UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"ESPECTROSCOPIA DE IONS Eu^{+3} COMO IMPURE
ZA EM GdAlO_3 "

Sebastião Nascimento de Pádua

OK

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Quími
ca de São Carlos para obten
ção do título de MESTRE em
Física Básica.

Orientador: Prof.Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - SEP
FÍSICA

São Carlos - 1988

135

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
SEBASTIÃO NASCIMENTO DE PÁDUA APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE agosto DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

_____
Dr. Jarbas C. de Castro Neto Orientador

_____
Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz

_____
Dr. Gaston Eduardo Barberis

Aos meus pais e aos meus irmãos.

Os meus agradecimentos :

Ao Prof. Jarbas Castro pela orientação, pelas discussões, pela confiança depositada e pelo apoio fornecido durante a realização deste trabalho.

Ao Pesquisador Luis Antônio pela amizade, pelas discussões, pela ajuda em todas as montagens experimentais e por ter acreditado em mim.

Ao Prof. Tomás Catunda pela amizade, pelo incentivo, e pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Marcos Manzochi, ao Luis Cury, pelas discussões e pelo estímulo dado durante a realização do trabalho.

Ao Romão e ao Hélio pelos ótimos desenhos.

Ao Wagner pelo excelente trabalho de datilografia.

Aos Profs. J.P.Andreeta e H.J.Scheel pelos cristais cedidos.

Ao Senhor Domingos Aiello pela grande ajuda na montagem dos experimentos.

Aos técnicos Gilberto e Paulinho pela ajuda nos experimentos.

Aos técnicos da oficina mecânica, pela utilização de todas as peças mecânicas utilizadas.

Ao pessoal do Grupo : professores, colegas, técnicos da oficina de ótica, ao Tuta, a Rosana e a Isabel pela ajuda, pela amizade e pelo bom ambiente de trabalho.

Aos professores, colegas e funcionários do departamento que coloboraram para a minha formação científica e para este trabalho.

A FAPESP pelo suporte financeiro.

APÊNDICE I

Artigo submetido ao Journal of luminescence	143

REFERÊNCIAS

Referências I	160
Referências II	162
Referências III	164
Referências IV	166
Referências V	166

Lista de figuras

- Figura II-1 - Níveis de energia da configuração $4f^6$ do Eu^{+3} abaixo de 40000 cm^{-1} [II-5] _____ 24
- Figura II-2 - Esquema mostrando a coordenação dos vários íons numa estrutura perovskite perfeita _____ 45
- Figura II-3 - Estrutura do GdAlO_3 . A célula ortorrômbica é formada pelos Al^{+3} _____ 47
- Figura II-4 - Projeção da célula unitária do GdAlO_3 sobre o plano (001) _____ 48
- Figura II-5 - a) Esquema mostrando a distorção do cubo de Gadolínios ao redor do Alumínio b) Esquema mostrando as vizinhanças das Oxigênicas rotuladas na figura II-4 _____ 48
- Figura II-6 - Esquema mostrando o processo de mistura de quatro ondas com $\omega_1 - \omega_2$ como ressonância _____ 52

Figura II-7 - Diagrama esquemático descrevendo o processo

"CARS" ————— 64

Figura III-1 - Esquema ótico do espectrofômetro Cary-17

usado nas medidas de absorção ————— 69

Figura III-2 - Esquema mostrando o criostato de Janis com seus

vários compartimentos [III-5] ————— 70

Figura III-3 - Conjunto de bombeamento típico para a produção

de alto vácuo ————— 71

Figura III-4 - Esquema do controlador de temperatura — 72

Figura III-5 - Sistema de coleta de radiação da amostra- 76

Figura III-6 - Esquema da montagem de Luminescência — 77

Figura III-7 - Cavidade instável do laser YAG:Nd ——— 80

Figura III-8 - Esquema do separador de feixes ——— 81

Figura III-9 - Representação esquemática de uma típica molécula de corante ; Espectro de absorção e fluorescência da mesma _____ 83

Figura III-10 - Representação dos níveis de energia de uma molécula de corante _____ 84

Figura III-11 - Cavidade do laser de corante _____ 87

Figura III-12 - Cubeta para o laser de corante _____ 88

Figura III-13 - Expansor de feixe _____ 89

Figura III-14 - Diagrama do processo "CARS" _____ 94

Figura III-15 - Ajuste do ângulo de casamento de fase. O espelho pode ser movimentado na direção indicada _____ 95

Figura III-16 - Sistema experimental para realização da espectroscopia "CARS" _____ 96

Figura IV-1 - Níveis de energia dos íons livres Er^{+3} e Eu^{+3} na região do espectro visível e infra vermelho ————— 101.

Figura IV-2 - "Range" espectral da absorção do Er^{+3} em YAlO_3
[IV-3] ————— 102

Figura IV-3 - Níveis de energia do Er^{+3} em GdAlO_3 ——— 103

Figura IV-4 - Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós excitando uma banda em 380 nm (nível $^4\text{G}_{11/2}$). A faixa espectral do gráfico acima é 501-478 nm ————— 104

Figura IV-5 - Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós excitando o íon em uma banda larga em torno de 380 nm (nível $^4\text{G}_{11/2}$). A faixa espectral do gráfico é 462-440 nm ————— 105

Figura IV-6 - Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} em GdAlO_3 com o íon sendo excitado em uma banda larga em torno de 380 nm (nível $^4\text{G}_{11/2}$). A faixa espectral é 526-517 nm ————— 106

Figura IV-7 - Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} (não intencional) em GdAlO_3 . A primeira seta indica uma linha que não é do íon Er^{+3} e sim da lâmpada de mercúrio (546 nm). As duas setas indicam uma linha que não foi encontrada no artigo de Arsenev [IV-4] _____ 107

Figura IV-8 - Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 a 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7F_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5D_0$ _____ 110

Figura IV-9 - Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 a 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7F_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5D_1$. As outras linhas que aparecem no espectro são devido à impurezas de Er^{+3} não intencional _____ 111

Figura IV-10 - Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 a 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7F_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5D_2$. As outras linhas que aparecem no espectro são devido à impurezas de Er^{+3} não intencional _____ 111

Figura IV-11 - Espectro de absorção do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 a várias temperaturas relativo às transições $F_j(j=0,1) \rightarrow {}^5D_0(j=0,1)$ — 114

Figura IV-12 - Comparação entre os espectros de polarização n, σ e α de absorção do cristal $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ a 77 K. O significado dos termos n, σ e α é dado na seção II-6 — 118

Figura IV-13 - Diagrama de níveis de energia e representações irredutíveis de alguns destes níveis obtidos dos espectros de absorção polarizado e não polarizado a 300 K. As posições dos níveis — 119

Figura IV-14 - Espectro de fluorescência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j(j=0,1,2)$ do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 a 77 K e 300 K excitados em uma banda larga em torno de 24510 cm^{-1} (nível ${}^5D_3$) — 123

Figura IV-15 - Espectro de fluorescência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j(j=3,4)$ a 77 K e 300 K excitados em uma banda larga em torno de 24510 cm^{-1} (nível ${}^5D_3$) — 124

Figura IV-16 - Diagrama de níveis de energia de alguns níveis do íon Eu^{+3} medidos a 77 K do espectro de luminescência. As posições dos níveis são dados em cm^{-1} e as transições entre eles em nm _____ 125

Figura IV-17 - Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\cong 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} _____ 129

Figura IV-18 - Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\cong 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} _____ 130

Figura IV-19 - Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\cong 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} _____ 131

Figura IV-20 - a) Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\approx 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} _____ 132

b) Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 puro com centro F (300 K), monitorado através da emissão da banda em 550 nm.

Figura IV-21 - Diagrama mostrando os níveis dos íons Eu^{+3} , Gd^{+3} e Er^{+3} envolvidos no espectro de excitação _____ 133

Figura IV-22 - Espectro do modo vibracional do benzeno obtido pela técnica "CARS" _____ 136

Figura IV-23 - Espectro do modo vibracional em 1088 cm^{-1} da calcita obtido por nós _____ 137

Figura IV-24 - Espectro "CARS" na região dos níveis $^7\text{F}_2$ do Eu^{+3} em GdAlO_3 a 300 K _____ 138

Lista de Tabelas

Tabela II-1 - Configurações e estados de oxidação dos terras
raras ————— 22

Tabela II-2 - Caracteres das representações redutíveis de
 j (inteiro) calculados através da relação II-2.20 ——— 32

Tabela II-3 - Tabela de caracteres das representações
irredutíveis do grupo de simetria C_s [II-10] ————— 33

Tabela II-4 - "Split" dos níveis de um íon terra rara
(j inteiro) quando submetido a um campo de simetria C_s — 34

Tabela II-5 - Caracteres das representações irredutíveis do
grupo de simetria C_s e caracteres dos produtos diretos destas
representações ————— 40

Tabela II-6 - Regras de seleção para as transições entre os
estados de um íon terra rara quando submetido a um campo de
simetria C_s ————— 42

Tabela II-7 - Coordenadas do íons em $GdAlO_3$ ————— 44.

Tabela II-8 - Simetrias locais dos íons no cristal

GdAlO_3 . [II-5] _____ 49

Tabela III-1 - Valores das linhas da lâmpada de Hg medidos por

nós e os fornecidos pelo catálogo da Ealing _____ 76

Tabela IV-1 - Valores dos comprimentos de onda das transições

$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós e por
Arsenev [IV-4]. Observações : * Linha de absorção em 547.8 e
548.2 nm, vistos por Arsenev, não foram resolvidas *** Estas
linhas foram mascaradas pelas linhas de emissão $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ do
íon Eu^{+3} _____ 108

RESUMO

Espectros de absorção, fluorescência e excitação do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 na região do visível são mostrados neste trabalho. Todos os níveis ${}^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2$ e 4) e ${}^5\text{D}_j$ ($j=0$ a 2) foram medidos e quase todas as transições do íon, na região do visível, foram identificadas nos espectros. A abertura dos níveis de energia verificada está de acordo com a simetria C_s do campo cristalino. Medidas de absorção polarizada foram feitas com o intuito de verificar a natureza das transições de dipolo e para determinar as representações irredutíveis dos níveis de energia ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_j$ ($j=0$ a 2). Linhas da impureza Er^{+3} (não intencional) foram identificadas no espectro de absorção e sua presença no cristal foi verificada através dos valores conhecidos dos níveis de energia do íon Er^{+3} em GdAlO_3 [III-4].

Além disso, medidas dos níveis de energia ${}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{+3} através da técnica espectroscópica não linear "CARS", foram tentadas. Medidas preliminares destes níveis e dos níveis vibracionais do benzeno e da calcita são mostrados no final da dissertação.

ABSTRACT

Absorption, fluorescence and excitation of the Eu^{+3} ion in GdAlO_3 in the visible region are presented in this work. All of the ${}^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2,\text{and }4$) and ${}^5\text{D}_j$ ($j=0$ to 2) energy levels were measured and almost all of the transitions in the visible region of the ion were seen in the spectra. The splitting of energy levels verified is according to the C_s symmetry of the crystal field. Polarized absorption techniques are used to check the nature of the dipole transitions and to determine the irreducible representations of the ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_j$ ($j=0$ to 2) energy levels. Unintentional Er^{+3} impurities lines were identified in the absorption spectra and its presence in our crystal was checked through the known values of energy levels of $\text{GdAlO}_3:\text{Er}^{+3}$ [III-4].

Besides it we began to measure the ${}^7\text{F}_2$ energy levels of them Eu^{+3} ion by using the nonlinear optical spectroscopy technique known as "CARS". "CARS" firsts measurements of these energy levels and of the vibrational mode of benzene and calcita are shown in the in the end of the dissertation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Cristais de aluminato de Gadolínio, tendo como impurezas íons terras raras e metais de transição, foram extensivamente estudados nos últimos vinte anos. O interesse no estudo destes cristais surgiu, não só como objeto de pesquisa básica, mas também visando as aplicações como meio ativo para laser para este material. Nesta direção Arsenev e Bienert publicaram uma série de trabalhos onde a possibilidade de utilização de cristais de aluminato de Gadolínio tendo como impureza os íons terras raras Er^{+3} , Ho^{+3} , Tm^{+3} , Nd^{+3} foi investigada [I-1, I-2, I-3 e IV-4]. Cristais de aluminato de Gadolínio com Cr^{+3} como impureza também foram estudados visando a sua utilização como meio ativo em lasers [I-4 e III-3]. Devido à necessidade de boa qualidade ótica e tamanho razoável para um cristal ser utilizado como meio ativo para laser, vários trabalhos foram feitos [I-5, I-6, III-1, III-2 e III-4] visando a melhoria da técnica de crescimento dos cristais de GdAlO_3 .

Como objetivo de pesquisa básica, várias propriedades dos cristais de aluminato de Gadolínio tem sido estudadas. Seu comportamento magnético foi extensivamente estudado por várias técnicas como magnetização, raio X, absorção ótica, difração de nêutrons e espectroscopia Mossbauer (veja [I-7] e as referências fornecidas neste trabalho). O efeito do ordenamento magnético sobre a dinâmica da fluorescência foi estudado recentemente por Salem e outros [I-8]. Efeitos de ótica não linear em $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ [I-9, I-10], em GdAlO_3 [II-6], processos de transferência de energia em $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}^{+3}$ e Tb^{+3} [I-11], medidas espectroscópicas em cristais de aluminato de Gadolínio tendo como impurezas vários íons terras raras [I-1, I-2, I-3, IV-4, IV-12] e metais de transição [III-3, I-13] foram também estudados.

Estudos óticos em aluminato de Gadolínio dopado com o íon terra rara Eu^{+3} começaram a ser feitos recentemente em nosso grupo. Bagnato e outros [IV-2], usando a técnica de absorção na região de infravermelho, mediram os níveis ${}^7\text{F}_j$ ($j=3,4,5,6$) do íon Eu^{+3} nesta região espectral. Os níveis ${}^7\text{F}_j$ ($j=1,2$) não foram medidos devido ao fato deles estarem na região de energias onde a rede absorve.

Neste trabalho mostramos a continuação deste estudo. Utilizando técnicas de absorção ótica no visível e luminescência medimos os níveis de energia na região opaca do cristal (${}^7F_j$ ($j=1,2$)) e os níveis de energia do íon Eu^{+3} na região visível do espectro (${}^5D_j$ ($j=0,1,2$)). Utilizando técnicas de absorção polarizada determinamos as representações irredutíveis dos níveis e a natureza dipolar das transições. Através destas técnicas descobrimos também a existência de um outro terra rara não intencional no cristal, tornando compreensível a estrutura dos espectros de absorção e luminescência e seu comportamento com a temperatura.

Além das técnicas de ótica convencional começamos a medir os níveis ${}^7F_2$ do íon Eu^{+3} através da técnica de espectroscopia não linear conhecida como espectroscopia "CARS" (espalhamento Raman anti-Stokes coerente). A vantagem desta técnica sobre as convencionais é que a sua resolução é limitada apenas pela largura de linha dos lasers de corante utilizados e não pela resolução de um espectrômetro. Embora não tenhamos concluído o estudo dos níveis eletrônicos ${}^7F_2$ do íon Eu^{+3} com esta técnica, nós conseguimos detectar o feixe anti-Stokes ressonante gerado pelo cristal e medidas preliminares foram feitas. Além disso, os resultados conhecidos em espectroscopia "CARS" no benzeno e calcita foram reproduzidos.

A seguir mostramos como este resultado e os anteriores são apresentados e discutidos.

No capítulo II fizemos uma revisão dos conceitos básicos necessários para o entendimento e discussão dos resultados. Neste capítulo mostramos o tratamento teórico utilizado para o entendimento da absorção e emissão de um fóton. O potencial cristalino, as propriedades dos íons terras raras e a influência que este campo tem sobre os outros níveis eletrônicos destes íons foram também discutidos. Teoria de grupo foi utilizada nesta discussão, bem como, na determinação das regras de seleção para a absorção e emissão de um fóton pela nossa amostra ($\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$). No final do capítulo apresentamos a teoria de ótica não linear necessária para o entendimento da espectroscopia Raman anti-Stokes coerente.

No capítulo III fazemos uma descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Os equipamentos e as montagens utilizados nos experimentos de absorção ótica, luminescência e excitação são mostrados. A descrição do laser de corante usado e a montagem e detalhes da espectroscopia "CARS" são apresentados no fim do capítulo.

No capítulo IV mostramos e discutimos os resultados obtidos através das medidas de absorção, luminescência e excitação. Neste capítulo mostramos os espectros obtidos, as energias medidas dos níveis eletrônicos do íon Eu^{+3} , e os comprimentos de onda das transições entre estes níveis e as representações irredutíveis dos mesmos. Os resultados da espectroscopia "CARS" em benzeno, na calcita e em $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ são também mostrados e uma discussão a respeito do experimento de "CARS" em $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ é feita.

