χ_{ijkl}^R , possuem diferentes intensidades conforme a polarização dos feixes incidentes em relação aos eixos cristalinos. A variação de um para outro pode ser suficiente para mascarar χ_{ijkl}^R . A segunda pode ser devido à baixa seção de choque para o processo Raman convencional. Desta forma podemos esperar que o Raman ativo seja menos intenso num certo nível para um dado conjunto $ijkl$ e assim, a contribuição ressonante para o processo será muito pequena, mesmo que a regra de seleção não a proíba. Uma checagem desta duas hipóteses foi então procedida. Em primeiro lugar rodamos a polarização de cada um dos feixes incidentes, um em relação ao outro. O resultado foi negativo e nenhuma outra transição foi observada. Apesar disso, foi possível observar como a polarização dos feixes incidentes afeta a intensidade do pico observado. Girando a polarização de um feixe em relação ao outro em vários ângulos para o cristal fixo numa posição qualquer obtivemos os espectros das figuras (6.36), (6.37), (6.38), (6.39), (6.40) e

FIGURA 6.36 — Espectro CARS de Eu^{+3} em $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Eu^{+3} feito com a polarização dos feixes: ω_l paralelo a ω_s

FIGURA 6.37 — Espectro CARS de Eu³⁺ em Ca₂Ga₂Ge₃O₁₂: Eu³⁺ feito com a polarização dos feixes: ω_l em 45° com ω_s

FIGURA 6.38 — Espectro CARS de Eu^{+3} em $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Eu^{+3} feito com a polarização dos feixes: ω_l perpendicular a ω_s

FIGURA 6.39 — Espectro CARS de Eu^{+3} em $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Eu^{+3} feito com a polarização dos feixes: ω_s paralelo a ω_l

FIGURA 6.40 — Espectro CARS de Eu^{+3} em $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Eu^{+3} feito com a polarização dos feixes: ω_s em 45° com ω_l

FIGURA 6.41 — Espectro CARS de Eu³⁺ em Ca₂Ga₂Ge₃O₁₂: Eu³⁺ feito com a polarização dos feixes: ω_s perpendicular a ω_l

(6.41). Foram feitos para três ângulos diferentes de cada feixe em relação ao outro. Nota-se claramente a variação do sinal anti-stokes. Em segundo lugar fizemos a espectroscopia Raman convencional para verificar se os modos em questão eram ou não fortemente ativos. As figuras (6.42) e (6.43) mostram os espectros Raman cobrindo a região de 2793 a 297 cm^{-1} . O bombeamento ótico foi feito pelo modo 478.8 nm de um laser de argônio. Conforme podemos observar o único modo Raman ativo intenso que corresponde a um nível eletrônico do Eu^{+3} é o modo 803.9 relativo a um dos sub-níveis 7F_2 . Nada aparece na posição onde se encontram os outros, segundo o diagrama de níveis da figura (6.24). Podemos presumir portanto que se esses modos são Raman ativos são tão fracos que não podem ser observados por espectroscopia Raman convencional. Para se ter certeza será necessário fazer um espectro Raman ressonante.

Os níveis 7F_J para $(2 < J < 2)$ não foram analisadas. As transições para as quais $J > 2$ são proibidas por processos via dois fótons, portanto as mesmas não são observadas no espalhamento Raman. Mesmo que a proibição seja burlada pelo fato de J não ser um bom número quântico, a probabilidade de ocorrência do espalhamento ainda será pequena. Para $J < 2$ as frequências dos feixes incidentes estarão muito próximas da frequência do feixe gerado. Nessas condições a relação sinal ruído exige alguma sofisticação maior tal como o uso de um monocromador duplo para a filtragem do feixe anti-stokes gerado na mistura de ondas.

FIGURA 6.42 – Espectro Raman convencional do sistema $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ entre a região de 973 à 565 cm^{-1} . O pico central mais intenso corresponde à posição de energia bem próxima à do nível eletrônico detectado pelo processo CARS. A posição é a mesma do nível detectado pelo espectro de fluorescência.

FIGURA 6.43 – Espectro Raman convencional do sistema $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ entre a região de 2793 à 297 cm^{-1} . As linhas tracejadas indicam a posição onde estão os outros níveis 7F2. Conforme podemos observar, nenhuma linha Raman ativa aparece nessas posições.