Conclusões gerais do trabalho são apresentadas no capítulo V e no apêndice I mostramos o artigo escrito, que resume parte da nossa dissertação.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II-1 Interação da radiação com a matéria [II-1]

A) O campo de radiação

O campo de radiação pode ser considerado, formalmente, como um ensemble de osciladores harmônicos independentes. Deste modo é possível escrever o Hamiltoniano, os autovalores e as autofunções do campo de radiação como segue :

$$H = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} H_{\alpha}^{\sigma} = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\alpha} \left[a_{\alpha}^{\sigma+} a_{\alpha}^{\sigma} + \frac{1}{2} \right] \quad (II-1.1)$$

$$E_{n_1^{\sigma 1} \ n_1^{\sigma 2} \ n_2^{\sigma 1} \dots} = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\alpha} \left[n_{\alpha}^{\sigma} + \frac{1}{2} \right] \quad (II-1.2)$$

$$\psi_{n_1^{\sigma 1} \ n_1^{\sigma 2} \ n_2^{\sigma 1}} = \prod_{\alpha} \pi_{\sigma} \left| n_{\alpha}^{\sigma} \right\rangle \quad (II-1.3)$$

Onde a soma sobre α inclui todos os valores permitidos de $\vec{k}$ (estes valores são determinados pelas condições de contorno) e a soma sobre σ inclui, para cada $\vec{k}$, as duas polarizações independentes permitidas.

n_{α}^{σ} ($n_{\alpha}^{\sigma} = 0, 1, 2, \dots$), na expressão II-1.2, é o número de fótons presentes para cada direção $\vec{k}$ e polarização σ ; $|n_{\alpha}^{\sigma}\rangle$, na expressão II-1.3, é a autofunção de H_{α}^{σ} e os operadores $a_{\alpha}^{\sigma+}$ e a_{α}^{σ} , são os operadores criação e destruição de um fóton. Estes operadores são adimensionais e operam como segue:

$$a_{\alpha}^{\sigma} |n_{\alpha}^{\sigma}\rangle = \sqrt{n_{\alpha}^{\sigma}} |n_{\alpha}^{\sigma} - 1\rangle \quad \text{(II-1.4)}$$

$$a_{\alpha}^{\sigma+} |n_{\alpha}^{\sigma}\rangle = \sqrt{n_{\alpha}^{\sigma} + 1} |n_{\alpha}^{\sigma} + 1\rangle$$

Suas relações de comutação são:

$$[a_{\alpha}, a_{\alpha'}^+] = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad \text{(II-1.5)}$$

$$[a_{\alpha}, a_{\alpha'}] = [a_{\alpha}^+, a_{\alpha'}^+] = 0$$

Neste formalismo, o vetor potencial do campo de radiação é escrito como:

$$\vec{A} = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{\omega_{\alpha} V}} \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \left[e^{i\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} a_{\alpha}^{\sigma} + e^{-i\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} a_{\alpha}^{\sigma+} \right] \quad \text{(II-1.6)}$$

e o campo elétrico e magnético podem ser deduzidos de $\vec{A}$ pelas relações:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{(II-1.7)}$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

B) A interação de uma partícula carregada com o campo de radiação

Vamos considerar agora a situação na qual uma partícula carregada está sobre a ação de um potencial ϕ e um campo de radiação $\vec{A}$. O Hamiltoniano do sistema, que consiste da partícula e do campo de radiação, é dado por:

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right]^2 + q\phi + \frac{1}{8\pi} \int \left[(\vec{E})^2 + (\vec{B})^2 \right] d^3r \quad \text{(II-1.8)}$$

Os dois primeiros termos da expressão acima são a Hamiltoniana de uma partícula carregada sobre a ação do campo eletromagnético e o último termo é a Hamiltoniana do campo eletromagnético. Desenvolvendo o parênteses da expressão II-1.8 e usando o fato de que $\vec{P} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{P}$ para o gauge de Coulomb [II-1, página 40], a Hamiltoniana pode ser reescrita como:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 = \left[\frac{P^2}{2m} + q\phi \right] + \frac{1}{8\pi} \int \left[(\vec{E})^2 + (\vec{B})^2 \right] d^3r - \frac{q}{mc} \vec{P} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2mc^2} (\vec{A})^2 \quad \text{(II-1.9)}$$

Onde:

$$H_0 = \left[\frac{P^2}{2m} + q\phi \right] + \frac{1}{8\pi} \int \left[(\vec{E})^2 + (\vec{B})^2 \right] d^3r = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\phi + \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\alpha} \left[a_{\alpha}^{\sigma+} a_{\alpha}^{\sigma} + \frac{1}{2} \right] \quad \text{(II-1.10)}$$

$$H_1 = -\frac{q}{m c} \vec{P} \cdot \vec{A} = -\frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{h}{\omega_{\alpha} v}} \left[a_{\alpha}^{\sigma} e^{i \vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} + a_{\alpha}^{\sigma+} e^{-i \vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} \right] \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \quad (II-1.11)$$

$$H_2 = \frac{q^2}{2 m c^2} (\vec{A})^2 = \frac{q^2 h}{2 m v} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha'} \sum_{\sigma'} \sqrt{\frac{1}{\omega_{\alpha} \omega_{\alpha'}}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{n}_{\alpha'}^{\sigma'} \right] \times \\ \left[a_{\alpha}^{\sigma} e^{i \vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} + a_{\alpha}^{\sigma+} e^{-i \vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} \right] \left[a_{\alpha'}^{\sigma'} e^{i \vec{k}_{\alpha'} \cdot \vec{r}} + a_{\alpha'}^{\sigma'+} e^{-i \vec{k}_{\alpha'} \cdot \vec{r}} \right] \quad (II-1.12)$$

A expressão II-1.10, é o Hamiltoniano do sistema não perturbado, dado pela soma do Hamiltoniano da partícula com o Hamiltoniano do campo de radiação, sem interação entre ambos. H_1 e H_2 são as perturbações dependentes do tempo do sistema que podem induzir transições entre os diferentes autoestados de H. Estes autoestados são:

$$\psi_{e; n_1, n_2, \dots} = \psi_{\alpha}^e \vec{n}_{\sigma} \left| n_{\alpha}^{\sigma} \right\rangle \quad (II-1.13)$$

Onde ψ_e é a autofunção da partícula e $\left| n_{\alpha}^{\sigma} \right\rangle$ é a autofunção do oscilador da radiação (α, σ) . As energias dos estados II-1.13 são dados por:

$$E_{e; n_1, n_2, \dots} = E^e + \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} h \omega_{\alpha} \left[n_{\alpha}^{\sigma} + \frac{1}{2} \right] \quad (II-1.14)$$

Onde E^e é a energia da partícula e a soma sobre α e σ , a energia do campo de radiação. Olhando para H_1 e H_2 notamos que o primeiro contém termos com a e a^+ , enquanto H_2 contém termos com produto $a a^+$, $a^+ a$, $a a$, $a^+ a^+$. Nós podemos então distinguir os processos de primeira ordem e os de segunda ordem. Os primeiros são produzidos quando H_1 é usado em primeira ordem de perturbação. Eles podem ser subdivididos em:

a) Aniquilação de um fóton de frequência ω_α ou absorção.

b) Criação de um fóton de frequência ω_α ou emissão.

Para tratarmos estes processos nós vamos expandir as exponenciais que aparecem em H_1 como segue:

$$e^{\pm i \vec{k} \alpha \cdot \vec{r}} = 1 \pm i \vec{k} \alpha \cdot \vec{r} + \dots$$

(II-1.15)

Então:

$$\begin{aligned} H_1 = & - \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{\pi}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] a_{\alpha}^{\sigma} - \\ & \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{\pi}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} - \\ & i \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{\pi}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] \left[\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\ & i \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{\pi}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] \left[\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} + \dots \end{aligned}$$

(II-1.16)

Como o momento $\vec{P}$ pode ser escrito em função de $\vec{r}$ [II-1, página 43]

como:

$$\vec{P} = i m \omega_{fi} \vec{r} \text{ onde } \omega_{fi} = \frac{E_{\text{final}}^e - E_{\text{inicial}}^e}{h} \quad (\text{II-1.17})$$

Os dois termos de H_1 , em (II-1.16), podem ser reescritos do seguinte modo :

$$\begin{aligned} & - \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{h}{\omega_{\alpha} v}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] a_{\alpha}^{\sigma} - \\ & \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{h}{\omega_{\alpha} v}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{P} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} = \\ & -i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot (q \vec{r}) \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\ & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot (q \vec{r}) \right] a_{\alpha}^{\sigma+} \end{aligned} \quad (\text{II-1.18})$$

Vamos considerar a quantidade $(\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{P}$. Nós podemos escrever:

$$(\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{P} = \frac{1}{2} \left[(\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{P} - (\vec{K} \cdot \vec{P}) \vec{r} \right] + \frac{1}{2} \left[(\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{P} + (\vec{K} \cdot \vec{P}) \vec{r} \right] \quad (\text{II-1.19})$$

e

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[(\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{P} - (\vec{K} \cdot \vec{P}) \vec{r} \right] = - \frac{1}{2} \left[\vec{K} \times (\vec{r} \times \vec{P}) \right] = \\ & - \frac{\omega}{2c} \left[\vec{l}_{\vec{k}} \times \vec{L} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-1.20})$$

Onde $\vec{L}$ é o momento angular da partícula q e $\vec{l}_k$ é o vetor unitário na direção de $\vec{k}$. O segundo termo de (II-1.19) pode ser escrito como: [II-1, página 44]:

$$\frac{1}{2} \left[(\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{p} - (\vec{k} \cdot \vec{p}) \vec{r} \right] = \frac{i m \omega}{2} \left[(\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{r} \right] \quad \text{(II-1.21)}$$

Usando estes resultados, o terceiro e quarto termos de (II-1.16) podem ser reescritos como se segue:

$$\begin{aligned} & - i \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{p} \right] \left[\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\ & i \frac{q}{m} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\alpha} V}} \left[\vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \cdot \vec{p} \right] \left[\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} = \\ & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} \hbar}{V}} \left[\left[\vec{l}_{k\alpha} \times \frac{q}{2 m c} \vec{L} \right] \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma} - \\ & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} \hbar}{V}} \left[\left[\vec{l}_{k\alpha} \times \frac{q}{2 m c} \vec{L} \right] \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} - \\ & \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} \hbar}{V}} \frac{1}{2} \left[\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] \left[q \vec{r} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\ & \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} \hbar}{V}} \frac{1}{2} \left[\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] \left[q \vec{r} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma+} \end{aligned} \quad \text{(II-1.22)}$$

A Hamiltoniana de interação H_I pode então ser escrita como:

$$H_I = H_I(E_1) + H_I(M_1) + H_I(E_2) \quad \text{(II-1.23)}$$

$\vec{L} \cdot \vec{r}$

Onde:

$H_1 (E_1)$ = Interação de dipolo elétrico =

$$\begin{aligned}
 & - i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{h}{\omega_{\alpha} v}} \left[\vec{qr} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\
 & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{h}{\omega_{\alpha} v}} \left[\vec{qr} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma+}
 \end{aligned}
 \tag{II-1.24}$$

$H_1 (M_1)$ = Interação de dipolo magnético =

$$\begin{aligned}
 & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \left[\left[\vec{l}_{k\alpha} \times \frac{q}{2 m c} \vec{L} \right] \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma} - \\
 & i \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \left[\left[\vec{l}_{k\alpha} \times \frac{q}{2 m c} \vec{L} \right] \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma+}
 \end{aligned}
 \tag{II-1.25}$$

e

$H_1 (E_2)$ = Interação de quadripolo magnético =

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \frac{1}{2} \left[\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] \left[\vec{qr} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma} + \\
 & \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha} h}{v}} \frac{1}{2} \left[\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r} \right] \left[\vec{qr} \cdot \vec{n}_{\alpha}^{\sigma} \right] a_{\alpha}^{\sigma+}
 \end{aligned}
 \tag{II-1.26}$$

Estes três termos produzem transições de dipolo elétrico, magnético e de quadripolo elétrico respectivamente.

C) Probabilidade de transição para absorção e emissão

Como foi dito anteriormente, o sistema não perturbado consiste da partícula carregada e o campo de radiação, ambos sem interação. O Hamiltoniano de interação H_1 (equação II-1.11) é considerado uma pequena perturbação que pode causar transições do sistema não perturbado entre um estado inicial e um final. No caso de absorção de um fóton os estados inicial e final são dados respectivamente por:

$$\psi_i = \left| \psi_i^e \right\rangle \left| n_\alpha^\sigma \right\rangle \left| n_{\alpha'}^{\sigma'} \right\rangle \quad \text{(II-1.27)}$$

$$\psi_f = \left| \psi_f^e \right\rangle \left| n_\alpha^\sigma - 1 \right\rangle \left| n_{\alpha'}^{\sigma'} \right\rangle \quad \text{(II-1.28)}$$

O elemento de matriz para os processos de absorção de um fóton é:

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_f^e ; n_\alpha^\sigma - 1 \right| H_1 \left| \psi_i^e ; n_\alpha^\sigma \right\rangle = \\ & - \frac{q}{m} \sqrt{\frac{h}{\omega_\alpha v}} \left\langle \psi_f^e \right| e^{i \vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \frac{\vec{\sigma}_\alpha \cdot \vec{p}}{\hbar} \left| \psi_i^e \right\rangle \sqrt{n_\alpha^\sigma} \end{aligned} \quad \text{(II-1.29)}$$

Pois:

$$\left\langle n_\alpha^\sigma - 1 \right| a_\alpha^\sigma \left| n_\alpha^\sigma \right\rangle = \sqrt{n_\alpha^\sigma} \quad \text{(II-1.30)}$$

No caso de emissão de um fóton os estados final e inicial

são dados por:

$$\psi_i = \left| \psi_i^e \right\rangle \left| n_\alpha^\sigma \right\rangle \left| n_{\alpha'}^{\sigma'} \right\rangle \quad \text{(II-1.31)}$$

$$\psi_f = \left| \psi_f^e \right\rangle \left| n_\alpha^\sigma + 1 \right\rangle \left| n_{\alpha'}^{\sigma'} \right\rangle \quad \text{(II-1.32)}$$

O elemento de matriz relevante para o processo de emissão é dado por:

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_f^e ; n_\alpha^\sigma + 1 \left| H_1 \right| \psi_i^e ; n_\alpha^\sigma \right\rangle = \\ & - \frac{q}{m} \sqrt{\frac{h}{\omega_\alpha V}} \left\langle \psi_f^e \left| e^{-i\vec{k}\alpha \cdot \vec{r}} \vec{n}_\alpha^\sigma \cdot \vec{p} \right| \psi_i^e \right\rangle \sqrt{n_\alpha^\sigma + 1} \end{aligned} \quad \text{(II-1.33)}$$

Pois:

$$\left\langle n_\alpha^\sigma + 1 \left| a_\alpha^{\sigma+} \right| n_\alpha^\sigma \right\rangle = \sqrt{n_\alpha^\sigma + 1} \quad \text{(II-1.34)}$$

Aplicando a Regra de Ouro de Fermi, nós derivamos a probabilidade por unidade de tempo de achar o sistema com menos um ou mais um fóton de energia $\hbar\omega_\alpha$ e polarização $\vec{n}_\alpha^\sigma$ no ângulo sólido $[\Omega_\alpha, \Omega_\alpha + d\Omega_\alpha]$, isto é:

$$P_\alpha^\sigma d\Omega_\alpha = \frac{2\pi}{h^2} \left| M_\alpha^\sigma \right|^2 g(\omega_\alpha) \quad \text{(II-1.35)}$$

Onde:

$$g(\omega_\alpha) = \frac{v^2 \omega_\alpha}{8 \pi^3 c^3} d\Omega_\alpha \quad (\text{II-1.36})$$

e

$$|M_\alpha^\sigma|^2 = \frac{q^2}{m^2} \frac{h}{\omega_\alpha v} \left\langle \psi_f^e \left| e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \frac{\vec{\pi}}{\hbar} \cdot \vec{P} \right| \psi_i^e \right\rangle^2 n_\alpha^\sigma \quad (\text{II-1.37})$$

$$|M_\alpha^\sigma|^2 = \frac{q^2}{m^2} \frac{h}{\omega_\alpha v} \left\langle \psi_f^e \left| e^{-i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \frac{\vec{\pi}}{\hbar} \cdot \vec{P} \right| \psi_i^e \right\rangle^2 [n_\alpha^\sigma + 1]$$

Onde a linha superior refere-se a um processo de absorção e a linha inferior, a um processo de emissão de um fóton. Substituindo a equação II-1.37 em II-1.35 e levando em conta II-36 nós temos:

$$P_\alpha^\sigma d\Omega_\alpha = \frac{q^2 \omega_\alpha}{h c^3 m^2} \left| \left\langle \psi_f^e \left| e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \frac{\vec{\pi}}{\hbar} \cdot \vec{P} \right| \psi_i^e \right\rangle \right|^2 n_\alpha^\sigma \quad (\text{II-1.38})$$

$$P_\alpha^\sigma d\Omega_\alpha = \frac{q^2 \omega_\alpha}{h c^3 m^2} \left| \left\langle \psi_f^e \left| e^{-i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}} \frac{\vec{\pi}}{\hbar} \cdot \vec{P} \right| \psi_i^e \right\rangle \right|^2 [n_\alpha^\sigma + 1]$$

II-2) Campo cristalino [II-2 ; II-3]

A Hamiltoniana não relativística para átomos de muitos elétrons (ou íons), incluindo o acoplamento spin-órbita, pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \right] + \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

(II-2.1)

Onde n é o número total de elétrons, Z é o número total de prótons no núcleo, i se refere ao i -ésimo elétron e $\vec{r}_i$ é a posição relativa do i -ésimo elétron com respeito ao núcleo e $\vec{r}_{ij}$ é igual a $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. O primeiro termo representa a energia cinética do elétron, o segundo termo, a interação coulombiana do elétron com o núcleo, o terceiro termo, a interação coulombiana entre os elétrons e o quarto é o acoplamento spin-órbita.

No caso de termos íons magnéticos como impurezas em cristais, os elétrons do íon ocupam orbitais localizados; cada elétron sente a influência dos elétrons dos outros íons ligantes (repulsão) e dos núcleos dos outros íons (atração). Tal influência é tomada em conta, assumindo que os elétrons da impureza magnética são sujeitas a ação de um campo cristalino. O campo cristalino é considerado ser externo ao íon magnético, isto é, as cargas dos íons ligantes não penetram na região ocupada pelo íon magnético.

Portanto, um elétron do íon sente a presença de um potencial V que satisfaz a equação de Laplace:

$$\nabla^2 V = 0$$

(II-2.2)

que tem como solução:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l, m} A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

(II-2.3)

Onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. O potencial do campo cristalino V tem uma simetria definida que é produzida pela configuração dos íons ligantes. A Hamiltoniana de um íon magnético em um cristal é então dada por:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] + H_{s0} + \sum_{i=1}^n e V(\vec{r}_i)$$

(II-2.4)

O potencial V irá competir com os demais termos da Hamiltoniana em magnitude. Três casos podem ocorrer:

$$\text{Campo fraco} \rightarrow \sum_{i=1}^n e V(\vec{r}_i) < H_{s0}$$

$$\text{Campo intermediário} \rightarrow H_{s0} < \sum_{i=1}^n e V(\vec{r}_i) < \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\text{Campo forte} \rightarrow \sum_{i=1}^n e V(\vec{r}_i) > \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Para nós, o caso de interesse é o primeiro pois usamos um cristal dopado com um terra rara. Para a realização das medidas e estes íons sentem muito pouco a influência do campo cristalino.

II-3) Os íons terras raras [II-3, II-4]

Os terras raras formam um grupo de elementos quimicamente similares que têm em comum uma camada 4f aberta. O estado normal de oxidação dos compostos de terras raras é o estado trivalente, na qual três elétrons são retirados do átomo neutro, condição que conduz a uma configuração $4f^n$. A tabela 1 mostra as configurações observadas e os estados de oxidação dos íons terras raras. Os treze terras raras, (Ce a Yb), que têm uma camada 4f parcialmente cheia têm um comportamento muito similar. Eles são fortemente paramagnéticos, em alguns casos ferromagnéticos ou anti-ferromagnéticos à baixa temperatura. Seus sais trivalentes possuem espectro de absorção e em alguns casos espectro de fluorescência com linhas estreitas na região do visível.

Element	Atomic number	Observed oxidation and configuration states
La	57	(La ²⁺ , 4f ¹)(La ³⁺ , 4f ⁰)
Ce	58	(Ce ²⁺ , 4f ²)(Ce ³⁺ , 4f ¹)(Ce ⁴⁺ , 4f ⁰)
Pr	59	(Pr ²⁺ , 4f ³)(Pr ³⁺ , 4f ²)(Pr ⁴⁺ , 4f ¹)
Nd	60	(Nd ²⁺ , 4f ⁴)(Nd ³⁺ , 4f ³)
Pm	61	(Pm ³⁺ , 4f ⁴)
Sm	62	(Sm ²⁺ , 4f ⁶)(Sm ³⁺ , 4f ⁵)
Eu	63	(Eu ²⁺ , 4f ⁷)(Eu ³⁺ , 4f ⁶)
Gd	64	(Gd ²⁺ , 4f ⁸)(Gd ³⁺ , 4f ⁷)
Tb	65	(Tb ²⁺ , 4f ⁹)(Tb ³⁺ , 4f ⁸)(Tb ⁴⁺ , 4f ⁷)
Dy	66	(Dy ²⁺ , 4f ¹⁰)(Dy ³⁺ , 4f ⁹)
Ho	67	(Ho ²⁺ , 4f ¹¹)(Ho ³⁺ , 4f ¹⁰)
Er	68	(Er ²⁺ , 4f ¹²)(Er ³⁺ , 4f ¹¹)
Tm	69	(Tm ³⁺ , 4f ¹³)(Tm ²⁺ , 4f ¹²)
Yb	70	(Yb ²⁺ , 4f ¹⁴)(Yb ³⁺ , 4f ¹³)
Lu	71	(Lu ³⁺ , 4f ¹⁴)

Tabela II-1

Configurações e estados de oxidação dos terras raras.

Esta característica dos terras raras (linhas de absorção e fluorescência bem estreitas) é importante pois é principalmente devido a ela que os terras raras são usados para o estudo do campo cristalino de sólidos. As informações obtidas dos espectros de íons em cristais perdem seu valor quando estes tornam-se contínuos, pela dificuldade de se extrair informações dos mesmos. Para que isto não ocorra, os íons vizinhos do mesmo tipo não devem interagir fortemente.

Classicamente, isto significa que os elétrons de valência precisam estar em órbitas mais internas blindadas por camadas mais externas. Quanticamente, o que temos é que as funções de onda destes elétrons não devem se sobrepor. Nos íons terras raras isto ocorre pois, as orbitas 4f dos íons trivalentes estão bem protegidas pela blindagem das camadas 5s e 5p.

O efeito que o campo cristalino tem sobre os níveis de energia dos íons terras raras é menor que a interação spin-órbita tem sobre eles, parcialmente porque o raio médio da camada 4f é pequeno (0.6 a 0.35 Å do Ce ao Lu) e parcialmente porque a camada mais externa fechada protege a camada 4f. O tamanho da separação dos níveis de energia 4f devido ao campo cristalino é usualmente da ordem de 100 cm^{-1} enquanto que a separação devida a energia de interação spin-órbita está na faixa de 600 a 3000 cm^{-1} . Portanto nos terras raras o campo cristalino pode ser considerado como uma pequena perturbação. Como os efeitos do campo cristalino sobre os íons de terras raras é fraco, os níveis de energia dos íons trivalentes dentro do cristal podem ser primeiro aproximados pelo espectro de energias do íon livre. Na figura II-1 mostramos as energias do íon livre Eu^{+3} [II-5].

Figura II-1

Níveis de energia da configuração $4f^6$ do Eu^{+3} abaixo de 40000 cm^{-1} [II-5]

II-4) Teoria de grupo e mecânica quântica

[II-2 , II-3, II-6 e II-7]

A representação matricial de um grupo é um conjunto de matrizes que multiplicam-se entre si de acordo com a tabela de multiplicação de grupo. Uma representação matricial Γ é dita redutível se uma matriz β pode ser achada tal que, quando usada em uma transformação de similaridade, produz o seguinte efeito sobre a matriz Γ :

$$a' = \beta^{-1} a \beta = \begin{vmatrix} a_1, & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_2, & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_3, & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_4, \end{vmatrix}$$

(II-2.5)

Onde $a_1, , a_2, ,$ etc são matrizes quadradas. Se nenhuma matriz β pode ser achada, a matriz Γ é dita irredutível

Os caracteres de uma representação são os traços das matrizes da representação. Seja $\chi_\alpha (R)$ o caracter da representação Γ_α de uma operação de simetria R . Representações irredutíveis tem caracteres para os quais a seguinte relação de ortogonalidade é válida:

$$\sum_R \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R) = g \delta_{\alpha\beta}$$

(II-2.6)

Onde g é a ordem do grupo (número de elementos do grupo). Se $\chi(R)$ é o caracter de uma representação redutível em relação à operação R , podemos escrever:

$$\chi(R) = \sum_j C_j \chi_j(R)$$

(II-2.7)

Onde $\chi_j(R)$ é o caracter de uma representação irredutível. A relação de ortogonalidade (II-2.6) permite-nos achar os coeficientes de expansão acima:

$$C_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

(II-2.8)

C_j dá o número de representações irredutíveis contidas em uma determinada representação redutível.

Agora, suponhamos que um sistema com uma Hamiltoniana H tenha uma função de onda dada pela equação de Schroendiger:

$$H \psi = E \psi$$

(II-2.9)

Todas as operações R que deixam o Hamiltoniano invariante, isto é :

$$R H R^{-1} = H$$

(II-2.10)

formam o grupo da equação de Schroendiger. De [II-2.9]

$$R H \psi = E R \psi$$

(II-2.11)

E devido a (II-2.10):

$$H (R \psi) = E (R \psi)$$

(II-2.12)

e $(R \psi)$ é uma solução da equação de Schroendiger que pertence ao mesmo autovalor E. Se E é não degenerado,

$$R \psi = C \psi \quad (C = \text{Constante})$$

(II-2.13)

Se E é m vezes degenerado,

$$R \psi_1 = \sum_{i=1}^m a_{i1} \psi_i.$$

(II-2.14)

Similarmente, se S é outra operação do grupo,

$$S \psi_i = \sum_{j=1}^m b_{ji} \psi_j$$

(II-2.15)

e

$$(S R) \psi_1 = \sum_{j=1}^m c_{j1} \psi_j.$$

(II-2.16)

Mas também,

$$\begin{aligned} (S R) \psi_1 &= S (R \psi_1) = \sum_{i=1}^m a_{i1} S \psi_i = \sum_{i=1}^m a_{i1} \sum_{j=1}^m b_{ji} \psi_j \\ &= \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^m b_{ji} a_{i1} \right] \psi_j \end{aligned}$$

(II-2.17)

Comparando (II-2.16) e (II-2.17) nós obtemos que,

$$C_{jl} = \sum_{i=1}^m b_{ji} a_{il} \quad \text{ou} \quad \underline{C} = \underline{B} \cdot \underline{A}$$

(II-2.18)

Onde $\underline{C}$, $\underline{B}$ e $\underline{A}$ são as matrizes dos coeficientes C_{jl} , b_{ji} e a_{il} respectivamente.

A representação gerada aplicando as diferentes operações às funções de onda degeneradas é irredutível. Em geral nós podemos estabelecer o seguinte:

"Funções de onda que pertencem ao mesmo autovalor de energia formam uma base para a representação irredutível do grupo de operações que deixa o Hamiltoniano invariante. A dimensão desta representação irredutível é igual ao grau de degenerescência"

Agora vamos supor que o Hamiltoniano H , de II-2.9 possa ser escrito como:

$$H = H_0 + V$$

(II-2.19)

Onde chamaremos H_0 de Hamiltoniano não perturbado e H de Hamiltoniano perturbado. Se o Hamiltoniano H_0 for invariante um grupo de simetria G , o Hamiltoniano perturbado terá um grupo de simetria que é necessariamente um subgrupo de G .

Quando a perturbação V tem simetria no mínimo tão grande quanto H_0 , então G será ainda o grupo de simetria da Hamiltoniana total H . Se a perturbação V tem simetria mais baixa do que H_0 , o Hamiltoniano total H terá um grupo de simetria G' , que é um subgrupo de G . Suponha que uma representação do grupo G seja $D(G)$. Nós imediatamente obtemos a representação do grupo G' selecionando, entre as matrizes $D(G)$, aquelas que correspondem aos elementos de G' . Mesmo se $D(G)$ é uma representação irredutível de G , a representação de G' , que nós derivamos deste modo ($D'(G')$), pode ser redutível. Em outras palavras, mesmo se nós não podemos achar um subconjunto de vetores de base de $D(G)$ que é invariante sobre todas as transformações do grupo G , nós podemos ser capazes de achar um subespaço que é invariante sobre todas as transformações do subgrupo G' . Em termos físicos, isto quer dizer que mesmo que as autofunções pertencentes à energia E formam uma base de uma representação irredutível de G , esta representação pode ser redutível para o subgrupo G' . A perturbação V abrirá o nível de energia.

No caso em que H_0 é o Hamiltoniano do íon livre (II-2.1) e H é o Hamiltoniano do íon de um cristal (II-2.4), nós podemos, usando o que foi discutido anteriormente, determinar como o campo cristalino V "abrirá" os estados degenerados do íon livre e como será a degenerescência residual destes "novos" níveis de energia. Para isto nós precisamos conhecer o grupo de simetria do íon livre, do campo cristalino V e as suas respectivas tabelas de caracteres. Conhecendo-as nós podemos achar quais representações irreduzíveis do grupo de simetria de V estão contidas em uma representação de H . O número dessas representações irreduzíveis é igual ao número de níveis em que o nível de energia com aquela representação se "abrirá". A dimensão das "novas representações", em que a "antiga" foi escrita fornece a degenerescência residual dos níveis de energia.

O grupo das operações que deixam o Hamiltoniano de um íon livre invariante é o grupo de rotações completo. Ele consiste de todas as rotações próprias e impróprias. No caso em que o íon livre é um terra rara (quando colocado em um cristal, temos a aproximação do campo fraco), os níveis de energia do elétron são $(2j + 1)$ degenerados.

Os caracteres redutíveis das operações de simetria do grupo de rotação completo, tendo como base os estados degenerados do íon livre terra rara, podem ser calculados com o auxílio da seguinte relação:[II-3]

$$\chi(\theta) = \frac{\text{sen} \left[j + \frac{1}{2} \right] \theta}{\text{sen} \frac{1}{2} \theta}$$

(II-2.20)

Onde θ é o ângulo de rotação efetuada pelo operador de simetria. No caso de uma rotação seguida de inversão o sinal do carácter $\chi(\theta)$ é trocado para j semi-inteiro e não é trocado para j inteiro [II-8 e II-9]. Como nós sempre podemos imaginar as operações de reflexão como sendo a combinação de rotação e inversão, a relação (II-2.20) pode ser bastante útil. Na tabela abaixo mostramos os caracteres das representações redutíveis dos estados j , calculados através da relação (II-2.20)

J	Operador	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2$	$8iC_3$
	θ	0	90°	180°	180°	120°	0°	90°	180°	180°	120°
0	$\uparrow_0$	(1)	1	(1)	1	1	1	1	1	1	1
1	$\uparrow_1$	(3)	1	(-1)	-1	0	3	1	-1	-1	0
2	$\uparrow_2$	5	-1	1	1	-1	5	-1	1	1	-1
3	$\uparrow_3$	7	-1	-1	-1	1	7	-1	-1	-1	1
4	$\uparrow_4$	9	1	1	1	0	1	1	1	1	0
5	$\uparrow_5$	11	1	-1	-1	-1	11	1	-1	-1	-1
6	$\uparrow_6$	13	-1	1	1	1	13	-1	1	1	1

VI - Caracteres das rep. redutíveis
calculados através da relação II-2.20.

Tabela II-2

Caracteres das representações redutíveis de j (inteiro)
calculados através da relação II-2.20.

Usando a relação (II-2.8) podemos calcular como os níveis degenerados do íon j abrem-se em novos níveis quando o íon é colocado em um cristal com simetria C_s . A tabela II-3 mostra os caracteres das representações irredutíveis do grupo C_s .

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	$T_x, T_y; R_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	$T_z; R_x, R_y$	α_{xz}, α_{yz}

Tabela II-3

Tabela de caracteres das representações irredutíveis do grupo de simetria C_s [II-10]

O cálculo é o seguinte:

Γ_0 :

$$a_{A'} = \frac{1}{2} [1 \times 1 + 1 \times 1] = 1$$

$$a_{A''} = \frac{1}{2} [1 \times 1 + 1 \times (-1)] = 0$$

$$\Gamma_0 = a_{A'} A' + a_{A''} A''$$

Γ_1 :

$$a_{A'} = \frac{1}{2} [3 \times 1 + (-1) \times 1] = 1$$

$$a_{A''} = \frac{1}{2} [3 \times 1 + (-1) \times (-1)] = 2$$

$$\Gamma_1 = A' + 2 A''$$

O restante do cálculo segue a mesma linha de raciocínio. Lembrando que A' e A'' são representações unidimensionais, nós notamos que a degenerescência dos níveis de energia do íon, sob ação de um campo cristalino C_s , é totalmente levantada. A tabela 4 mostra o "split" dos níveis j quando perturbado por um campo de simetria C_s .

j	Γ_j		Níveis na simetria C_s
0	Γ_0		A'
1	Γ_1		A' A'' A''
2	Γ_2		A' A'' A' A' A''
3	Γ_3		A'' A' A'' A'' A' A' A''
4	Γ_4		A' A' A'' A' A'' A'' A' A' A''

$$A' = \Gamma_1$$

$$A'' = \Gamma_0$$

TAB. VII

Tabela II-4

"Split" dos níveis de um íon terra rara (j inteiro) quando submetido a um campo de simetria C_s .

Na seção II-6 mostraremos que este é o caso do cristal que usamos em nosso experimento. O cristal GdAlO_3 quando dopado com o íon terra rara Eu^{+3} perturba este último com um campo cristalino C_5 . Os níveis de energia do íon abrem-se de maneira indicada na tabela anterior.

II-5) Regras de seleção

Suponha que R seja uma operação de um grupo de simetria e que $X_1, X_2, \dots, X_m$ e $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$ sejam dois conjuntos de funções que são bases para as representações do grupo. Então, nós podemos escrever:

$$R X_i = \sum_{j=1}^m x_{ji} X_j \quad (II-2.21)$$

$$R Y_k = \sum_{l=1}^n y_{lk} Y_l \quad (II-2.22)$$

e

$$R X_i Y_k = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n x_{ji} y_{lk} X_j Y_l = \sum_j \sum_l z_{jl,ik} X_j Y_l \quad (II-2.23)$$

Então, o conjunto das funções $X_i Y_k$, chamado o produto direto de X_i e Y_k , também forma uma base para a representação do grupo.

Os $Z_{jl,ik}$ são elementos de uma matriz Z de ordem $(mn) \times (mn)$. Um teorema muito útil pode ser demonstrado [II-6, página 83], sobre os caracteres desta matriz Z :

"Os caracteres da representação de um produto direto são iguais aos produtos dos caracteres das representações que têm como base os conjuntos individuais das funções."

Portanto, os caracteres $\chi(R)$ de uma representação que é o produto direto de duas outras representações com caracteres $\chi_1(R)$ e $\chi_2(R)$ são dados por:

$$\chi(R) = \chi_1(R) \chi_2(R)$$

(II-2.24)

para cada operação R do grupo.

Uma aplicação destes produtos diretos pode ser encontrada na solução de integrais do tipo:

$$\int f_a f_b d\epsilon$$

(II-2.25)

Estas integrais serão nulas a menos que o integrando seja invariante sobre todas as operações do grupo de simetria às quais f_a e f_b pertençam ou a menos que algum termo nele, se ele pode ser expresso como uma soma de termos, permaneça invariante. Quando nós dizemos que o integrando $f_a f_b$ é invariante, isto quer dizer que ele forma uma base para a representação totalmente simétrica.

Usando o que foi discutido anteriormente, nós podemos determinar as representações irredutíveis que ocorrem na representação Γ_{AB} se nós conhecemos as representações irredutíveis Γ_A e Γ_B calculadas separadamente. Aqui, Γ_{AB} é a representação irredutível que possui f_a e f_b como base; Γ_A e Γ_B são as representações irredutíveis calculadas usando f_a e f_b respectivamente como bases. Em geral:

Γ_{AB} = Soma de representações irredutíveis.

Apenas se uma das representações irredutíveis ocorrendo na soma for totalmente simétrica, a integral terá valor diferente de zero. Um teorema importante que estabelece quando haverá uma representação totalmente simétrica nesta soma diz [II-5, página 85]:

"A representação de um produto direto, Γ_{AB} , conterá a representação totalmente simétrica apenas se a representação irredutível Γ_A for igual a Γ_B ."

No caso de integrais com mais de duas funções, é fácil derivar algumas regras da discussão anterior. Vejamos o caso de um produto de três funções.

Para que a integral:

$$\int f_a f_b f_c d\tau$$

(II-2.26)

seja diferente de zero, o produto direto das representações f_a , f_b e f_c precisa ser ou conter a representação totalmente simétrica. Isto pode ocorrer apenas se a representação do produto direto de quaisquer duas funções é igual, ou contém, a representação da terceira função. Este corolário é particularmente útil quando lidamos com elementos de matriz do tipo:

$$\int \psi_i P \psi_j d\tau$$

(II-2.27)

Onde ψ_i e ψ_j são funções de onda e P é algum operador quântico.

São elementos de matriz deste tipo que aparecem quando calculamos a probabilidade de absorção de um fóton (II-1.37) de um estado com a função de onda ψ_i^e , para um estado final com a função de onda ψ_f^e . Neste caso o operador P é o Hamiltoniano de interação H_1 , definido na relação (II-1.23), que pode ser escrito como uma parte devido à interação de dipolo elétrico, outra devido à interação de dipolo magnético e uma última parte, devido a interação de quadrupolo elétrico.

Se queremos descobrir se uma determinada transição de um estado $\left| \psi_i^e \right\rangle$ para outro de energia maior $\left| \psi_f^e \right\rangle$ é permitido por interação de dipolo elétrico ou dipolo magnético basta usar o raciocínio anterior. Isto é, primeiro nós determinamos, através de uma tabela de caracteres de representações irredutíveis, as representações do estado $\left| \psi_i^e \right\rangle$, do operador H_1 (E_1 ou M_1) e do estado $\left| \psi_f^e \right\rangle$. Em seguida fazemos o produto direto das representações de H_1 (E_1 ou M_1) e $\left| \psi_i^e \right\rangle$. Se a representação deste produto direto for igual à representação de $\left| \psi_f^e \right\rangle$, o elemento de matriz será diferente de zero e a transição será permitida. Se a representação do produto direto for diferente da representação de $\left| \psi_f^e \right\rangle$, o elemento de matriz será nulo e a absorção de um fóton será proibida.

Um caso de interesse para este trabalho é o cálculo das regras de seleção para as transições de dipolo elétrico e magnético entre estados de um terra rara submetido a um campo cristalino de simetria C_5 . A tabela de caracteres do grupo C_5 é mostrada abaixo. Nela vemos as representações dos produtos diretos das coordenadas x , y e z e das rotações R_x , R_y e R_z em torno dos respectivos eixos x , y e z .

C_5	E	σ_h	
A'	1	1	$(x,y); R_z$
A''	1	-1	$z; (R_x, R_y)$
$A' = A' \times A'$	1	1	
$A' = A'' \times A''$	1	1	
$A'' = A' \times A''$	1	-1	

Tabela II-5

Caracteres das representações irredutíveis do grupo de simetria C_5 e caracteres dos produtos diretos destas representações.

Os elementos de matriz para o cálculo da probabilidade de transição (II-1.37) são do seguinte tipo:

$$\int \psi_f^e \left[\begin{matrix} \vec{n} & \sigma \\ \vec{n} & \alpha \end{matrix} \cdot \vec{r} \right] \psi_i^e dv$$

(II-2.28)

e

$$= \int \psi_f^e \left[\left[\begin{matrix} \vec{l} \\ \vec{k} \end{matrix} \cdot \vec{n} \right] \times \begin{matrix} \vec{n} & \sigma \\ \vec{n} & \alpha \end{matrix} \right] \cdot \vec{L} \right] \psi_i^e dv$$

(II-2.29)

Onde $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, $\vec{L} = R_x\hat{i} + R_y\hat{j} + R_z\hat{k}$, $\vec{l}_{k\alpha}$ e $\vec{n}_\alpha$ são vetores unitários. Na relação (II-2.29) usamos o fato que $[\vec{a} \times \vec{b}] \cdot \vec{c} = - [\vec{a} \times \vec{c}] \cdot \vec{b}$, para quaisquer vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$.