É interessante notar pela figura (6.34) que a forma da curva para a transição CARS do Eu^{+3} é significativamente diferente das curvas correspondentes às transições observadas na calcita e no Benzeno. A razão disso pode ser determinada teoricamente através do fator de eficiência espectroscópica definido por: ^(6.26)

$$b = \frac{N|\alpha|^2}{12\hbar\Gamma\chi^{(3)NR}}, \quad (6.8)$$

que juntamente com a expressão (3.69) e a definição

$$\Delta\omega = \frac{(\omega_V - \omega_L + \omega_S)}{\Gamma}, \quad (6.9)$$

nos permite escrever a intensidade do sinal anti-stokes normalizado pelo sinal anti-stokes não ressonante, como sendo:

$$\frac{I_{AS}}{I_{AS}^{NR}} = \left| \frac{\chi^{(3)NR} + \chi^{(3)R}}{\chi^{(3)NR}} \right|^2 = 1 + \frac{b^2 + 2b\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + 1}. \quad (6.10)$$

Notamos na expressão acima que para $b \gg 1$ a função se parece com uma lorentziana tendo um ponto de máximo em $\Delta\omega = 0$ e um ponto de mínimo em $\Delta\omega = -b$. Por outro lado, se $b \cong 1$ a expressão (6.10) possui ponto de máximo deslocado de $[(1/2b)^2 + 1]^{1/2} - 1/2b$ em relação a $\Delta\omega = 0$, bem como o ponto de mínimo deslocado de $-[(1/2b)^2 + 1]^{1/2} - 1/2b$ em relação a $\Delta\omega = 0$. Obviamente portanto

se o $\chi^{(3)NR}$ for muito grande a eficiência espectroscópica será pequena sendo o pico de ressonância mais diluído no background não ressonante. Além disso, terá o ponto de máximo fora da ressonância $\Delta\omega = 0$. Isto modela a forma da curva da transição CARS. A diferença observada entre o sinal do Eu^{+3} e o do Benzeno por exemplo, é quase a mesma observada entre o sinal da água e do Benzeno já que $b \cong 150$ para o Benzeno e aproximadamente um para a água. ^(6.26) Não temos dados suficientes para calcular a eficiência espectroscópica do sistema garnet: Eu^{+3} . Não obstante, podemos inferir com certeza que ela deve ser próxima de um, tanto pela forma da curva quanto pelo que se pode esperar a partir de uma concentração tão baixa de íons dopantes. Segundo C. P. Traar ^(6.27) a detectabilidade para ressonância CARS é limitada para valores de $b \cong 5 \cdot 10^{-2}$. Caberia então perguntar, porque a transição é tão intensa apesar da forma da curva indicar uma baixa eficiência espectroscópica além é claro, da concentração de Eu^{+3} ser significativamente baixa. A resposta é que os níveis virtuais de bombeamento pelo feixe ω_L estão muito próximos de um nível real do Eu^{+3} em garnet, especificamente o nível 5D_1 em 18945 cm^{-1} . Isto aumenta seguramente a probabilidade de ocorrência do efeito como um todo.

Apenas a título de complementação resolvemos analisar por espectroscopia CARS o sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$, fracamente dopado. Essas amostras crescidas em nosso departamento, dispõem de excelente qualidade óptica além do que podem ser orientadas. A figura (6.44)

mostra o espectro CARS de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$ na região de 1280 a 615 cm^{-1} . Observando o espectro em questão é impossível concluir qualquer coisa a respeito dos níveis de energia do Eu^{+3} . O sinal periódico de banda larga, cerca de 70 cm^{-1} , tem uma intensidade de emissão muito mais alta do que poderíamos esperar para os níveis eletrônicos do Eu^{+3} . Este sinal mascara claramente a posição dos presupostos picos do Eu^{+3} mantendo o mesmo padrão, independentemente da polarização dos feixes e da face exposta ao bombeio de excitação. A questão seria então saber qual a natureza deste sinal periódico. Uma possível interpretação, seria algum efeito específico da rede LiNbO_3 e se fosse, devido a $\chi^{(3)\text{R}}$ ou a $\chi^{(3)\text{NR}}$. Outra possível interpretação seria a de um efeito independente da rede cristalina, talvez devido a algum processo de interferência dos filtros dielétricos causando uma falsa detecção pelo sistema monocromador-fotomultiplicadora. Esta última possibilidade foi completamente descartada pela tomada do espectro sem a amostra. Apenas com a interceptação dos feixes nos seus focos, determinando assim o perfil de espalhamento total sem a amostra. O resultado foi o espectro da figura (6.45) mostrando unicamente o nível de off-set do sistema de aquisição de dados, sem nenhuma oscilação.