Portanto se incidimos uma luz na direção x do cristal (perpendicular ao eixo principal) e polarizada na direção y

nós temos:

$$\vec{n}_\alpha = \hat{j} \quad \text{e} \quad \vec{l}_{k\alpha} = \hat{i}$$

(II-2.30)

e

$$\vec{n}_\alpha \cdot \vec{r} = y$$

(II-2.31)

$$\vec{l}_{k\alpha} \times \vec{n}_\alpha = \hat{k}$$

$$\left[\vec{l}_{k\alpha} \times \vec{n}_\alpha \right] \cdot \vec{L} = L_z$$

(II-2.32)

e as integrais (II-2.28) e (II-2.29) ficam :

$$\int \psi_f^e y \psi_i^e dv$$

(II-2.33)

$$\int \psi_f L_z \psi_i^e dv$$

para as transições de dipolo elétrico e magnético respectivamente. Se ψ_i^e é o estado fundamental do íon (representação A', veja tabela II-4), o produto direto de $y \psi_i^e$ e $L_z \psi_i^e$ terão como representação A' (tabela II-5).

Portanto as integrais (II-2.33) serão diferentes de zero apenas se ψ_f^E possui representação A' . Então, neste caso, as transições $A' \rightarrow A'$ serão permitidas e as transições $A' \rightarrow A''$ serão proibidas. A regra é a mesma para as interações de dipolo elétrico e dipolo magnético. Usando este mesmo método, nós calculamos as regras de seleção para polarizações σ, π e α . Os resultados estão na tabela abaixo. Os símbolos σ, π e α significam o seguinte:

Polarizações π e σ = Vetor $\vec{k}$ da luz paralelo ao plano x-y do cristal e campo elétrico da luz polarizado na direção paralela (para π) e perpendicular (para σ) ao eixo z do cristal (eixo principal).

Polarização α = Vetor de onda $\vec{k}$ paralelo ao eixo z e o campo elétrico de feixe de luz paralelo ao plano x-y do cristal.

TRANSIÇÕES	DIPOLO ELÉTRICO			DIPOLO MAGNÉTICO		
	π	σ	α	π	σ	α
$A' \leftrightarrow A'$	Δ	$\square$	$\square$	Δ	$\square$	Δ
$A' \leftrightarrow A''$	$\square$	Δ	Δ	$\square$	Δ	$\square$
$A'' \leftrightarrow A''$	Δ	$\square$	$\square$	Δ	$\square$	Δ

Δ PROIBIDA
 $\square$ PERMITIDA

44P/51 IX
 $A' = B$
 $A'' = E$

Tabela II-6

Regras de seleção para as transições entre os estados de um ion terra rara quando submetido a um campo de simetria C_s . A definição dos símbolos π, σ e α é dada acima.

II-6) Estrutura cristalina do $GdAlO_3$ e simetria do ion

Eu^{+3} .[III-5]

O aluminato de Gadolínio pertence a uma classe de substâncias cuja fórmula geral é dada por ABO_3 , onde o raio iônico do cátion A é maior que o do cátion B. Devido a esta diferença, este composto cristaliza-se em uma estrutura denominada perovskita. A estrutura perovskita consiste de seis ânions O^{-2} em torno do cátion B^{+3} , formando um octaedro regular. Estes octaedros se localizam nos vértices de um cubo com o cátion A^{+3} no centro, rodeado por doze ânions O^{-2} e por oito cátions B^{+3} como indicado na figura II-2. Para o caso em que A e B são respectivamente Gadolínio e Alumínio, a estrutura não é cúbica perfeita mas apresenta uma distorção ortorrômbica que discutimos abaixo.

Em artigo de 1956, Geller e Balla [II-11], através de análise cristalográfica, estudaram os aluminatos de terras raras. Segundo eles, os aluminatos são compostos que pertencem à no mínimo dois tipos estruturais. Os aluminatos dos ions trivalentes Gd, Sm e Eu são isoestruturais ao $GdFeO_3$ que pertence ao grupo especial D_{2h}^{16} - Pbnm com quatro unidades perovskita distorcidas na célula cristalográfica . Usando estas informações podemos fazer um análise estrutural do $GdAlO_3$ através dos dados do seu isoestrutural $GdFeO_3$ [II-12].

Na figura II-3 mostramos a célula unitária do GdAlO_3 , onde podemos observar a célula ortorrômbica da estrutura perovskita distorcida. Os parâmetros estruturais bem como as posições de Wycoff para os vários átomos estão na tabela 7.

Ion	Posição	x	y	z
Gd^{+3}	4 (c)	-0,018	0,06	1/4
Al^{+3}	4 (b)	1/2	0	0
O_I^{-2}	4 (c)	0,05	0,47	1/4
O_{II}^{-2}	8 (d)	-0,29	0,275	0,05

Tabela II-7

Coordenadas dos íons em GdAlO_3 .

Através da tabela 7 podemos verificar a existência de três posições equivalentes designadas na nomenclatura de Wycoff por b, c e d, sendo o número que aparece como coeficiente destas posições o número de átomos na célula de Bravais de um determinado tipo. Isto mostra-nos a existência de dois tipos de Oxigênio de acordo com suas posições e também que os Gd^{+3} ocupam posições equivalentes às ocupadas por um dos Oxigênios.

Para visualizar melhor a distorção ortorrômbica deste material, vamos fazer uma projeção ortogonal dessa estrutura mostrada na figura II-3, mostrando planos (001) sucessivos. Isto está mostrado na figura II-4. Os números colocados para cada átomo referem-se às suas coordenadas z . O fato de que os átomos contidos nos planos de uma mesma família não apresentam a mesma projeção demonstra a distorção com relação à estrutura perfeita mostrada na figura II-2.

Vamos escolher na figura II-4 três átomos de oxigênio que denotaremos por A, B e C e isolando um quarto da figura II-3 veremos mais claramente esta distorção. Isto está mostrado na figura II-5a. Na figura II-5b estamos mostrando todos os átomos ao redor do Alumínio imediatamente acima daqueles mostrados na figura II-4.

Figura II-2

Esquema mostrando a coordenação dos vários íons numa estrutura perovskite perfeita.

Figura II-3

Estrutura do GdAlO_3 . A célula ortorrômbica é formada pelos Al^{+3} .

Figura II-4

Projeção da célula unitária do GdAlO_3 sobre o plano (001).

Figura II-5

a) Esquema mostrando a distorção do cubo de Gadolínios ao redor do Alumínio.

b) Esquema mostrando as vizinhanças dos Oxigênios rotulados na figura II-4.

Baseados nestas configurações, vemos que enquanto os átomos de Alumínio estão localizados nos vértices de um cubo perfeito, os Gadolíneos localizam-se nos vértices de um cubo distorcido e os Oxigênios em torno do Alumínio, formam um octaedro distorcido.

Esta distorção ortorrômbica no cristal GdAlO_3 é responsável pela queda de simetria no sistema. Devida a ela o íon Gd^{+3} deixa de sentir um campo cristalino de simetria cúbica (O_h) e passa a sentir um campo de simetria C_s . Na tabela 8 vemos as simetrias locais de cada átomo do cristal GdAlO_3 .

átomo	simetria local
Gd^{+3}	C_s
Al^{+3}	C_i
O_I^{+3}	C_1
O_{II}^{+3}	C_s

Tabela II-8

Simetrias locais dos íons no cristal GdAlO_3 . [II-5]

Quando o cristal GdAlO_3 é dopado com íons Eu^{+3} , este substitui o íon Gd^{+3} devido ao fato de ambos pertencerem à mesma família e possuírem raios iônicos bem próximos ($0.95 \text{ \AA}$ para o íon Eu^{+3} e $0.94 \text{ \AA}$ para o íon Gd^{+3})[II-13]. Portanto o íon Eu^{+3} , quando em cristais de aluminato de Gadolínio, sente um campo cristalino de simetria C_s .

II-7 Processos óticos não lineares na matéria [II-14, II-15]

A) Susceptibilidade não linear

Embora os processos envolvendo muitos fótons tenham sido considerados teóricamente desde os primeiros anos de desenvolvimento da mecânica quântica, as experiências tiveram que esperar pelo desenvolvimento de fontes com alto grau de brilhância. O desenvolvimento do laser no início da década de 60 tornou acessível experimentalmente o estudo destes fenômenos não lineares que ocorrem na interação da luz com a matéria. Atualmente são conhecidos e estudados um grande número de processos não lineares tais como : geração de harmônicos do campo eletromagnético, mistura de frequências óticas, processos de absorção multifotônica, etc. Estes efeitos são facilmente evidenciados quando se dispõe de um laser pulsado de potência moderada (por exemplo 1 MW de potência de pico).

Para um feixe com secção transversal de 1 mm^2 isso assegura uma densidade de potência de 100 MW/cm^2 e um campo elétrico de pico da ordem de $3 \times 10^7 \text{ V/metro}$. Quando um campo eletromagnético desta ordem de grandeza atua num material, as cargas do meio comportam-se como osciladores anarmônicos e a polarização induzida, $\vec{P}$, tem um comportamento não linear como função da amplitude do campo, $\vec{E}$. Isto é equivalente a se dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo e portanto têm-se $\vec{P} = \chi(\vec{E}) \vec{E}$. Usualmente a situação é descrita de modo aproximado por uma expansão da polarização em uma série de potências do campo elétrico na forma

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$$

(II-7.1)

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo. Nesta aproximação cada termo da expansão representa processos não-lineares específicos e a equação (II-7.1) juntamente com as equações de Maxwell fornecem, em princípio, a descrição teórica de qualquer fenómeno ótico.

As susceptibilidades óticas não lineares são propriedades características de um meio e dependem da estrutura molecular e eletrônica do meio.

Cálculos usando mecânica quântica são necessários para achar as expressões microscópicas para as susceptibilidades não-lineares. O formalismo de matriz densidade é provavelmente o mais conveniente para tais cálculos.

Seja ψ a função de onda do sistema material sob a influência do campo eletromagnético. Então o operador matriz densidade é definido como o ensemble médio sobre o produto dos vetores de estado ket e bra

$$\rho = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} \quad \text{(II-7.2)}$$

e a média do ensemble de uma quantidade física $\vec{P}$ é dado por

$$\langle \vec{P} \rangle = \overline{\langle \psi | \vec{P} | \psi \rangle} = \text{Tr} (\rho \vec{P}) \quad \text{(II-7.3)}$$

Nos cálculos mostrados a seguir $\vec{P}$ corresponderá à polarização elétrica do meio. Da definição de ρ em (II-7.2) e da equação de Schrodinger para $|\psi\rangle$, a seguinte equação de movimento pode ser obtida:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] \quad \text{(II-7.4)}$$

conhecida como equação de Liouville. A Hamiltoniana H é composta de três partes:

$$H = H_0 + H_{int} + H_D$$

(II-7.5)

Na aproximação semi-clássica H é o Hamiltoniano do sistema material não perturbado com autoestados $|n\rangle$ e energias E_n , tal que $H |n\rangle = E_n |n\rangle$; H_{int} é o Hamiltoniano que descreve a interação da luz com a matéria e H_D é o Hamiltoniano que descreve a interação do sistema com o "reservatório térmico" responsável pelos efeitos de relaxação. A Hamiltoniana de interação de dipolo elétrico é dada por:

$$H_{int} = e \vec{r} \cdot \vec{E}$$

(II-7.6)

Substituindo (II-7.5) em (II-7.4) obtemos :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i \hbar} [H_0 + H_{int}, \rho] + \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right]_{relax.}$$

(II-7.7)

com

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right]_{relax.} = \frac{1}{i \hbar} [H_D, \rho]$$

(II-7.8)

Para achar as polarizações e susceptibilidades não-lineares de várias ordens, nós usamos expansões de perturbação no cálculo. Nós escrevemos:

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots$$

(II-7.9)

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \vec{P}^{(1)} \rangle + \langle \vec{P}^{(2)} \rangle + \dots$$

com

$$\langle \vec{p}^{(n)} \rangle = \text{Tr} \left[\rho^{(n)} \vec{p} \right]$$

(II-7.10)

onde $\rho^{(0)}$ é o operador matriz densidade do sistema em equilíbrio térmico, e nós assumimos que não há polarização permanente no meio tal que $\langle \vec{p}^{(0)} \rangle = 0$. Substituindo a expansão em séries de ρ em (II-7.4) e reunindo os termos de mesma ordem, com H_{int} tratado como uma perturbação de primeira ordem, nós obtemos:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{i \hbar} \left[\left[H_0, \rho^{(1)} \right] + \left[H_{\text{int}}, \rho^{(0)} \right] \right] + \left[\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right]_{\text{relax.}}$$

(II-7.11)

$$\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} = \frac{1}{i \hbar} \left[\left[H_0, \rho^{(2)} \right] + \left[H_{\text{int}}, \rho^{(1)} \right] \right] + \left[\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} \right]_{\text{relax.}}$$

e também os termos para $\rho^{(n)}$ ($n=3,4,\dots$). Se o campo $\vec{E}$ pode ser decomposto em componentes de Fourier,

$$\vec{E} = \sum_i \epsilon_i e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r} - i\omega_i t)}, \text{ a Hamiltoniana pode ser escrita}$$

como:

$$H_{\text{int}} = \sum_i H_{\text{int}}(\omega_i)$$

(II-7.12)

com

$$H_{\text{int}}(\omega_i) \propto \epsilon_i e^{-i\omega_i t}$$

Então o operador $\rho^{(n)}$ pode também ser expandido em séries de Fourier:

$$\rho^{(n)} = \sum_j \rho^{(n)}(\omega_j) \quad (\text{II-7.13})$$

e

$$\frac{\partial \rho^{(n)}(\omega_j)}{\partial t} = -i \omega_j \rho^{(n)}(\omega_j) \quad (\text{II-7.14})$$

Usando (II-7.14) e levando em conta que a coerência da fase (ρ_{nn}) é esperada decair exponencialmente para zero,

$$\left[\frac{\partial \rho_{nn'}}{\partial t} \right]_{\text{relax.}} = -\Gamma_{nn'} \rho_{nn'} \quad (\text{II-7.15})$$

onde $\Gamma_{nn'}^{-1}$ é um tempo característico de relaxação entre os estados $|n\rangle$ e $|n'\rangle$, nós podemos resolver (II-7.11) e obter os valores $\rho^{(n)}(\omega_j)$ em ordens sucessivas. A solução para primeira ordem é mostrada abaixo;

$$\rho_{nn'}^{(1)}(\omega_j) = \frac{[H_{\text{int}}(\omega_j)]_{nn'}}{h [\omega_j - \omega_{nn'} + i \Gamma_{nn'}]} \left[\rho_{n'n}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right] \quad (\text{II-7.16})$$

onde $A_{nn'} = \langle n | A | n' \rangle$ e $\omega_{nn'} = \omega_n - \omega_{n'}$,

A expressão microscópica para a polarização não linear $\langle \vec{P}^{(n)} \rangle$ e as susceptibilidades não lineares $\langle \chi^{(n)} \rangle$ seguem da expressão de $\rho^{(n)}$. Usando a equação (II-7.3) para o cálculo de $\langle \vec{P} \rangle$ e levando em conta que $H_{int} = e \vec{r} \cdot \vec{E}$ e $\vec{P} = -N e \vec{r}$ nesta equação e nas equações $\rho^{(n)}$ (II-7.16), nós calculamos as susceptibilidades de qualquer ordem. Abaixo mostramos a expressão explícita de $\chi^{(1)}$, usando a notação de tensor cartesiano:

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{P_i^{(1)}(\omega)}{E_j(\omega)} = \frac{N e}{E_j(\omega)} \sum_{gn} \rho_{gn}^{(1)} (r_i)_{ng} =$$

$$\frac{N e^2}{h} \sum_{gn} \left[\frac{(r_i)_{ng} (r_j)_{gn}}{\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{(r_j)_{ng} (r_i)_{gn}}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right] \rho_g^{(0)}$$

(II-7.17)

Onde $\rho_g^{(0)} = \rho_{gg}^{(0)}$. Os termos de segunda e terceira ordens são calculados do mesmo modo. O termo de terceira ordem $\chi_{ijkl}^{(3)}$ ($\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$)

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \frac{P_i^{(3)}}{E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3)}$$

(II-7.18)

possui 48 termos e sua expressão completa é dada na literatura [II-16].

Os processos de terceira ordem são importantes pois a susceptibilidade não linear de terceira ordem é a responsável pelos processos de mistura das quatro ondas.

Estes processos, não como os processos de segunda ordem, são permitidos em todos os meios com ou sem simetria de inversão. Embora estes processos sejam mais fracos que os processos de segunda ordem pois $|\chi^{(3)}| \ll |\chi^{(2)}|$, eles tem sido facilmente observados com o uso de lasers de alta intensidade. Isto é particularmente verdadeiro se $|\chi^{(3)}|$ mostra um aumento ressonante. o módulo de $\chi^{(3)}$ pode ser aumentado bastante quando exploramos as ressonâncias do seu denominador. Isto é importante quando usamos estes processos de terceira ordem como técnica espectroscópica. A seguir vamos discutir um caso de processo não linear com uma ressonância única.

Seja três feixes de frequência ω_1 , ω_2 e ω_3 . Ressonâncias únicas de $\chi^{(3)}$ são processos nos quais quaisquer das três frequências ou soma algébrica entre elas aproxima-se da frequência de transição do meio. Considere como um exemplo o caso visto na figura II-6, onde $\omega_1 - \omega_2$ é a ressonância. A susceptibilidade de terceira ordem pode ser escrita como a soma de uma parte ressonante $\chi_r^{(3)}$ e uma parte não ressonante $\chi_{nr}^{(3)}$

$$\chi^{(3)} = \chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)}.$$

(II-7.19)

A expressão de $\chi_r^{(3)}$ para estes casos pode ser obtida da expressão geral de $\chi^{(3)}$ e é escrita como:

$$\left[\chi_r^{(3)}(\omega_a = \omega_3 - \omega_2 + \omega_1) \right]_{ijkl} = - \frac{N (M_{g',g}^a)^*_{ij} (M_{g',g}^s)_{kl} [\rho_g - \rho_{g'}]}{h [\omega_1 - \omega_2 - \omega_{g',g} - i \Gamma_{g',g}]} \quad (\text{II-7.20})$$

onde

$$(M_{g',g}^a)_{ij} = \sum_n \left[\frac{\langle g | e r_j | n \rangle \langle n | e r_i | g \rangle}{h [\omega_a - \omega_{ng}]} - \frac{\langle g' | e r_i | n \rangle \langle n | e r_j | g \rangle}{h [\omega_3 + \omega_{ng}]} \right] \quad (\text{II-7.21})$$

$$(M_{g',g}^s)_{kl} = \sum_n \left[\frac{\langle g' | e r_k | n \rangle \langle n | e r_l | g \rangle}{h [\omega_1 - \omega_{ng}]} - \frac{\langle g' | e r_l | n \rangle \langle n | e r_k | g \rangle}{h [\omega_2 + \omega_{ng}]} \right] \quad (\text{II-7.22})$$

Figura II-6

Esquema mostrando o processo de mistura de quatro ondas com $\omega_1 - \omega_2$ como ressonância.

B) Ondas acopladas em um meio não linear

Ondas podem interagir através da polarização não linear em um meio. A propagação de ondas na presença da interação entre elas conduz aos vários fenômenos óticos não lineares. A descrição quantitativa dos efeitos óticos não lineares começa com a resolução de um conjunto de equações de ondas acopladas, com as susceptibilidades não lineares agindo como coeficientes de acoplamento. A seguir fazemos uma descrição geral das ondas eletromagnéticas acopladas em um meio.

A equação de onda que rege a propagação de uma onda ótica em um meio é:

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(\vec{r}, t)$$

(II-7.23)

que segue diretamente das equações de Maxwell. A interação entre as ondas no meio dá origem a termos não lineares em $\vec{P}$. Vamos supor que $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{P}(\vec{r}, t)$ podem ser decompostos em um conjunto infinito de ondas planas:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_1 \vec{E}_1(\vec{k}_1, \omega_1) = \sum_1 \epsilon_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)}$$

(II-7.24)

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{NL}(\vec{r}, t)$$

(II-7.25)

sendo

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \sum_1 \vec{P}_1^{(1)}(\vec{r}_1, \omega_1) = \sum_1 \chi^{(1)}(\omega_1) \cdot \vec{E}_1[\vec{r}_1, \omega_1]$$

(II-7.26)

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) &= \sum_{n \geq 2} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \sum_m \vec{P}^{NL}(\vec{k}_m, \omega_m) = \\ &= \sum_m P^{NL} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r} - i\omega_m t} \end{aligned}$$

(II-7.27)

Onde ϵ_1 é tomado como sendo independente do tempo. Com

$\epsilon(\omega_1) = 1 + 4\pi \chi^{(1)}(\omega_1)$, a (II-7.23) torna:

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\epsilon} \cdot \right] \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \vec{P}^{NL}[\vec{k}_m, \omega_m = \omega]$$

(II-7.28)

Agora suponhamos que $\vec{P}^{NL}(\vec{k}_m, \omega) \equiv \vec{P}^{(n)}(\vec{k}_m, \omega)$ é uma polarização não linear de um produto de $E_1(\vec{k}_1, \omega_1) \dots E_n(\vec{k}_n, \omega_n)$. Então, para n campos $\vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i)$, haverá n correspondentes equações de onda similares a (II-7.28). Nós teremos uma equação para ω_1 , outra para ω_2 , e etc. Estas equações junto com a equação (II-7.28) para ω , formam $(n+1)$ equações de onda acopladas. Este acoplamento não linear é indicado claramente na equação (II-7.28) através do termo de polarização não linear $\vec{P}^{NL}$. Graças a ele a propagação das ondas no meio será bastante diferente do caso linear onde $\vec{P}^{NL} = 0$.

Observando a equação (II-7.28) nós podemos notar que enquanto ω_m deve ser igual a $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$ em $P^{NL}(k_m, \omega_m)$, devido à conservação de energia do fóton, $\vec{k}_m$ não necessita ser exatamente igual a $\vec{k}$, desde que a conservação do momento de onda não é requerido em um meio finito. Entretanto, embora a relação $\vec{k}_m = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \dots + \vec{k}_n$ não seja requerida, a sua satisfação produz a maximização do acoplamento entre as ondas. Esta condição de conservação de momento do fóton é conhecida em ótica não linear como condição "phase matching" e é uma das mais importantes considerações em processos de ótica não linear.

C) Espalhamento Raman anti-Stokes coerente

Processos de mistura de quatro ondas em meios com excitações ressonantes podem ser usados como as técnicas espectroscópicas. Como discutido anteriormente, o sinal em um processo de mistura quatro ondas é diretamente relacionado à susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$, que exhibe ressonâncias características em um meio não linear. Portanto, se $|\chi^{(3)}|$ pode ser variado em função das frequências de bombeio, nós podemos obter informações espectroscópicas sobre o meio.

Um caso de técnica espectroscópica de mistura de quatro ondas é aquele em que o feixe de saída possui frequência diferente dos feixes incidentes. O sinal de saída é proporcional a $|\chi^{(3)}|^2$ (e portanto aumenta a sua intensidade quando uma ressonância de $\chi^{(3)}$ é explorada) e pode ser seletivamente detetado através da filtragem espectral e espacial. A filtragem espacial ocorre naturalmente quando a condição de "phase matching" é alcançada. Neste caso, o feixe de saída necessita sair do meio em uma direção diferente dos feixes incidentes para que o momento seja conservado. Este é o caso da espectroscopia por espalhamento Raman anti-Stokes coerente ("CARS").

Como mostrado na figura II-7, "CARS" refere-se ao processo de espalhamento Raman no qual a onda material de excitação com frequência de $\omega_1 - \omega_2 \cong \omega_v$ é primeiro coerentemente excitada pelo batimento de duas ondas incidentes a frequências de ω_1 e ω_2 e então misturada com a onda ω_1 para produzir uma feixe de saída com frequência anti-Stokes $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$. O processo é utilizado como método espectroscópico pois, se fixarmos a frequência ω_1 e variarmos ω_2 , nós obtemos uma aumento da intensidade do feixe ω_a quando $\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$ (ω_v = frequência de ressonância do meio).

A teoria de "CARS" segue a teoria geral da mistura de ondas discutida anteriormente. Com os feixes incidentes de frequência ω_1 e ω_2 , o campo elétrico do feixe de saída é governada pela seguinte equação de onda:

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega_a^2}{c^2} \epsilon_a(\omega_a) \right] \vec{E}_a = - \frac{4 \pi \omega_a^2}{c^2} P^{(3)}(\omega_a) \quad \text{(II-7.29)}$$

onde $P^{(3)}(\omega_a) = \chi^{(3)}(\omega_a = \omega_1 + \omega_1 - \omega_2) : \vec{E}_1(\omega_1) \vec{E}_1(\omega_1) \vec{E}_2^*(\omega_2).$

A solução desta equação não será mostrada e pode ser vista na referência [II-17]. A solução desta equação fornece uma intensidade I_a para o feixe de saída, em um meio de comprimento l :

$$I_a = \frac{c}{2 \pi} |\vec{E}_a|^2 = \frac{2 \pi \omega_a^2}{c \epsilon_a} |\chi_{as}^{(3)}|^2 |\vec{E}_1|^2 |\vec{E}_2|^4 \frac{\sin^2 \frac{\Delta k_1 l}{2}}{\left[\frac{\Delta k_1 l}{2} \right]^2} \quad \text{(II-7.30)}$$

onde $\chi_{as}^{(3)} = \hat{e}_a \cdot \chi^{(3)} : \hat{e}_1 \hat{e}_1 \hat{e}_2$

$$\Delta k_1 = \vec{\Delta k} \cdot \hat{l}$$

$$\vec{\Delta k} = \vec{k}_a - [2\vec{k}_1 - \vec{k}_2]$$

Na solução desta equação algumas aproximações foram feitas (diminuição da intensidade do feixe de bombeio é desprezível; meio é isotrópico; aproximação de onda variando lentamente [II-17]).

Como discutido anteriormente $\chi^{(3)}$ pode ser decomposto em uma parte ressonante $\chi_R^{(3)}$ e uma parte não ressonante $\chi_{NR}^{(3)}$. Aqui, $\chi_R^{(3)}$ possui ressonância única a $\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$ e pode ser escrito na forma:

$$\chi_R^{(3)} = \frac{a}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega_v) + i\Gamma} \quad \text{(II-7.31)}$$

onde, de (II-7-20) $a = - \frac{N [M_{g,g}^a]^* [M_{g,g}^s] [P_g - P_g]}{h}$ é independente de ω_1 e ω_2 . Portanto, o feixe de saída possui a seguinte dependência com a frequência:

$$\frac{|\chi_{as}^{(3)}|^2}{a^2 \Gamma^2} = \frac{\left[\chi_{NR}^{(3)} + \frac{a(\omega_1 - \omega_2 - \omega_v)}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega_v)^2 + \Gamma^2} \right]^2}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega_v)^2 + \Gamma^2} + \quad \text{(II-7.32)}$$

Figura II-7

Diagrama esquemático descrevendo o processo "CARS".

CAPITULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS

III-1 Amostras

Para a realização de medidas de absorção ótica, luminescência e excitação nós utilizamos um cristal de GdAlO_3 dopado com Eu^{+3} . Estes cristais foram crescidos na IBM de Zurick pelos professores José Pedro Andreeta e Hans J. Schell. O processo de crescimento está descrito em várias referências [III-1 a 4]. A amostra usada possui as dimensões 5x5x2 mm e foi cortada e polida com cada uma das faces perpendicular a um dos eixos cristalinos.

III-2 Absorção ótica convencional

Esta Técnica é muito útil na determinação dos níveis de energia eletrônicos de íons em cristais. Ela consiste na variação do comprimento de onda do feixe incidente sobre uma amostra e na medida da absorção deste feixe pela mesma. O feixe é absorvido quando a energia deste é igual a energia necessária para a transição entre dois níveis E e E_i do ion. O nível de energia E deve ser o fundamental ou um nível excitado termicamente.

Quando realizamos estes experimentos à baixa temperatura (por exemplo, a temperatura de Hélio líquido), nós garantimos que as transições eletrônicas são feitas a partir do estado fundamental do íon, pois a população térmica dos primeiros estados excitados é desprezível. Sendo assim, podemos obter diretamente das linhas de absorção do espectro os níveis de energia excitados do íon.

As medidas de absorção ótica foram feitas no espectrofotômetro Cary-17. Este aparelho possui duas lâmpadas cobrindo diferentes regiões do espectro (visível-infravermelho e ultravioleta) e dois detetores (ultravioleta-visível e infravermelho). Na figura III-1 mostramos o esquema ótico do espectrofotômetro Cary-17. Nele podemos ver uma rede de difração que quando girada seleciona os diferentes comprimentos de onda que são incididos sobre a amostra. O detetor mede a absorção ótica do cristal comparando o feixe de luz que passa pelo cristal com o feixe de referência (sem a amostra). O sinal elétrico do detetor é transformado em mecânico e o espectro é graficado em um registrador do próprio Cary-17. As medidas a baixa temperatura foram feitas usando um criostato da Janis (modelo DT, serie 1471). No local reservado à Hélio líquido no criostato (fig III-2) usamos nitrogênio líquido.

O vácuo dentro do cristato foi feito com o auxílio de duas bombas, uma mecânica (Edwards, modelo X03701) e uma difusora (Edwards, modelo E02). A primeira realiza um pré-vácuo de 10^{-3} torr e a segunda reduz a pressão de nosso sistema a valores da ordem de 10^{-6} torr. A leitura da pressão de alto vácuo foi feita por um medidor do tipo sensor iônico (Varian, modelo 860). Na figura III-3 mostramos um esquema de um conjunto típico para a produção de alto vácuo.

Os espectros feitos a diferentes temperaturas foram obtidos com o uso de um controlador construído no próprio Grupo de Ótica. O esquema do controlador é mostrado na figura III-4. O controle é feito através do aquecimento da amostra por uma resistência situada em torno desta. Quando a amostra está à temperatura que queremos (o sinal de referência é obtido através do potenciômetro de 20 K), o sinal de saída do segundo amplificador operacional é positivo e uma corrente passa pela resistência aquecendo a amostra. Quando isto acontece a sua temperatura aumenta até igualar a de referência. Se por acaso ela se torna maior, a tensão de saída do segundo amplificador operacional passa a ser negativa e a corrente cessa no resistor. Como consequência disto, a amostra começa a resfriar-se novamente e quando a sua temperatura fica abaixo da de referência, o processo reinicia.

A medida da temperatura é feita através da leitura direta da tensão do termopar de Ferro-constantan.

Os espectros de absorção com luz polarizada foram obtidos com a introdução de dois polarizadores externos ao espectrofotômetro, um na parte de referência e o outro na parte reservada a amostra.

Figura III-1

Esquema ótico do espectrofôtometro Cary-17 usado nas medidas de absorção.

Figura III-3

Conjunto de bombeamento típico para a produção de alto vácuo.

Figura III-4

Esquema do controlador de temperatura.

III-3 Luminescência

A técnica de luminescência consiste em excitar uma amostra, selecionar os comprimentos de onda emitidos por ela e determinar os seus valores. Os comprimentos de onda emitidos pela amostra tem energia igual a diferença de energia entre dois níveis da mesma. Portanto se conhecemos, através da técnica de absorção ótica, a energia do nível mais excitado em relação ao estado fundamental, podemos medir o nível de menor energia.

Na nossa montagem experimental (veja figura III-6) usamos para excitar o cristal uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio da OSRAM (XB0 - 450W), instalada em um "house" (modelo 6139) da ORIEL. No "house" a lâmpada é posicionada no foco de um espelho elipsoidal que produz um feixe de alta intensidade de luz sobre um conjunto de lentes colimadoras. Estas coletam o feixe e convertem-no em um feixe aproximadamente paralelo. A fonte da lâmpada (ORIEL modelo 6128) é capaz de fornecer correntes de até 50 Amperes e voltagem de até 150 Volts (dc).

Para selecionar os comprimentos de onda de excitação usamos um monocromador de 15 cm da Bausch-Lomb (cat.53-86-79) com uma rede de difração que cobre um range de 200 a 800 nm com blaze de 300 nm.

Na saída do monocromador usamos um conjunto de lentes colimadoras da própria Bausch-Lomb (cat.33-86-53) e uma lente de quartzo de foco 40 mm para focalizar a luz no cristal. Perpendicularmente à direção da luz de excitação, usamos duas lentes com o objetivo de coletar a fluorescência e focalizá-la sobre a fenda de entrada de um segundo monocromador (figura III- 5). Este monocromador (Jarrel-Ash, modelo 82020 de 0.5 metros) seleciona os comprimentos de onda emitidos. A sua dispersão linear recíproca é de 16 Å/mm e a rede de difração usada cobre a faixa do visível com blaze em 750 nm. A rede de difração pode ser girada manualmente ou em um motor instalado no próprio monocromador. O motor pode girar em oito velocidades diferentes, de 2 Å/min a 500 Å/min. A calibração do monocromador foi feita com uma lâmpada de baixa pressão de Mercúrio da Ealing (cat 262709) de 15W de potencia com fonte da própria Ealing (cat 264820). Na tabela III-1 mostramos os valores medidos das linhas do Mercúrio, após a calibração, e os valores aceitos.

Como detetor usamos uma fotomultiplicadora da Hamamatsu (modelo R910) com range espectral em 300-850 nm e pico em 400 nm. A caixa com o soquete para a fotomultiplicadora e com o divisor de voltagem necessário foi feito por nós.

Para medir o sinal da fotomultiplicadora usamos um Lock-in (modelo 128A) da PAR Instruments que amplifica apenas o sinal medido pela "foto", cuja a frequência é igual a da luz modulada de excitação. Para modular a luz usamos um chopper entre a lâmpada e o cristal (figura III-6). Os gráficos foram obtidos com um registrador de três canais da Rikadenki (modelo B361X-A).

As medidas de luminescência a baixa temperatura foram feitas com o sistema de vácuo descrito anteriormente, na seção III-1. Novamente, o cristal foi colocado em um criostato e a temperatura abaixada com o uso de Nitrogênio líquido.

Finalmente, queremos observar que, para eliminar a luz espalhada da lâmpada e outros feixes indesejáveis, usamos os filtros coloridos da Schott (BG3 e CG435). O primeiro só transmite na região do visível e o segundo transmite na faixa de 300-450 nm.

$\lambda_{\text{Hg}}(\text{nm})$ (catálogo)	$\lambda_{\text{medido}}(\text{nm})$
365,0	364,8
365,4	365,3
366,3	366,1
404,7	404,4
407,8	407,5
435,8	435,8
546,1	546,2
577,0	577,2
579,1	579,3

Tabela III-1

Valores das linhas da lâmpada de Hg medidos por nós e os fornecidos pelo catálogo da Ealing.

Figura III-5

Sistema de coleta de radiação da amostra.

Figura III-6

Esquema da montagem de Luminescência.

III-4 Espectroscopia de excitação

Nos experimentos de excitação, nós medimos a absorção de um feixe de luz por uma amostra através do monitoramento da fluorescência da mesma. A montagem experimental para a realização deste tipo de experimento é a mesma montagem de luminescência. O procedimento é que é diferente. No experimento da excitação nós variamos o comprimento de onda do feixe incidente e deixamos o segundo monocromador fixo em um comprimento de onda de uma transição de amostra.

Quando a amostra absorve o feixe de luz, a luminescência é detetada e o sinal da fotomultiplicadora registrado. Deste modo, o espectro de excitação é obtido.

O esquema experimental está mostrado na figura III-6. O monocromador usado para a excitação do cristal nesta montagem é um monocromador EBERT de 0.25 metros da Jarrel-Ash, modelo 82-410. Este monocromador possui uma rede de difração para o visível (blaze 300 nm) com dispersão linear de 3.3 e 1.65 Å/mm respectivamente. O comprimento de onda de excitação foi variado usando o motor do próprio monocromador. O resto da montagem é exatamente a mesma da montagem da luminescência.

III-5 Laser de YAG:Nd e laser de corante

A) Laser de YAG:Nd

O laser de YAG:Nd foi o laser usado para o bombeamento do laser de corante. O meio ativo deste laser é um cristal de YAG (Garnet de Ytrio e Alumínio - $Y_3Al_5O_{12}$) dopado com 0.7 % de Nd^{+3} . A emissão deste laser ocorre no comprimento de onda de 1.0641 microm.

O oscilador do laser YAG:Nd da QUANTA-RAY, DCR-1A, é constituído de dois espelhos de reflexão total (um côncavo e um outro convexo), um polarizador e um cristal eletro-óptico de KD-P (Fosfato de Deutério e Potássio) (figura III-7). A fonte de excitação para o meio ativo são duas lâmpadas de flash de Xenônio. As lâmpadas estão colocadas em um dos focos de duas elipses revestidas de Ouro. As elipses estão posicionadas de maneira tal a possuírem o segundo foco em comum.

Neste foco é colocado a barra de YAG:Nd. Desta forma toda a luz emitida radialmente pelas lâmpadas cilíndricas é concentrada na barra de YAG:Nd. Os outros dois componentes do oscilador funcionam como uma chave ótica ("Q-Switch"). Estes dois componentes interrompem a emissão estimulada do meio até que a inversão de população seja máxima e, só então, permitem que ela ocorra. Deste modo o meio ativo funciona como um armazenador de energia que é liberada somente quando ela atinge o seu máximo. E assim, a energia é liberada em forma de pulsos. Detalhes da técnica "Q-Switching" são dados na referência [III-6].