Por outro lado, a análise da primeira possibilidade requer um pouco mais de informação além de um estudo mais aprofundado. Para começar seria interessante observar o espectro do Niobato de Lítio sem Európio. Fizemos então uma tomada de espectro para o LiNbO_3 supostamente puro cujo resultado pode ser visto na figura (6.46).

FIGURA 6.44 — Espectro CARS do sistema cristalino LiNbO₃: Eu⁺³ na região de 1280 a 620 cm⁻¹

FIGURA 6.45 — Espectro do perfil de espalhamento dos lasers para o experimento *CARS*, sem nenhuma amostra na interseção dos feixes ω_l e ω_s . O *background* observado é exclusivamente devido ao sistema eletrônico.

FIGURA 6.46 - Espectro CARS do sistema cristalino LiNbO₃ supostamente puro, na região de 1280 a 620 cm⁻¹

Conforme podemos verificar, o padrão do sinal continua a ser basicamente o mesmo, apresentando pequenas diferenças na posição dos picos. Resultados muito semelhantes foram obtidos para diversas amostras de LiNbO_3 , com alto grau de pureza, crescidas em outros laboratórios. Após algum tempo verificamos que este tipo de sinal periódico se estende, de maneira segmentada, por uma larga faixa do espectro. Especificamente de 300 a 3500 cm^{-1} o que corresponde a uma variação de 540 a 654 nm na frequência do laser de corante. Isto obviamente nos leva a concluir que o padrão observado é específico da rede. No caso do sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$ somos portanto levados a presumir que o sinal observado provém de variações do $\chi^{(3)}$ não ressonante ao longo da faixa espectral analisada. Essas flutuações além de serem muito intensas, possuem largura de banda muito grande, cerca de 70 cm^{-1} , o que fatalmente favorece o mascaramento do sinal do Eu^{+3} .

CAPITULO 7

CONCLUSAO

A espectroscopia ótica oferece amplas perspectivas, no entendimento da estrutura eletrônica dos íons terras raras trivalentes em sólidos cristalinos. Conforme tivemos a oportunidade de observar, isso é válido tanto no caso de altas como no de baixas concentrações. Nós analisamos aqui o íon Eu^{+3} em dois sistemas cristalinos de baixa simetria, o EuAlO_3 e o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$. No primeiro caso o Eu^{+3} compõe o cristal como parte da rede e sua concentração molecular é de 100% enquanto no segundo caso, ele é inserido como dopante em menos de .035% ao ocupar o lugar do Ca^{+2} .

As linhas de absorção do Eu^{+3} em EuAlO_3 são particularmente intensas, devido a sua alta concentração molecular. Isso nos permitiu verificar a estatística de íons termicamente excitados ao sub nível 7F_1 . Essa verificação foi feita através da espectroscopia de absorção de um fóton à laser, submetendo a amostra a uma variação de temperatura. Com um laser de corante sintonizável na região de absorção, correspondente à transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$, medimos a largura de linha em meia altura para várias temperaturas. A relação obtida se definiu pela distribuição estatística de Boltzman.

No levantamento do diagrama de níveis do Eu^{+3} em EuAlO_3 , a es-

pectroscopia de absorção mostrou-se eficiente, tanto na região visível como infravermelha. A estrutura eletrônica da região de infravermelho do Eu^{+3} foi quase completamente determinada pela técnica de absorção convencional e dessa forma os espectros de luminescência tiveram carácter apenas complementativo. Na sequência, determinamos a representação irredutível dos níveis através de espectros de absorção com luz polarizada, enquadrando os resultados obtidos nas regras de seleção previstas para o grupo de simetria puntual Ca .

Na espectroscopia convencional de absorção por um fóton, praticamente todas as transições do Eu^{+3} em EuAlO_3 , observadas aqui foram também observadas em sistemas cristalinos dopados com Eu^{+3} . Este é o caso do sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ estudado por Pádua^(7.1), do $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$ estudado por Cabrera^(7.2) e do garnet $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ estudado por Pannel e Blanzat^(7.3). Uma séria limitação entretanto aparece nas medidas de absorção quando o sistema tem dopagem muito reduzida. Isso ocorre pelo fato da técnica de absorção ser extremamente dependente da concentração do íon analisado. Assim, devido à fraca dopagem de Eu^{+3} no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ não nos foi possível avaliar as representações irredutíveis de seus níveis, já que os grupamentos de linhas sequer apareceram. Nesse caso, a espectroscopia de fluorescência revelou-se fundamental na determinação da estrutura eletrônica na região de infravermelho. Os espectros de fluorescência do Eu^{+3} em garnet, mostrados nas figuras (6.22), (6.23) e (6.24) revelam grupamentos de linhas

muito próximas que seguramente ultrapassam a máxima degenerescência $(2J+1)$ esperada. Pannel e Blanzat^(7, 9) propoem a existência de dois sítios que o Eu^{+3} pode ocupar, para assim explicar um efeito semelhante no $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$, possivelmente Ca1 para o Y^{+3} e D2 para o Ca^{+2} . No nosso caso porém, o Eu^{+3} só pode ocupar o sítio correspondente ao do Ca^{+2} pois este é o único íon cujo raio iônico é semelhante ao do Eu^{+3} . Uma possível explicação entretanto é a de nossa amostra estar contaminada por outros terras raras os quais seriam então responsáveis pelos picos em excesso.

A análise da fluorescência resolvida no tempo para o Eu^{+3} nos dois sistemas foi feita, revelando tempos de decaimento significativamente diferentes. Numa comparação direta entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para os dois casos, a diferença foi da ordem de $10^3 \mu\text{s}$. Observamos desse resultado um decréscimo do tempo de vida dos estados excitados pelo aumento de concentração do íon Eu^{+3} . Isso nos mostrou claramente a influencia da interação entre os próprios íons Eu^{+3} . Em concentrações muito elevada, as interações íon-íon são tão intensas que contribuem sensivelmente no processo perturbatório de cada íon. Esse processo se soma como contribuição no coeficiente de Einstein A_{ik} da expressão (6.3), diminuindo significativamente o tempo de vida do estado luminescente em questão.

Além das técnicas espectroscópicas convencionais, utilizamos a espectroscopia CARS visando analisar com ela a estrutura eletrônica na região opaca do cristal (infravermelho na faixa de

1000 cm^{-1} do Eu^{+3}). Técnicas de óptica não linear, como o CARS, vem sendo muito utilizadas nos últimos anos, devido ao refinamento dos espectros por elas obtidos. Nossa opção pelo CARS reside na necessidade de detectar níveis eletrônicos submersos no background de absorção da rede cristalina. O alinhamento do espectrofotômetro foi feito com amostras de CaCO_3 (Calcita) e benzeno líquido, os quais possuem picos intensos de ressonância Raman na região do espectro próxima à do Eu^{+3} em EuAlO_3 . Os resultados obtidos no alinhamento atestam a eficiência do sistema montado. Analisando o sistema cristalino $\text{Ca}_9\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{+3}$ pela espectroscopia CARS, determinamos a diferença de energia correspondente ao nível ${}^7\text{F}_2$ do Eu^{+3} em 824.7 cm^{-1} . Concluímos se tratar com certeza de uma transição eletrônica do Eu^{+3} por um motivo fundamental: Essa diferença de energia corresponde à posição do nível ${}^7\text{F}_2$ determinada pela diferença de energia observada no espectro de luminescência, pelo decaimento radiativo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Devemos nos atentar para o fato de que essa transição CARS observada pelo sub nível ${}^7\text{F}_2$ possui intensidade tão elevada quanto a observada no Benzeno. Esse resultado é conclusivo no que diz respeito a possibilidade de se medir CARS em sistemas cristalinos fracamente dopados. A condição para tal é que a primeira sequencia raman seja quase ressonante com algum nível real.

Não observamos os outros níveis ${}^7\text{F}_2$ esperados segundo os espectros de luminescência. O motivo conforme sugere o resultado dos espectros raman convencionais, pode ser devido a inexistência

de modos Raman ativos suficientemente intenso para os níveis em questão. Tal dependência foi mostrada na síntese matemática efetuada na seção (4.4).