A amplificação da luz que sai do oscilador é conseguida através de uma segunda barra de YAG:Nd. A excitação desta segunda barra é feita novamente por duas lâmpadas de flash em um sistema idêntico ao descrito para o oscilador. A geração de harmônicos é obtida utilizando-se dois cristais de KD-P cortados de tal forma a propiciar o casamento de fase ("phase-matching"). Estes cristais geram, a partir do feixe fundamental de 1064 nm, harmônicos no visível em 532 nm e ultravioleta em 355 e 266 nm. Estes feixes são separados por um conjunto de prismas mostrados na figura III-8.

Figura III-7

Cavidade instável do laser YAG:Nd.

Figura III-8

Esquema do separador de feixes.

B) Física do laser de corante [III-6 e III-7]

Na figura III-9 mostramos uma representação de uma típica molécula orgânica de corante e na figura III-10 a representação esquemática dos seus níveis de energia. Nesta figura, S_0 é o estado fundamental e S_1, S_2 e T_1, T_2 são os estados eletrônicos excitados singlete e tripleto. Estes estados eletrônicos abrem em níveis vibracionais como mostrados pelas linhas fortes da figura III-10. Estes níveis correspondem aos estados vibracionais quantizados da molécula. Um outro "splitting" menor corresponde aos níveis rotacionais da molécula.

Quando moléculas orgânicas são irradiadas pela luz visível ou ultravioleta, os níveis de maior energia do primeiro estado excitado singlete S_1 são excitados pelo bombeamento ótico dos níveis rotacionais-vibracionais S_0 . Ao sofrer colisões com as moléculas do solvente, as moléculas excitadas sofrem rápidas transições não radiativas para o nível vibracional mais baixo V_0 de S_1 , com tempos de relaxação de 10^{-11} a 10^{-12} segundos. Este nível é desexcitado ou por emissão espontânea para o estado fundamental S_0 ou por transição não radiativa para o estado tripleto T_1 . Como os níveis bombeados óticamente estão acima do nível V_0 e desde que muitas transições fluorescentes terminam nos níveis rotacionais-vibracionais mais altos de S_0 , o espectro da fluorescência do corante é deslocado em relação ao espectro de absorção na direção do vermelho (figura III-9). Outra característica dos espectros de absorção e fluorescência do corante é que ambos são contínuos. Isto se deve ao fato que, devido à forte interação entre as moléculas do corante e do solvente, os níveis discretos rotacionais-vibracionais do corante alargam-se formando um "contínuo" de níveis de energia.

Para intensidades de bombeamento suficientemente altas, a inversão de população pode ser obtida entre o nível V_0 em S_1 e os níveis mais altos $V(k)$ em S_0 . Tão logo o ganho da transição $V_0(S_1) \rightarrow V(k)(S_0)$ exceda as perdas, a oscilação laser inicia. Os níveis $v(k)(S_0)$, que passam a ficar "povoados" por emissão estimulada, são rapidamente desexcitados através de choque com as moléculas do solvente. Deste modo, o ciclo bombeio-oscilação laser de um sistema de quatro níveis é fechado.

Figura III-9

Representação esquemática de uma típica molécula de corante ;
Espectro de absorção e fluorescência da mesma.

Figura III-10

Representação dos níveis de energia de uma molécula de corante.

C) A montagem do laser de corante

O laser de corante montado (figura III-11) consiste de uma cubeta bombeada transversalmente pelo segundo harmônico (532 nm) do laser de YAG:Nd, um expensor de feixes, um espelho de reflexão total, um espelho de transmissividade de 90 % em forma de cunha e uma rede de difração. O feixe do laser é focalizado sobre o corante por uma lente cilíndrica. A cubeta, feita nas oficinas mecânica e ótica do IFQSC, tem desenho esquematizado na figura III-12.

A estrutura da cubeta tem a forma de um "E" e é feita em aço inoxidável para evitar sua corrosão pelo corante. As placas de vidro são coladas ao aço com cola de silicone e são coladas entre si usando-se solda de vidro Corning tipo 7575.

O corante, para evitar sua dissociação pelo feixe de bombeamento, é circulado por uma bomba de aço inoxidável da TUTHILL PUMP Company, modelo N B-9037-T. As mangueiras e o reservatório do corante são de teflon para evitar a corrosão pelo corante e a consequente contaminação do mesmo.

O feixe de luz emitido pelo corante é expandido, antes de chegar na rede de difração, por duas razões. A primeira é que a resolução de uma rede é proporcional ao produto (Nm) do número de linhas N atingidas pelo feixe e a ordem de difração m . Quanto maior o número de linhas atingidas da rede, menor é a largura de linha resultante do laser. A segunda é que a densidade de potência do feixe pode ser suficientemente alta para danificar a superfície da rede [III-7].

O feixe usado é um conjunto de prismas com e.

Brewster e saída normal à outra face do prisma. Cada prisma expande o feixe em uma dimensão por um fator $(\cos \alpha / \cos \theta_b)$, onde α é o ângulo do prisma (figura III-13).

Por geometria, o ângulo do prisma $\alpha = \pi/2 - \theta_b$ é ligeiramente afastado desta condição para evitar a realimentação pela reflexão da superfície normal, onde é depositado um filme anti-refletor. O número de prismas utilizado no expensor foi quatro, de tal forma que o feixe foi expandido por um fator $(\cos \alpha / \cos \theta_b)^4$. O material do prisma utilizado foi vidro BK7 [III-8].

Ao chegar na rede de difração (Jobin-Yvon, Blaze 500-900 nm) a luz é difratada e um espelho de reflexão total, ajustado para refletir primeira ordem de difração, reflete o feixe de volta ao meio ativo (figura III-11). A sintonização é feita girando-se o espelho em torno do eixo perpendicular ao plano da figura. O ganho em intensidade de luz ocorre por emissão estimulada no comprimento de onda sintonizado. Para girar o espelho de reflexão total usamos um motor de passo. Um vidro comum, com refletividade de 10 %, em forma de cunha, foi utilizado para fechar a cavidade do oscilador. A forma cunha tem como objetivo evitar que a reflexão da segunda superfície do vidro volte sobre o corante, provocando efeitos de interferência. Todo oscilador foi montado em uma base de Alumínio constituído de trilhos (confeccionados na oficina mecânica do IFQSC) que permite o deslocamento dos componentes do oscilador nas direções X, Y e Z.

A maior vantagem desta base é que o laser pode ser transportado sem perda do alinhamento.

A amplificação do feixe do oscilador foi feita utilizando-se uma cubeta em série com o oscilador. O bombeamento do corante do amplificador foi feito com 60 % do feixe de saída do laser de YAG:Nd.

Figura III-11

Cavidade do laser de corante.

AÇO INOX

VIDRO

AÇO INOX

VIDRO

SOLDA
(corning glass 7575)

Figura III-12

Cubeta para o laser de corante.

Figura III-13

Expansor de feixe

III-6 Espectroscopia "CARS" (Ramam anti-Stokes coerente)

O processo CARS pode ser induzido utilizando-se dois lasers de frequência ω_1 e ω_2 em ângulo de casamento de fase que interagem e geram no processo uma frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$. Esta técnica apresenta várias vantagens sobre as técnicas convencionais. Uma delas é o fato de podermos estudar processos que envolvem frequências na região opaca do material (no nosso na região do infravermelho), utilizando lasers cujas frequências estão na região de transparência do cristal.

Uma outra vantagem é a alta resolução da técnica, limitada apenas pelas larguras de linha dos lasers. Na figura III-14 mostramos um diagrama do processo.

O nosso objetivo, ao utilizar esta técnica, foi medir as ressonâncias eletrônicas do ion Eu^{+3} na região do infravermelho, principalmente os níveis de energia ${}^7F_1$ e ${}^7F_2$ que estão na região de fônons do cristal. O primeiro experimento que fizemos teve como objetivo investigar os níveis ${}^7F_2$. Para isto utilizamos o segundo harmônico do laser YAG:Nd ($\omega_1 = 532 \text{ nm}$) e um segundo feixe, mais fraco, do laser de corante ($\omega_2 = 560 \text{ a } 571 \text{ nm}$, corante: Rhodamina 560). A luz gerada ($\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$) está na faixa de 498 a 507 nm. O sistema experimental está mostrado na figura III-15. Na montagem vemos que o laser de YAG:Nd é utilizado para o bombeamento do laser de corante e para a excitação do cristal. Os feixes são focalizados no mesmo por uma lente de foco igual a 50 cm. O espelho B é utilizado para se ajustar o ângulo de casamento de fase. Este é colocado sobre um estágio de deslocamento e variando-se a distância entre os feixes na direção indicada na figura, o "phase matching" é obtido (figura III-16). Após a amostra um diafragma é posicionado para barrar os feixes ω_1 e ω_2 .

O feixe ω_3 gerado pelo cristal é localizado em um monocromador que atua como filtro de frequência. A detecção é feita por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, R910).

O caminho traçado pelo feixe ω_2 , $S_1 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_3$, tem como objetivo dar um atraso temporal no feixe ω_2 para que ele coincida temporalmente com ω_1 , quando focalizados na amostra. Os diagramas mostrados na figura III-16 foram usados para melhorar a forma espacial do feixe. Isto é importante pois uma boa forma espacial dos feixes ω_1 e ω_2 diminui a luz espalhada sobre a fotomultiplicadora, melhorando a detecção.

A função da lente L2, mostrada na figura III-16, foi conseguir uma focalização do feixe ω_2 onde os feixes se superpoem. O feixe ω_1 é quase colimado, enquanto o feixe ω_2 não. Isto faz com que os dois feixes possuam focos à distâncias diferentes da lente L1. A lente L2 corrige esta diferença.

A luz espalhada prejudica bastante a detecção. Um filtro passa alta foi utilizado, no sentido de evitar que a luz de comprimento onda 532 nm chegasse até à fotomultiplicadora. Este filtro, colocado antes do monocromador, transmite 30 % da luz de comprimento de onda $\lambda = 504$ nm e apenas 2 % de $\lambda = 532$ nm.

Um outro fator importante é a intensidade dos feixes ω_1 e ω_2 . Intensidades dos feixes incidentes maiores que 100 kW são prejudiciais para a medida do feixe ω_3 , produzido pela amostra [III-8]. A razão é que para estas intensidades, os termos não ressonantes de χ^3 começam a ser importantes, provocando o aumento do "background" não ressonante e dificultando a medida de ω_3 ressonante. Além disto efeitos como Raman estimulado, provocado apenas por ω_1 , começam a competir com a mistura de quatro ondas que produz ω_3 . Para evitar isto, usamos filtros neutros para atenuar a intensidade dos feixes ω_1 e ω_2 .

A coincidência espacial dos feixes foi verificada a olho nú, observando a sua superposição em um cartão de papel preto. Como a superposição dos feixes é muito importante para a geração do feixe Raman anti-Stokes, um outro teste conhecido como "knife edge test" [III-9] foi usado. Este teste consiste em movimentar uma gilete, posicionada por um estágio de deslocamento x-z (direções perpendiculares à direção de incidência dos feixes), perpendicularmente aos feixes coincidentes. Se os feixes estiverem superpostos, observaremos o seu desaparecimento simultâneo.

Antes de tentarmos o experimento no cristal de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$, resolvemos reproduzir a espectroscopia CARS em benzeno. Este resultado já é conhecido [III-10] e as razões de realizarmos o experimento nele foram duas. Primeiro, o sinal gerado pelo benzeno é grande e o sistema poderia ser alinhado através dele. Segundo, a ressonância mais forte do benzeno (992 cm^{-1}) é bem próxima da ressonância eletrônica do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 (980 cm^{-1}). Detetado o sinal gerado pela mistura das quatro ondas no benzeno, ficaria mais fácil procurar o feixe gerado em $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$.

O benzeno foi colocado em cubetas de comprimento 1.0 e 3.0 cm de quartzo e vidro BK7 respectivamente. Depois que a superposição dos feixes é conseguida, a cubeta é colocada no ponto de superposição e o sinal é procurado em um osciloscópio. Para a obtenção do sinal, variamos o comprimento de onda do feixe ω_2 e a distância entre os feixes através do estágio de deslocamento do espelho B. Para termos certeza se a luz espalhada era devida à mistura de ondas, nós interrompemos um dos feixes e vimos o desaparecimento do sinal.

Achado o sinal no osciloscópio, a sua aquisição é feita em um sistema desenvolvido no Grupo de Ótica [II-13].

Este sistema, desenvolvido pelo engenheiro Silvio Tonissi Jr., é controlado por um microcomputador da linha IBM PC. Para transformar o sinal pulsado do experimento em um sinal contínuo, que possa ser coletado pelo microcomputador sem problemas de sincronismo temporal, um integrador de "gate" (Evans Associated modelo 4130) foi usado. Este integrador consiste em uma placa de circuitos integrados, que quando montada, substitui o "box-car".

Após o término da aquisição, os dados coletados podem ser tratados, graficados e armazenados em discos flexíveis.

Figura III-14

Diagrama do processo "CARS".

Figura III-15

Ajuste do ângulo de casamento de fase. O espelho pode ser movimentado na direção indicada.

$$d + c' + b' + a'$$

Figura III-16

Sistema experimental para realização da espectroscopia "CARS".

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, nós mostramos e comentamos as medidas de absorção, luminescência e excitação feitas no cristal de GdAlO_3 com íons Eu^{+3} . Os resultados serão interpretados através da teoria apresentada no capítulo II. Os espectros de absorção e luminescência serão explicados através dos níveis de energia do íon livre (figura II-1) e da abertura dos níveis quando submetidos a um campo de simetria C_2 . As representações irreduzíveis destes níveis de energia serão obtidas através da análise dos espectros de absorção polarizados. Estes espectros serão utilizados, também, na determinação da natureza da transição dipolar entre os níveis de energia. Finalmente, o espectro de excitação será mostrado e discutidos.

IV-1 Medidas de absorção em GdAlO_3 : Eu^{+3}

As primeiras medidas de absorção, no cristal de GdAlO_3 com íons Eu^{+3} foram feitas com luz visível não polarizada incidida perpendicularmente à face xz. Como o vetor campo elétrico da luz, neste caso, possui componentes na direção x e z, todas as transições eletrônicas tornam-se permitidas (veja a seção II-5).

Devido a este fato, todas as transições ${}^7F_j$ ($j=0,1$) $\rightarrow$ ${}^5D_j$ ($j=0,1,2$) deveriam ser vistas a temperatura ambiente. Nos espectros à baixa temperatura, as linhas produzidas pelas transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1,2$) deveriam ter a sua intensidade bastante decrescida, pois a população térmica dos níveis ${}^7F_1$ caem exponencialmente com a temperatura (a população térmica segue a distribuição de Boltzmann).

Ao analisarmos as medidas, verificamos que, embora algumas linhas de absorção de menor energia de um determinado grupo (por exemplo ${}^7F_j$ ($j=0,1$) $\rightarrow$ ${}^5D_1$) diminuam com a temperatura, um número muito maior do que $(2j + 1)$ mantinha a mesma intensidade ou mesmo aumentava a sua intensidade. Portanto, um número bem maior do que o previsto pela teoria do campo cristalino, de linhas de absorção aparecia no espectro e o seu comportamento com a temperatura era estranho. Para explicar este grande número de linhas de espectro, formulamos duas hipóteses. Na primeira, supusemos a existência de sítios diferentes para o íon Eu^{+3} dentro do GdAlO_3 . Isto explicaria a existência de um grande número de linhas de absorção, pois os íons Eu^{+3} abririam a degenerescência de seus níveis eletrônicos de maneiras diferentes, dependendo do sítio ocupado.

Isto foi verificado em medidas de Eu^{+3} em LiNbO_3 [IV-1].

Contra esta hipótese, havia o fato que Bagnato e outros [IV-2] não haviam notado nada de anormal em medidas de absorção, na região do infravermelho, neste mesmo cristal. A segunda hipótese era a existência de um outro terra-rara, não intencional, dentro do cristal. Este tipo de "contaminação" é comum e aparece durante o crescimento do cristal devido à dificuldade de purificação dos íons terras-raras. Como no trabalho anterior [IV-2] nada havia sido observado procuramos um íon terra-rara que não tivesse níveis na região do infravermelho, medida por Bagnato [IV-2]. O íon Er^{+3} era um dos terras-raras que possuía esta característica. Em seguida procuramos algum artigo de Er^{+3} em cristais de estrutura perovskita e achamos um de Er^{+3} em YAlO_3 [IV-3]. Neste artigo vimos que o Er^{+3} possui regiões espectrais de absorção iguais à algumas observadas nos nossos espectros. E esta suspeita veio a ser confirmada quando achamos um artigo de Er^{+3} em GdAlO_3 [IV-4] e medimos o espectro de fluorescência excitando o nosso cristal no ultra violeta (380 nm). Neste espectro obtivemos linhas de fluorescência compatíveis com as transições do Er^{+3} em GdAlO_3 e através deste medimos os comprimentos de onda das transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Comparando estes valores com os valores fornecidos pelo artigo conseguimos uma coincidência em quase todas as linhas desta transição com a diferença de no máximo 3 Å.

Nas páginas seguintes mostramos estes resultados. Na figura IV-1 nós mostramos um diagrama dos níveis de energia dos íons livres de Er^{+3} e Eu^{+3} . Nas figuras IV-2 e IV-3 apresentamos as faixas espectrais do cristal de $\text{YAlO}_3:\text{Er}^{+3}$ [IV-3] e níveis de energia do cristal de $\text{GdAlO}_3:\text{Er}^{+3}$ [IV-4]. As medidas de luminescência do íon Er^{+3} (não intencional) em GdAlO_3 são mostrados nas figuras IV-4 a IV-7. O nível do íon Er^{+3} excitado nestas medidas foi o $^4\text{G}_{11/2}$ (excitação de banda larga em torno de 380 nm). Uma tabela comparando os comprimentos de onda das transições entre os níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{+3} em GdAlO_3 , medidos por nós e por Arsenev [IV-4] é mostrada na página seguinte (tabela IV-1)

Figura IV-1

Níveis de energia dos íons livres Er^{+3} e Eu^{+3} na região do espectro visível e infra vermelho.

Excited state $S'L'J'$	Spectral range (nm)
$^4I_{13/2}$	1450-1640
$^4I_{11/2}$	959-1020
$^4I_{9/2}$	782-842
$^4F_{9/2}$	644-677
$^4S_{3/2}$	540-556
$^2H_{11/2}$	510-538
$^4F_{7/2}$	482-502
$^1F_{5/2}$ } $^1F_{3/2}$ }	441-461
$^2H_{9/2}$	403-417
$^4G_{11/2}$	376-389
$^4G_{9/2}, ^2K_{15/2}$ } $^2G_{7/2}$ }	355-373
$^2P_{3/2}$	316-322
$^4G_{7/2}$	293-299
$^2D_{5/2}$	287-292
$^2G_{9/2}$	272-279
$^4D_{5/2}, ^4D_{7/2}$	253-265

Figura IV-2

"Range" espectral da absorção do Er^{+3} em YAlO_3 [IV-3]

states	energy levels of Er^{3+} ions in GdAlO_3 at 77 K (cm^{-1})	number		ΔE (cm^{-1})
		theor.	exper.	
$^4I_{15/2}$	0, 50, 183, 224, 269, 394, 448, 533*	8	8	533*
$^4I_{13/2}$	6615, 6656, 6657, 6729, 6794, 6828, 6872	7	7	257
$^4I_{11/2}$	10299, 10310, 10340, 10367, 10401, 10414	6	6	115
$^4I_{9/2}$	12454, 12532, 12653, 12671, 12764	5	5	310
$^4F_{9/2}$	15280, 15367, 15397, 15416, 15484	5	5	204
$^4S_{3/2}$	18437, 18511	2	2	74
$^2H_{11/2}$	19125*, 19133, 19159, 19223*, 19262, 19287*	6	6	162*
$^4F_{7/2}$	20508, 20571, 20639, 20710	4	4	202
$^4F_{5/2}$	22228, 22256, 22288	3	3	60
$^4F_{3/2}$	22565, 22649	2	2	84
$^2H_{9/2}$	24498, 24550, 24697, 24732, 24802	5	5	304
$^4G_{11/2}$	26354, 26364*, 26417, 26456, 26482, 26554	6	6	200*

Note: energy levels and ΔE values indicated by asterisks require more accurate definition.