Os níveis 7F_J para $(J > 2)$ e para $(J < 2)$ não foram aqui analisados. No primeiro caso porque a regra de seleção para interação à dois fótons, portanto para raman^(7.4), é proibida para $\Delta J > 2$. Logicamente se o raman é proibido toda a sequência CARS também deverá ser. Mesmo se tivermos em vista o fato de J não ser um bom número quântico as transições, para níveis em que $J > 2$, deverão ser muito pouco prováveis. No segundo caso ou seja $(J < 2)$ os feixes de bombeamento ω_L e ω_S teriam frequências muito próximas do feixe ω_{AS} gerado na mistura de ondas. Nessas condições a relação sinal ruído se torna muito baixa e a dificuldade de filtragem é grande.

Embora tenha ficado evidente que a espectroscopia CARS pode ser realizada com sucesso, em materiais fracamente dopados com o íon que se deseja estudar, ficou claro também que a qualidade da amostra é de fundamental importância. Foi justamente a má qualidade ótica da amostra de EuAlO_3 que tornou impossível sua análise através do espalhamento CARS. Por outro lado mesmo em amostras de ótima qualidade ótica, a baixa concentração pode ser um problema conforme pudemos observar na análise do sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{+3}$. Notamos nesse caso que existem flutuações da contribuição $\chi^{(3)NR}$, específica da rede cristalina. Elas se definem por bandas largas e intensas capazes de mascarar $\chi^{(3)R}$ do Eu^{+3} quando este se encontra

em concentrações muito reduzidas.

A variação da polarização dos feixes incidentes na análise do Eu^{+9} em garnet numa sequencia de espectros mostrou a necessidade de otimizar a orientação da face exposta ao bombeamento com a adequada polarização dos feixes. A dependencia da amplitude do sinal com a variação da polarização pode ocorrer devido a alterações de $\chi^{(3)R}$ ou de $\chi^{(3)NR}$. No primeiro caso o que dita a alteração são as regras de seleção para cada processo raman subsequente. Concluimos portanto que esta técnica pode vir a ser muito útil se trabalharmos com amostras de alta qualidade, com uma orientação cristalográfica conhecida. Isto nos possibilitaria uma total caracterização das mesmas ao se variar apropriadamente os parâmetros ópticos do sistema.

Para futuros trabalhos sugerimos o uso da técnica CARS polarizada. Esta técnica torna possível a detecção de modos Raman extremamente fracos. Ela utiliza do fato da contribuição não ressonante da susceptibilidade não linear χ^3 gerar luz com plano de polarização numa direção diferente da luz gerada pela parte ressonante da susceptibilidade^(7, 5). Desta forma, pode-se detectar apenas a parte ressonante através de um polarizador. Com esse processo pode-se medir modos Raman, cujas seções de choque chegam a ser quatro ordens de grandeza menores que a seção de choque do intenso modo Raman 992 cm^{-1} do benzeno. Além disso será interessante realizarmos o estudo do Raman ressonante para podermos assim nos certificar da possível baixa eficiência do

processo Raman para as transições não observadas.

Será interessante trabalharmos com os dois feixes incidentes ω_L e ω_S provenientes de dois lasers sintonizáveis de corante. O motivo é que assim seria possível sintonizar ω_L mais próximo do nível real 5D_1 , tendendo o processo à ressonância e aumentando com isso sua eficiência. Um motivo não menos importante é que a forma dos feixes dos lasers de corante seriam semelhantes o que possibilitaria uma melhor superposição dos feixes no interior da amostra.

REFERENCIAS

CAPITULO 1

- 1.1 - G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962)
- 1.2 - B. R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)
- 1.3 - M. Dahl and G. Schaack, Phys. Rev. Letters, vol 56 n. 3, 1986
- 1.4 - P. A. Arsenev and K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a) 9.153 (1972) Subject classification: 20.1 and 20.3, 22.8.1 short notes
- 1.5 - M. Fornoni, A. Bulov, J. M. Breteau, J. Y. Gesland, and M. Rousseau, Applied Optics, vol 29, n. 12, 1990
- 1.6 - Richard C. Powell, Dean P. Neikirk and Dhiraj Sardar, J., Opt. Soc. Am. vol 70, n. 5, May 1990
- 1.7 - L. Arismendi and J. M. Cabrera, Physical Review B, vol 31, n. 11 (1985)
- 1.8 - F. G. Knoll, Radiation Detection and Measurement, New York, Jhon Willey e Sons, (1979)
- 1.9 - M. A. Acharekar, Laser Focus, november (1982)
- 1.10 - M. Fornoni, A. Bulou, J. M. Breteau, J. Y. Gesland and M. Rousseau, Applied Optics, vol 29, n. 12/20 abril 1990
- 1.11 - Cordova - Plaza, A. Diagonet, M. J. F. and Shaw, H. J., IEEE J. Quantum Electronics, QE-23, 262 (1987)
- 1.12 - P. A. Arsenev e K. E. Biernert, Phys. Stat. Sol. (a) 13,

k129 (1972)