Figura IV-3

Níveis de energia do Er^{+3} em GdAlO_3 [IV-4]

Figura IV-4

Espectro de fluorescência do ion Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós excitando uma banda em 380 nm (nível $^4G_{11/2}$). A faixa espectral do gráfico acima é 501-478 nm.

Figura IV-5

Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós excitando o íon em uma banda larga em torno de 380 nm (nível ${}^4G_{11/2}$). A faixa espectral do gráfico é 462-440 nm.

Figura IV-6

Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} em GdAlO_3 com o íon sendo excitado em uma banda larga em torno de 380 nm (nível ${}^4G_{11/2}$). A faixa espectral é 526-517 nm.

Figura IV-7

Espectro de fluorescência do íon Er^{+3} (não intencional) em GdAlO_3 . A primeira seta indica uma linha que não é do íon Er^{+3} e sim da lâmpada de mercúrio (546 nm). As duas setas indicam uma linha que não foi encontrada no artigo de Arsenev [IV-4].

$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})(\text{ref.4})$
540,3	540,2
541,6	541,6
542,4	542,4
543,8	543,8
* 544,7	
547,0	546,8
** 548,0	547,8
	548,2
549,2	549,1
550,6	550,4
552,2	552,0
553,4	553,6
554,4	554,2
*** {	555,8
	558,5

Tabela IV-1

Valores dos comprimentos de onda das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{+3} em GdAlO_3 medido por nós e por Arsenev [IV-4].

Observações : * Linha de absorção não encontrada na referência [IV-4] ** As linhas de absorção em 547.8 e 548.2 nm, vistas por Arsenev, não foram resolvidas *** Estas linhas foram mascaradas pelas linhas de emissão $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{+3} .

Incluindo mais uma impureza no novo cristal, o espectro de absorção de luz não polarizada tornou-se coerente com a teoria discutida no capítulo II. Estes espectros de absorção são mostrados nas figuras IV-8 a IV-10, a duas temperaturas diferentes. Neles, podemos observar todas as transições entre os níveis Stark ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1,2$), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1$) do ion Eu^{+3} e o seu número está de acordo com a simetria do sítio (cada nível j do ion livre abre-se em $(2j + 1)$ níveis quando submetido ao campo de simetria C_s). O número de linhas de absorção devido à transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ é menor do que o esperado (15 linhas). Acreditamos, que isso se deva à insuficiência de resolução do aparelho usado para a realização das medidas de absorção. Como a separação entre os níveis Stark ${}^5D_2$ é muito pequena (compare com a separação dos níveis ${}^5D_1$, na figura IV-9), as linhas de absorção se tornam muito próximas e medidas com a maior resolução se tornam necessárias para que a distinção entre elas seja conseguida.

Linhas de absorção devido às transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1$) também são vistas nos espectros de absorção à temperatura ambiente. A baixa intensidade destas linhas são causadas pela baixa população térmica dos níveis ${}^7F_2$ ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). O número de linhas devido às transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1$) também é bem menor do que o esperado.

As causas são a população térmica quase nula dos níveis Stark ${}^7F_2$ de maior energia e a baixa resolução do nosso aparelho de medidas (no caso das transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$). Linhas devido às transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$ não foram observadas.

Figura IV-8

Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 a 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7F_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5D_0$.

Figura IV-9

Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 a 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7\text{F}_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5\text{D}_1$. As outras linhas que aparecem no espectro são devido à impurezas de Er^{+3} não intencional.

Figura IV-10

Espectro de absorção dos íons Eu^{+3} em cristais de GdAlO_3 .
 77 K e 300 K associado com as transições ${}^7F_j (j=0,1,2) \rightarrow {}^5D_2$.
 As outras linhas que aparecem no espectro são devido à
 impurezas de Er^{+3} não intencional.

Quando fizemos as medidas de absorção à baixa temperatura, nós verificamos que as intensidades das linhas ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1$) desaparecem completamente (figura IV-8 a IV-10). As razão deste comportamento é a queda da população térmica dos níveis ${}^7F_j$ ($j=1,2$) com a temperatura, já que a população térmica destes níveis é proporcional a exponencial negativa da temperatura. Na figura (IV-11) mostramos as medidas de absorção relativas as transições ${}^7F_j$ ($j=0,1$) $\rightarrow$ ${}^5D_0$ do íon Eu^{+3} , à varias temperaturas. Nela observamos o aumento da intensidade das linhas devido às transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ com a temperatura, pelo motivo explicado acima. O número de linhas devido à transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ é menor neste espectro do que no espectro da figura IV-8. Isto se deve ao fato de termos feito estas medidas com a luz não polarizada incidida paralelamente ao eixo z e portanto, com o campo elétrico do feixe paralelo ao plano xz. Este tipo de medida é o que convencionamos anteriormente como sendo α (veja seção II-5). A regra de seleção para as transições do dipolo magnético (veremos mais adiante que é o caso das transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$), nos espectros α -polarizados, diz que apenas transições $A'' \leftrightarrow A'$ são permitidos (tabela 6, seção II-5). Como um dos níveis Stark ${}^7F_1$ é A' , uma das três transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ no espectro α polarizado, é proibida.

Figura IV-11

Espectro de absorção do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 a várias temperaturas relativo às transições $F_j (j=0,1) \rightarrow {}^5D_0 (j=0,1)$

A figura IV-12 mostra os espectros de absorção σ , π e α polarizados das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ ($j=0,1,2$) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$. O significado destes símbolos e as regras de seleção para cada um destes espectros foram dados na seção II-5. Nesta seção podemos ver na tabela 6, que os espectros π e σ polarizados possuem as mesmas regras de seleção para as transições de dipolo elétrico e magnético. Portanto, as regras de seleção quando fazemos estes tipos de espectro, são as mesmas para todas as transições, independente da natureza dipolar da transição. Estes espectros e as suas regras de seleção podem ser usados na determinação das representações irredutíveis do níveis Stark do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 . O método consiste em comparar os espectros π e σ polarizado e associar a queda da intensidade de uma linha de absorção de um deles, quando comparado com o outro espectro, como sendo uma absorção devida a uma transição proibida. Se assumirmos que as representações dos níveis $j = 0$ (${}^7F_0$, ${}^5D_0$) é a mais simétrica, A' , nós conseguimos determinar as representações dos outros níveis. Como exemplo, vamos determinar as representações do nível ${}^5D_1$. Para isto, analisaremos a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ mostrada na figura IV-11. No espectro σ , a linha de absorção central desta transição é a mais intensa enquanto que, no espectro π , esta linha decresce e as outras duas aumentam a sua intensidade.

Deste fato, nós podemos inferir que a linha central se deve a uma transição proibida no espectro π e permitida no espectro σ . As outras duas linhas comportam-se de maneira inversa. Uma transição proibida no espectro π é $A' \leftrightarrow A''$ (seção II-5, tabela 6). Portanto, a linha central de absorção correspondente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ se deve a transição entre o estado fundamental (A') e um nível Stark ${}^5D_1$ da representação A' . Os outros níveis Stark ${}^5D_1$ possuem representação A'' pois se comportam de maneira inversa. Na figura IV-13 mostramos as representações irredutíveis dos níveis ${}^7F_j$ ($j=0,1$) e ${}^5D_j$ ($j=0,1,2$) determinados da maneira descrita acima. Nesta figura apresentamos também os valores dos níveis de energia ${}^7F_j$ ($j=0,1$) e ${}^5D_j$ ($j=0,1,2$) medido através dos espectros de absorção com luz não polarizada (figura IV-8 a IV-10). Pode-se notar neste diagrama que a abertura dos níveis do íon livre está de acordo com a simetria C_s do campo cristalino.

Uma outra utilidade do espectro de absorção polarizado é a determinação da natureza dipolar das transições. Isto pode ser conseguido devido ao fato que as transições de dipolo elétrico possuem as mesmas regras de seleção para os espectros σ e α polarizados e as transições de dipolo magnético possuem as mesmas regras de seleção nos espectros π e α .

Portanto, se uma transição for de dipolo elétrico, ela terá o mesmo padrão nos espectros σ e α polarizados enquanto que isto ocorrerá nos espectros π e σ polarizados para as transições de dipolo magnético. Vejamos como exemplo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ na figura II-12. No espectro de polarização σ , a linha central é bastante intensa enquanto que as outras duas possuem intensidade bem menor. No espectro π polarizado as duas linhas periféricas crescem e a central decresce (compare com o espectro não polarizado da figura IV-8). Este mesmo comportamento ocorre no espectro de polarização α de maneira bem mais acentuada. Portanto, podemos dizer que as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ possuem o mesmo "padrão" nos espectros π e α polarizados e que, devido a isto, pode -se inferir que elas são as transições de dipolo magnético. Pelo mesmo raciocínio chegamos a conclusão que a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ é de dipolo magnético e a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ é de dipolo elétrico.

Figura IV-12

Comparação entre os espectros de polarização π , σ e α de absorção do cristal $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ a 77 K. O significado dos termos π , σ e α é dado na seção II-6.

Figura IV-13

Diagrama de níveis de energia e representações irredutíveis de alguns destes níveis obtidos dos espectros de absorção polarizado e não polarizado a 300 K. As posições dos níveis são dadas em cm^{-1} e as transições entre elas em nm. As transições $7F_1 \rightarrow 5D_2$ que não aparecem no diagrama não foram vistas no espectro. Os níveis de energia do íon livre Eu^{+3} foram obtidos da referência [II-5].

IV-2 Medidas de luminescência em $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$

O estudo espectroscópico do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 teve início com o trabalho de Bagnato e outros [IV-2]. Neste trabalho, eles mediram a grande maioria dos níveis de energia ^7F_j ($j=3,6$) usando a técnica de absorção na região do infravermelho. Os níveis ^7F_j ($j=1,2$) não foram medidos devido ao fato de suas frequências coincidirem com as frequências da banda de absorção de fônons do cristal (abaixo de aproximadamente 1000 cm^{-1}). Uma técnica útil para a medida destes níveis é a técnica de luminescência pois nela, nós obtemos informações sobre níveis de energia na região opaca do cristal, excitando e analisando a luz emitida fora desta região do espectro. O espectro de emissão do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 à temperatura 77 K e 300 K é mostrado nas figuras IV-14 e IV-15. Nestas medidas o cristal foi excitado com luz em torno de $^{401\text{nm}} 24510 \text{ cm}^{-1}$ (nível $^5D_3$ do Eu^{+3}). Nestes espectros emissões de maior intensidade foram devidas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0,1,2,3,4$). Embora a emissão dos níveis $^5D_1$ e $^5D_2$ tenha sido observada, ela é extremamente fraca devido aos processos de decaimento não radiativos que ocorrem em cristais deste tipo [IV-5]. Através destes processos o íon Eu^{+3} excitado no nível $^5D_3$, decai através de um processo de cascata $^5D_3 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$, emitindo vários fônons.

A emissão radiativa se dá principalmente através do nível $^5D_0$.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=5,6$) também não foram observadas nas nossas medidas de luminescência. Acreditamos que isto se deva à baixa probabilidade destas transições. Em cristal similar ao nosso ($YAlO_3:Eu^{+3}$ [IV-6]), esta característica destas transições foi observada através de medidas das probabilidades de emissão do nível $^5D_0$ para os níveis ^7F_j ($j=5,6$).

O diagrama da figura IV-16 mostra os níveis ^7F_j ($j=0,1,2,3,4$) do íon Eu^{+3} em $GdAlO_3$ medidos através do espectro de luminescência a 77 K do cristal. Nele estão mostrados também os comprimentos de onda das transições entre os níveis $^5D_0$ e ^7F_j ($j=0,1,2,3,4$). Observando o diagrama verificamos que a abertura dos níveis ^7F_j ($j=0,1,2,3,4$) está de acordo com a teoria exposta anteriormente (cada nível do íon livre abre-se em $(2j + 1)$ níveis quando colocado dentro de um cristal de simetria C_s). O número de níveis $^7F_3$ é menor do que esperávamos. A causa disto pode ser a baixa intensidade das linhas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, levando ao não aparecimento de uma das $(2j + 1)$ linhas no espectro ou a baixa resolução do monocromador usado na separação dos comprimentos de onda emitidos.

Neste último caso, o monocromador usado seria incapaz de resolver duas linhas de emissão muito próximas.

Finalmente queremos observar que, a medida de luminescência à baixa temperatura foi bastante útil na determinação dos níveis de energia Stark do íon, devido ao alargamento por fônons destes níveis. Este alargamento provoca a superposição das linhas de emissão dificultando a medida de energia dos níveis. Quando abaixamos a temperatura do cristal, os níveis se estreitam e as linhas de emissão próximas se separam. Isto pode ser visto nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Esta separação das linhas permite a medida correta dos níveis de energia do íon.

Figura IV-14

Espectro de fluorescência das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0,1,2$) do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 a 77 K e 300 K excitados em uma banda larga em torno de 24510 cm^{-1} (nível $^5D_3$).

Figura IV-15

Espectro de fluorescência das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=3,4$) a 77 K e 300 K excitados em uma banda larga em torno de 24510 cm^{-1} ; 408 nm (nível $^5\text{D}_3$).

Figura IV-16

Diagrama de níveis de energia de alguns níveis do íon Eu^{+3} medidos a 77 K do espectro de luminescência. As posições dos níveis são dados em cm^{-1} e as transições entre eles em nm. Os níveis de energia do íon livre foram obtidos da referência [II-5].

IV-3 Medidas de excitação em GdAlO_3 com íons Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional)

O espectro de excitação foi medido com a absorção do cristal sendo monitorado pela emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (em torno de 16260 cm^{-1} , 615 nm). Na determinação dos níveis de energia $^5\text{D}_j$ ($j=0,1,2$) do íon Eu^{+3} , o espectro de excitação não trouxe nenhuma informação nova (veja figura IV-17). Podemos notar também que a resolução do espectro é pior do que a resolução do espectro de absorção. Como exemplo disto podemos ver que as linhas devido às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ não foram resolvidas. Para resolver estas linhas necessitaríamos usar um monocromador de melhor resolução.

O espectro de excitação se torna vantajoso na determinação dos níveis do íon Eu^{+3} na região do ultra violeta (energia acima de 24000 cm^{-1}). Nesta região do espectro temos uma forte absorção da rede do cristal que "mascara" a absorção dos íons Eu^{+3} . No espectro de absorção vemos uma banda intensa que substitui as linhas do íon Eu^{+3} . No espectro de excitação esta banda não aparece pois neste tipo de medida, a absorção é monitorada através da emissão do íon e quando a rede absorve, nenhum sinal é detectado. Portanto nos espectros de excitação nós conseguimos discernir as linhas do íon da banda de absorção da rede.

Nas figuras IV-18 e IV-19 isto pode ser visto. Nela vemos as linhas do íon Eu^{+3} sem a banda de absorção da rede do cristal. Os níveis de energia do íon Eu^{+3} , nesta faixa de energia, não foram determinadas devido à complexidade do espectro nesta região. Um outro fator que dificulta a medida e identificação dos níveis de energia do íon Eu^{+3} , nesta região do espectro, é a proximidade de níveis do íon Er^{+3} . Esta proximidade dos níveis aumenta a probabilidade de ocorrência de processos de transferência de energia dos íons $\text{Er}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$. Neste caso, íons de Er^{+3} absorvem, transferem sua energia para os íons Eu^{+3} nós detetamos a emissão deste último. Portanto nesta região do espectro, linhas devidas à absorção do íon Er^{+3} podem estar misturadas às linhas do íon Eu^{+3} .

Processos de transferência de energia $\text{Er}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$ são vistos claramente na figura IV-17 e IV-18. Nelas vemos linhas na faixa de absorção dos níveis $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{+3})$ e $^4\text{F}_{5/2}(\text{Er}^{+3})$ indicando uma transferência de energia $\text{Er}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$ e posterior emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{+3} . Transferência de energia $\text{Gd}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$ pode ser visto na figura IV-20. Nesta figura assinalamos os níveis que correspondem à absorção do Gd^{+3} e posterior transferência do íon Eu^{+3} .

O estudo dos níveis do Gd^{+3} em $GdAlO_3$, através de absorção de um e dois fótons foi feito recentemente em nosso grupo [II-13]. Na figura IV-21 mostramos um diagrama com os níveis de energia mencionados acima.

Finalmente vamos comentar a respeito de uma banda larga vista na figura IV-20 e torno de 40400 cm^{-1} ($\approx 247\text{ nm}$). Esta banda é devida à processos de transferência de carga no cristal. Estes processos, em cristais iônicos, correspondem à transferência de elétrons entre átomos vizinhos. No caso de cristais iônicos com terras raras com impurezas, a transição é interna, entre as configurações 4f e 5d ($4f \rightarrow 5d$). Estes processos internos interconfiguracionais são chamados "proto charge transfers", isto é, processos de quase transferência de carga pois o orbital superior 5d é muito menos localizado que o orbital 4f. O orbital 5d está parcialmente nos átomos vizinhos. A teoria destes processos pode ser vista na referência [II-2, página 401 a 418]. Um artigo recente [IV-8] discute espectros de excitação de transferência de carga de vários íons trivalentes terras raras em cristais de $BaFCl$.

Figura IV-17

Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\approx 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} .

Figura IV-18

Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\approx 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} .

Figura IV-19

Espectro de excitação do cristal GdAlO_3 com Eu^{+3} e Er^{+3} (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\cong 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu^{+3} .

Figura IV-20

- a) Espectro de excitação do cristal GdAlO₃ com Eu⁺³ e Er⁺³ (não intencional) como impureza à temperatura ambiente (300 K). O espectro foi monitorado através da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\approx 16260 \text{ cm}^{-1}$, 615 nm) do íon Eu⁺³.
- b) Espectro de excitação do cristal GdAlO₃ puro com centro F (300 K), monitorado através da emissão da banda em 550 nm.

Figura IV-21

Diagrama mostrando os níveis dos íons Eu^{+3} , Gd^{+3} e Er^{+3} envolvidos no espectro de excitação.