1.13 - M. C. Downer and A. Bivas, Physical Review B, vol. 28, n. 7 (1983)

1.14 - J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, Physical Review, vol. 127, n. 6 (1962)

1.15 - Haim Lotem, R. T. Lynch, Jr., and N. Bloembergen, Physical Review A, vol. 14, n. 5 (1976)

1.16 - G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Applied Optics, vol 2, n. 7, pag 675, july 1963

1.17 - R. F. Begley, A. B. Harvey and R. L. Byer, Applied Physics Letters, vol 25, n. 7, 1 october, 1974

1.18 - Dietrich Marcuse, Principles of Quantum Electronics, Academic Press, New York (1980)

1.19 - Amnon Yariv, Fellow, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE-13 n. 12, december 1977

CAPITULO 2

2.1 - P. A. Arsenev e K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol, (a) 13, k125 (1972)

2.2 - Wolfgang Detroder, Laser Spectroscopy Springer - Verlag, New York, Heildelberg, Berlin, 191, cap. 5, pag 232

2.3 - Becquerel, J., C. R. Acad. Sci. (142) 773, 779 (1906)

2.4 - Becquerel, J., Z. Physik (58) 205, 216 (1929)

- 2.5 - Bethe, H., Z. Physik (60) 128, 233 (1930)
- 2.6 - Spedding, F., Phys. Rev. (58) 255, 257 (1940)
- 2.7 - Hellwege, K. H., Z. Physik (143) 451, 454 (1955)
- 2.8 - G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962)
- 2.9 - B. R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)
- 2.10 - Ver referência 1.13
- 2.11 - Otto Alcides Ohlweiler, Química Inorgânica, vol. II, São Paulo, Edgard Blucher, Brasília, INL, 1973, cap. XIX
- 2.12 - R. M. Eisberg, Fundamentos da Física Moderna, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S. A., 1979, cap. 13 pag. 370
- 2.13 - Dieke G. H., Spectroscopy of Trivalente Rare Earth, Proceeding of the symposium on optical masers, Brooklin, N. Y., B. P. I. Press (1963)
- 2.14 - Albertson, W. E., Phys. Rev. 47 - 370 (1935)
- 2.15 - G. F. Imbusch and R. Kopelman, Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids, Laser Spectroscopy of Solids, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, N. Y., 1981, cap. 1 pag. 5
- 2.16 - Kiss, Z. J., Divalent Rare Earth in CaF_2 as Optical Masers Matereials, Ohio State University, edited by W. S. C. Chang (1963)
- 2.17 - Tipler, P. A., Física Moderna, Guanabara Dois S. A. (1982), cap. 7, pag. 229
- 2.18 - G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Applied Optics, july, 1963
- 2.19 - L. Arizmendi and J. M. Cabrera, Physical Review B, vol. 31 n. 11, pag. 7138, june 1985

- 2.20 - S. Geller and V. B. Bala, Acta Crystallografica (1956), 9, 1019
- 2.21 - Schell, H. J., Cryst. Growth 13, 14 - 560 (1972)
- 2.22 - Hayes W. e Loundon R., Scattering of Light by Crystals, John Wiley & Sons, N. Y., 1978, cap. 5, pag 214
- 2.23 - S. Geller and E. A. Wood, Acta Crystallografica (1956), 9, 56
- 2.24 - S. Geller and M. A. Gilleo, J. Physics Chem. Solids 3 (1957) 30 - 36
- 2.25 - S. Geller, Zeitschrift fur Kristallographie, 8D. 125, 51 - 47 (1967)
- 2.26 - G. Menzer, Z. Kristallographie 69 (1928) 3 00 - 396
- 2.27 - F. Pellé, J. P. Denis, B. Blanzat and C. Pannel, Mat. Res. Bull., vol. 12, pp. 551 - 517 (1977), Pergamon Press Inc., Printed in the United States.

CAPITULO 3

- 3.1 - Stephen Gasiorowicz, Física Quântica, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979), cap. 22 pag. 325
- 3.2 - Amnon Yariv, IEEE Journal of Quantum Eletronics, vol. QE-13, n. 12, december 1977
- 3.3 - Albert Messiah, Quantum Mechanics, Nort Holland Publishing Company Amsterdam, vol II, cap XVIII, pag. 724
- 3.4 - Wolfgang Demtoder, Laser Spectroscopy, Springer - Verlag

Berlin Heidelberg, N. Y. (1981), cap. 9, pag. 453

3.5 - Shen, Y. R., The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, Inc. (1984)

3.6 - Ver referência (3.1), pag. 334

3.7 - John M. Worlock, Laser Handbook, edited by F. T. Arecchi and E. O. Schulz, Du Bois, North Holland Publ. C. A. 1972, cap. E6 pag. 1323

3.8 - C. B. de Araújo, Introdução à Espectroscopia Não-Linear, apostila da Escola de Ótica Moderna "Jorge André Swieca"

3.9 - Ver referência (1.13)

3.10 - Gabriel F. O. Freire, Aroldo B. Diniz, Ondas Eletromagnéticas, LTC Editora S. A., Rio de Janeiro, 1973, cap. 3 pag. 26

3.11 - G. L. Eesley, Coherent Raman Spectroscopy, Pergamon Press, N. Y. (1976), cap. 2, pag. 9

3.12 - Silvestre Ragusa, Eletromagnetismo II, Apostila do curso de graduação - IFQSC

3.13 - G. F. Imbush and R. Kopelman, Laser Spectroscopy of Solids, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981, cap. 1, pag. 9

3.14 - Ver referência (3.11) e apêndice 2, pag. 117

3.15 - Shen, Y. R., The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons (1984), cap. 14, pag. 242

3.16 - Haim Lotem, R. T. Lynch, Jr., and N. Bloembergen, Physical Review A, vol. 14, n. 5, november 1976

3.17 - M. L. Shand, Journal Appl. Phys. 52, march 1981

- 3.18 - Veja ref. 3.10 cap. 2
- 3.19 - D.N.Kozlov, V.V.Smirnov, and S.Y.Volkov,
Appl. Phys. B48, 273 - 283 (1989)
- 3.20 - Karl P. Traar, Physical Review B, vol. 35, n.7, march 1987.
- 3.21 - XVII International Quantum Electronics Conference 21 - 25
May 1990, QTH3, Anaheim, CA pag.72.

CAPITULO 4

- 4.1 - Donoso, J. P., Apostila de Simetria Molecular e Teoria de Grupo, curso de Espectroscopia, IFQSC, pós-graduação, 1990
- 4.2 - Wilian Hayes and Rodney Loudon, Scattering of Light by Crystals, John Wiley & Sons, N. Y., 1978, cap. 1 pag. 47
- 4.3 - George F. Koster, John O. Dimmock, Robert G. Wheeler and Hermam Statz, Properties of the Thrity-Two Point Groups, published 1963 by the M. I. T. Press, Cambridge, Massachesetts
- 4.4 - George Arfken, Mathematical Methods for Physics, Academic Press, inc., N. Y., 1970, cap. 3
- 4.5 - M. Hamermesh, Group Theory and its Application to Physical Problems, Addison - Wesley, Reading, Massachussets, 1964, cap. 6
- 4.6 - C. J. Bradley e A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Claredon Press, Oxford, 1922, pags. 71-74
- 4.7 - Sebastião Nascimento de Pádua, Dissertação de Mestrado n. 785, IFQSC, USP

- 4.8 - G. S. Krinchik e M. V. Chetkin, Fiz. 41, 673 (1961)
[English trans.] Soviet Phys., JEPT 14.405 (1962)
- 4.9 - J. A. Koningstein, J. Chem. Phys. 42, 3195 (1965)
- 4.10 - B. R. Judd, Phys. Rev. 127.750 (1962)
- 4.11 - F. Pellé, J. P. Denis, B. Blanzat and C. Pannel, Mat. Res. Bull., vol. 12 pp. 511-517, 1977, Pergamon Press Inc.
- 4.12 - J. A. Koningstein, J. Chem. Phys. 42, 1423 (1965)
- 4.13 - Haim Lotem, R. T. Lynch, Jr., and N. Bloembergen, Physical Review A, vol. 14, n. 5, november 1976
- 4.14 - Karl P. Traar, Physical Review B, vol. 35, n. 7, march 1987
- 4.15 - Ver referência (4.2) pags. 44, 45, 46

CAPITULO 5

- 5.1 - S. N. Pádua, Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP, n. 785, 1988
- 5.2 - F. M. M. Yasuoka, Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP, n. 795, 1989
- 5.3 - L. A. Oliveira Nunes, Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP, n. 651, 1983
- 5.4 - Wolfgang Demtroder, Laser Spectroscopy Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981, cap. 7
- 5.5 - C. B. de Araújo, Introdução à Espectroscopia Não-Linear, apostila da Escola de Ótica Moderna "Jorge André Swieca"

- 5.6 - Exciton - Laser Dye Catalog, pag. 7, P. O. Box 31126
Overlook Station, Dayton, Ohio 45431
- 5.7 - P. D. Marker e R. W. Terhune, Phys. Rev. 137, A 801 (1965)

CAPITULO 6

- 6.0 - G.S. Ofelt, J. Chem. 38 (1963) 2171.
- 6.1 - Frederick Reiff, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, 1984, cap. 9 pag. 343
- 6.2 - Ver ref. (6.1), pag. 629
- 6.3 - Robert Eisberg e Robert Resnick, Física Quântica, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- 6.4 - Ver ref. (4.11)
- 6.5 - Mary T. Berry, Michael F. Reid, and F. S. Richardson, J. Chem. Phys. 84 (6), 15 March 1986 pag. 2917.
- 6.6 - Ver ref. (2.27)
- 6.7 - V. S. Bagnato, L. A. O. Nunes, S. C. Zilio, H. J. Schell and J. C. Castro, Solid State Communications, vol. 49, n. 1 pp. 27-30, 1984
- 6.8 - G. F. Imbush and R. Kopelkman, Laser Spectroscopy of Solids, edited by W. M. Yen and P. M. Selzer, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981
- 6.9 - Ver ref. (5.1)
- 6.10 - L. Arizmendi and J. M. Cabrera, Physical Review B, vol. 31,

n. 11, pag 7138, june 1985

6.11 - Ver ref. (4.14)

6.12 - Wolfgang Demtroder, Laser Spectroscopy, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981

6.13 - Ver ref. (6.11) pag. 38

6.14 - G. F. Imbush and R. Kopelman, Laser Spectroscopy of Solids, cap. 1, edited by W. M. Yen and P. M. Selzer, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981

6.15 - Veja ref. 3.20

6.16 - William H. Reusch, Química Orgânica Vol. 1 Cap. 9
McGraw-Hill 1979

6.17 - Robert P. Bauman, Absorption Spectroscopy, Cap.VIII
John Wiley ,New York , 1977

6.18 - Veja ref-6.17 e ref-6.18

6.19 - S. Velsko and R. M. Hochstrasserr, J. Phys. Chem, 1985, 89,
2240 -2253

6.20 - Ver ref. (3.11), pag. 101

6.21 - Nakato Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds, John Wiley & Sons, 1986, cap. I, pag 92

6.22 - Veja ref. 3.17

6.23 - Veja ref. 3.21

6.24 - Veja ref. 3.20

6.25 - Veja ref. 3.2

6.26 - Irving Itzkan and Donald A.Leonard
Applied Pysics letters, vol. 26, n. 3,1 February 1975.

6.27 - Veja ref. 4.14

CAPITULO 7

7. 1- Sebastião Nascimento Pádua, Dissertação de Mestrado n. 785, IFQSC, USP, 1988

7.2 - L. Arizmendi and J. M. Cabrera, Physical Review B vol. 31, n. 11 pag. 7138, June 1985

7.3 - F. Pellé, J. P. Denis, B. Blanzat and C. Pannel, Mat. Res. Bull. vol. 12, pp 511-517, 1977, Pergamon Press Inc.

7.4 - Veja ref.- 3.17

7.5 - Jean-Louis Oudar, Robert W. Smith and Y. R. Shen, Appl. Phys. Lett. 34 (11), 1 June 1979