IV-4 Espectroscopia "CARS"

O benzeno (C_6H_6) é uma molécula orgânica e possui vários níveis vibracionais na região do infravermelho (979 cm^{-1} , 983 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 1005 cm^{-1}). Ele tem sido muito estudado através de várias técnicas espectroscópicas Raman coerente [II-17] devido ao forte sinal que produz. A primeira medida de seu modo mais intenso (992 cm^{-1}) foi feita em 1965 [III-11]. Na figura IV-22 mostramos o espectro dos modos vibracionais medido por nós através da espectroscopia "CARS". Os modos satélites de menor intensidade são vistos no espectro. A relação entre as intensidades dos picos não corresponde a realidade devido ao fato da fotomultiplicadora ter sido saturada para a detecção dos modos satélites.

Após a medida de "CARS" no benzeno, tentamos medir os níveis eletrônicos $^7F_2$ do íon Eu^{+3} em $GdAlO_3$. O método consiste em achar o sinal da emissão Raman do benzeno, melhorar o alinhamento visando um aumento deste sinal e depois, substituir a cubeta de benzeno pelo cristal. Feito isto, procuramos obter a emissão anti-Stokes coerente do cristal variando o comprimento de onda e o ângulo de casamento de fase. Um sinal extremamente fraco foi detectado e medidas preliminares foram feitas (figura IV-24).

O maior problema para medida do sinal em $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ é a má qualidade da amostra, o que provoca o espalhamento de luz na frequência ω_1 na direção fp feixe anti-Stokes gerado. Embora o feixe $2\omega_1 - \omega_2$ saia da amostra em ângulo diferente de ω_1 , muita luz com frequência ω_1 é jogada dentro da fotomultiplicadora. Como o sinal de frequência $(2\omega_1 - \omega_2)$ é muito fraco, a voltagem da fotomultiplicadora é aumentada para a sua detecção. Quando fazemos isto o sinal de ω_1 é detetado, sendo ineficaz a filtragem de frequência feita pelo filtro de interferência e o monocromador.

Apesar disso a mistura de ondas pôde ser observada no nosso cristal e medidas do sinal gerado estão sendo feitas visando a conclusão do estudo.

Na figura (IV-23) mostramos as medidas de "CARS" feitos na calcita. Este é um resultado bastante conhecido na literatura e é interessante notar a simetria da medida de $|\chi^3|^2$ devido a contribuição do χ_{NR}^3 .

Figura IV-22

Espectro do modo vibracional do benzene obtido pela técnica "CARS"

Figura IV-23

Espectro do modo vibracional em 1088 cm^{-1} da calcita obtido por nós.

Figura IV-24

Espectro "CARB" na região dos níveis $^7F_2$ do Eu^{+3} em GdAlO_3 a 300 K.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho estudamos as transições eletrônicas entre os níveis ${}^7F_j (j=0,1,2,3,4)$ e ${}^5D_j (j=0,1,2,3)$ do ion Eu^{+3} em matriz de GdAlO_3 , através das técnicas de absorção ótica, luminescência e excitação. Estes espectros são coerentes com a abertura dos níveis eletrônicos do ion livre pelo campo cristalino de simetria C_5 . Nos espectros verificamos que a degenerescência $(2j + 1)$ de cada nível j do ion livre é totalmente levantada. Através do espectro de absorção ótica medimos as energias dos níveis eletrônicos ${}^7F_j (j=0,1)$ e ${}^5D_j (j=0,1,2)$, os comprimentos de onda para as transições ${}^7F_j (j=0,1) \rightarrow {}^5D_j (j=0,1)$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, e os comprimentos de onda da maioria das transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$. As transições fracas ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_j (j=0,1)$ foram apenas identificadas no espectro. Usando luz polarizada nestes espectros, confirmamos a existência de níveis Stark com dois tipos de representações irredutíveis $C_5(A'$ e $A'')$. Através destes espectros identificamos a representação irredutível de cada nível e determinamos a natureza dipolar das transições. A compreensão clara das medidas de absorção só veio com a identificação de outra impureza não intencional no cristal (Er^{+3}).

Com a identificação desta impureza, o comportamento do espectro a baixa temperatura e o número de linhas bem maior que o previsto pela teoria de grupo pôde ser explicado.

As medidas de luminescência foram úteis na determinação dos níveis de energia na região de infravermelho do espectro. Os níveis ${}^7F_j$ ($j=3,4$) (medidos por Bagnato e outros [III-5]) e os níveis ${}^7F_j$ ($j=1,2$) (ainda desconhecidos) foram medidos através desta técnica. A abertura destes níveis é coerente com a simetria C_s e apenas um dos sete níveis Stark ${}^7F_3$ não foi identificado.

Os comprimentos de onda das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=0,1,2,3,4$) também foram determinados. Decaimento não radioativo entre os níveis ${}^5D_3$, ${}^5D_2$, ${}^5D_1$ e ${}^5D_0$, observado na literatura [IV-3], também foi visto nas medidas de luminescência.

As medidas de excitação mostraram a existência de processos de transferência de energia entre os íons $Er^{+3} \rightarrow Eu^{+3}$ e $Gd^{+3} \rightarrow Eu^{+3}$. A técnica mostrou-se também bastante útil para o estudo de níveis eletrônicos na região de ultravioleta do espectro. Nesta região espectral a rede absorve, tornando impossível o estudo dos níveis eletrônicos do íon Eu^{+3} através de medidas de absorção.

Além das medidas convencionais de espectroscopia nós também começamos a medir os níveis $^7F_2$ através da técnica de espectroscopia não linear "CARS". Embora este estudo não tenha sido concluído, as medidas preliminares mostram a viabilidade da técnica para estudar as ressonâncias na região do infravermelho, do íon Eu^{+3} em GdAlO_3 .

Para finalizar este capítulo vamos sugerir um trabalho futuro:

-Estudo dos processos de transferência de energia entre $\text{Gd}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$ e $\text{Er}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$. O estudo da transferência de energia entre Er^{+3} e Eu^{+3} é particularmente interessante devido ao fato da concentração de Er^{+3} ser bem menor que a concentração de Eu^{+3} . Portanto, excitando um nível do Er^{+3} próximo ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) de outro nível do Eu^{+3} e medindo a emissão de um nível de energia inferior do Er^{+3} em função do tempo, nós podemos usar modelos teóricos (modelos de Inokuti-Hirayama [V-1] e Dornauf-Heber [V-2]) para explicar o comportamento temporal da fluorescência. O fato da concentração do doador (Er^{+3}) ser bem menor que a concentração do aceitador (Eu^{+3}) é importante pois garante a existência de apenas a transferência doador $\rightarrow$ aceitador e não a transferência de energia entre doadores.

Os modelos teóricos citados pressupõem isto. Nesta linha, seria interessante estudar estes processos de transferência à temperaturas maiores e menores que a temperatura de transição anti-ferromagnética do cristal (3.9 K). (veja referência [1-8])

ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$

S.J.N. de Pádua, L.A.O. Nunes and Jarbas C. Castro

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, P.O. Box 369, São Carlos, SP, 13560, Brasil

ABSTRACT

Absorption and fluorescence spectra of the Eu^{+3} ion in GdAlO_3 in the visible region are presented in this paper. All of the ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$ and 4) and ${}^5\text{D}_J$ ($J = 0$ to 2) energy levels from the ion were measured and it was verified that the splitting of the energy levels is according to the site symmetry. Polarized absorption techniques are used to check the nature of the dipole transitions and to determine the characters of the ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_J$ ($J = 0$ to 2) energy levels.

INTRODUCTION

Pure and doped crystals of GdAlO_3 have been extensively studied by several authors by means of different techniques. Doped crystals with ions of the iron group [1,2] and trivalent rare-earth impurities [3,4,5] were studied by means of spectroscopic techniques seeking the knowledge of its energy levels, its optical properties as laser material and its magnetic behaviour. Gadolinium ortho-aluminate belongs to the family of rare-earth aluminium oxides which crystallize in a slightly distorted orthorhombic perovskite structure ($\text{Pbnm} - D_{2h}^{16}$) [6,7],

Its structure can be regarded as a perfect cube with eight distorted octaedra of oxygen in each vertex and a Gd^{+3} ion displaced slightly within the x - y plane in the center. The orthorhombic lattice parameters are $a = 5.251^{\circ}A$, $b = 5.301^{\circ}A$, $c = 7.444^{\circ}A$. When $GdAlO_3$ is doped with a rare-earth ion, this last one replaces the Gd^{+3} ion whose site symetry is C_s .

In this work we studied $GdAlO_3$ crystals doped with Eu^{+3} by using spectroscopy techniques of luminescence and absorption. In a previous paper Bagnato et al [8] investigated infrared electronic transitions of this compound and determined the energy of the ${}^7F_J$ ($J = 3$ to 6) levels from the Eu^{+3} ion. Energy of the ${}^7F_1$ and ${}^7F_2$ levels were not measured because their frequencies fell into the $GdAlO_3$ phonon-absorption band (below $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$). By using the techniques of luminescence and absorption it was possible to measure the energy of the levels referred above as well as the energy and the characters of the levels in the visible region (${}^5D_0$, ${}^5D_1$ and ${}^5D_2$).

EXPERIMENTAL

Cube shaped crystals up to 6 mm size Eu^{+3} - doped $GdAlO_3$ were grown from high temperature solutions using PbO , PbF_2 , B_2O_3 , V_2O_5 and small excess Al_2O_3 as solvent [9,10]. The temperature of solutions was changed from $1300^{\circ}C$ to $950^{\circ}C$ with a cooling rate of $0,3^{\circ} h^{-1}$.

Polarized absorption spectra were obtained with a Cary 17 spectrophotometer (spectral bandwidth $\sim 0,05\text{ nm}$) provided with Glan-Thompson-type calcite polarizers.

The fluorescence spectrum was recorded by a 0,5 m Jarrel-Ash grating monochromator ($0,7\text{ }\mu$ -blaze) equipped with a R-910

Hamamatsu photomultiplier connected to a PAR-128A lock-in amplifier. Fluorescence was excited by a XBO-450W Osram xenon arc lamp and excitation was selected by a 25 cm Rausch-Lomb monochromator. The measurements at liquid-nitrogen were carried out in a Janis 60" dewar.

RESULTS

Figures 1, 2 and 3 show the unpolarized optical absorption spectra of $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ at two different temperatures. All the transitions between the Stark levels ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2$; ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2$ of the Eu^{+3} ion were observed and their number is in agreement with what we should expect from the site symmetry. Very weak lines from the ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2$) transitions were seen in the room temperature absorption spectra, too. The weak intensity of these lines are caused by the low thermal population of the ${}^7\text{F}_2$ state ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). When we cooled the sample the thermal population of this state and of the ${}^7\text{F}_1$ state decreased strongly. This effect can be confirmed in the figures 1, 2 and 3 where the absorption lines from the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1$) transitions disappeared completely and the absorption lines from the ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2$) transitions became very weak at 77 K. The other lines that appeared in the figure are due to unintentional Er^{+3} impurities. We checked it using the values of energy levels of $\text{GdAlO}_3:\text{Er}^{+3}$ [11] and comparing them with our absorption and luminescence spectra.

Figure 4 shows the π , σ and α polarized absorption spectra of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$ ($J = 0$ to 2) and ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transitions. The π and σ spectra are taken with the wave vector $\vec{k}$ parallel to x-y plane and the electric field of the light beam parallel (for π)

and perpendicular (for σ) to the z-axis of the crystal. α spectra are taken with the wave vector $\vec{k}$ parallel to the z-axis and the electric field of the light beam parallel to the x-y plane. The characters of the lines can be got from these experimental data by examining the selection rules given by group theory [12]. The selection rules for C_s symmetry are the same for electric dipole ($\Delta j = 2, 4, 6$) and magnetic dipole ($\Delta j = 0, \pm 1$; with $0 \leftrightarrow 0$ forbidden) transitions for π and σ polarizations: only $A' \leftrightarrow A''$ transitions are allowed for π polarization while $A' \leftrightarrow A''$ and $A'' \leftrightarrow A''$ transitions are allowed for σ polarization. α polarization has different selection rules for magnetic and electric dipole transitions: $A' \leftrightarrow A'$ and $A'' \leftrightarrow A''$ transitions are allowed for electric dipole while only $A' \leftrightarrow A''$ transitions are allowed for magnetic dipole. The characters of the ${}^7F_1$, ${}^5D_1$ and ${}^5D_2$ levels were obtained by using the experimental data and the selection rules. The ${}^7F_0$ and ${}^5D_0$ levels are transformed according to the A' representation.

These polarized spectra were also used to check the dipole nature of the transitions, comparing the π , σ and α spectra. The absorption patterns of the ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ and ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ transitions are the same in π and α polarizations but they are different from the σ polarization. This behavior indicates their magnetic dipole nature. The electric dipole nature for the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition can be confirmed by the similarity between the patterns of the σ and α spectra and the difference between these and the π spectra.

Fluorescence spectra of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ to 4) transitions are shown in figures 5 and 6. A broad band excitation around the ${}^5D_2$ (21410 cm^{-1}) and ${}^5D_3$ (24510 cm^{-1}) levels was used to excite the ion. It is interesting to note that on exciting the

Eu^{+3} ions in these levels, a strong fluorescence from the $^5\text{D}_0$ level was observed. We did not find any comparable fluorescence from the $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ and $^5\text{D}_3$ levels.

Another comment that can be done is in relation to the number of lines of each transition seen in the spectra. The number of lines seen for the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$ and 4) transitions is in agreement with the C_s symmetry of the crystal field. On the other hand, the number of lines seen in the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ weak transitions is smaller than the number of lines expected and no $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 5, 6$) transitions could be observed.

The experimental data are summarized in figures 7 and 8 which give the energy of all levels observed in this work, the wavelengths of the transitions, and the characters of some levels.

CONCLUSION

The absorption and fluorescence techniques were used to identify the absorption and luminescence lines of the Eu^{+3} ion as well as to determine its energy levels. Almost all of the transitions in the visible region of the ion were seen in the spectra and the splitting of energy levels verified is according to the C_s symmetry except the $^7\text{F}_3$ level. Polarized absorption techniques provided the identification of the irreducible representation of the levels and were useful to check the nature of the dipole transitions.

A further interesting work that can be done in this crystal is the study of energy transfer mechanism between the unintentional Er^{+3} and the Eu^{+3} ion.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by CNPq, FAPESP and FINEP. We are grateful to Dr. José Pedro Andreeta for growing the $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ crystal used in this work.

REFERENCES

- [1] M.A. Aegerter, H.C. Basso and H.J. Scheel, p. 383-390, Proc. Intern. Conf. on Lasers'80.
- [2] V.A. Antonov and P.A. Arsenev, Phys. Stat. Sol. (a) 20, (1973), k 157.
- [3] P.A. Arsenev, H. W. Hassan and M.V. Chukichev, Phys. Stat. Sol. (a) 28 (1975) K 111 (and references therein (1) to (5)).
- [4] J. Fava, G. Le Flem, J.C. Bourcet and F. Gaume-Mahn, Mat. Res. Bull. 11 (1976), 1.
- [5] J.F.B. Hawkes and M.J.M. Leask, J. Phys. C 5 (1972), 1705.
- [6] S. Geller, J. Chem Phys. 24 (1955), 1236.
- [7] S. Geller and V.B. Bala, Acta Crystallogr. 9 (1956), 563 and 9 (1956) 1019.
- [8] V.S. Bagnato, L.A.O. Nunes, S.C. Zilio, H.J. Scheel and J.C. Castro, Solid State Commun. 49 (1984) 27.
- [9] H.J. Scheel and E.O. Schulz-Dubois, J. Cryst. Growth 8 (1971), 304.
- [10] H.J. Scheel, J. Cryst. Growth 13/14 (1972), 560.
- [11] P.A. Arsenev and K.E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a) 10 (1972), K85.
- [12] M. Hamermesh, Group theory and its application to physical problems (Addison-Wesley, Reading - Massachusetts, 1964, p. 162-178).
- [13] G.S. Ofelt, J. Chem. 38 (1963) 2171.

FIGURES CAPTIONS

Fig. 1 - Absorption spectra of Eu^{+3} ions in GdAlO_3 crystals at 77 K and 300 K associated with the ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) $\rightarrow$ ${}^5\text{D}_0$ transitions.

Fig. 2 - Absorption spectra of Eu^{+3} ions in GdAlO_3 crystals at 77 K and 300 K associated with the ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) $\rightarrow$ ${}^5\text{D}_1$ transitions. The other lines that appeared in the spectra are due to unintentional Er^{+3} impurities.

Fig. 3 - Absorption spectra of Eu^{+3} ions in GdAlO_3 crystals at 77 K and 300 K associated with the ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) $\rightarrow$ ${}^5\text{D}_2$ transitions. The other lines that appeared in the spectra are due to unintentional Er^{+3} impurities.

Fig. 4 - Comparison of the π , σ and α polarizations in the absorption spectrum of $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}$ at 300 K.

Fig. 5 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) fluorescence spectra of Eu^{+3} in GdAlO_3 at 77 K and 300 K excited with a broad-band excitation around 24510 cm^{-1} .

Fig. 6 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4$) fluorescence spectra of Eu^{+3} in GdAlO_3 at 77 K and 300 K excited with a broad-band excitation around 24510 cm^{-1} .

Fig. 7 - Energy-level diagram and characters of some levels of Eu^{+3} ion measured at 300 K from our unpolarized and polarized absorption spectra. The positions of the levels are given in cm^{-1} and the transitions between them in nm. The ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ transitions that don't appeared in the diagram were not seen in the spectra. The Eu^{+3} free ion energy levels were obtained from the reference [13].

Fig. 8 - Energy-level diagram of some levels of Eu^{+3} ion in GdAlO_3 measured at 77 K from our fluorescence spectra. The positions of the levels are given in cm^{-1} and the transitions between them in nm. The Eu^{+3} free ion energy levels were obtained from the reference [13].

Fig. 5
 1000, 5 = 1000

Figure 1

70400, 70400

Fig. 1

Fig. 1
Hatch, et al

REFERÊNCIAS I

- [I-1] - P. A. Arsenev e K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a) 13, K125(1972).
- [I-2] - P. A. Arsenev e K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a) 9, K53(1972).
- [I-3] - P. A. Arsenev e K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a) 13, K129(1972).
- [I-4] - R. C. Ohlman, Bull. Am. Phys. Soc. 9 (1964) 281.
- [I-5] - R. Mazelsky, W. E. Kramer e R. H. Hopkins, J. Cryst. Growth 8 (1971), 302.
- [I-6] - Y. Arai, M. Satou e K. Tsushima, J. Cryst. Growth 36 (1976), 358.
- [I-7] - S. Quézel, J. Rossat-Mignod e F. Tchéou, Solid State Commun. 42, nº 2 (1982), 103.
- [I-8] - Y. Salem, M. F. Joubert, C. Linares e B. Jacquier, J. of Lum. 40 e 41 (1988) 694.
- [I-9] - T. Catunda, J. P. Andreeta e J. C. Castro, Appl. Optics 25 (1986).
- [I-10] - T. Catunda e J. C. Castro, Opt. Comm. 63(3) (1987) 185.
- [I-11] - J. Fava, G. Le Flem, J. C. Bourcet e F. Gaume-mahn, Mat. Res. Bull. 11 (1976), 1.

REFERÊNCIAS II

- [II-1] - B. Di Bartolo, em Luminescence of inorganics solids, B. Di Bartolo (Plenum Press - New York, 1977) - Páginas 15-65.
- [II-2] - B. Di Bartolo, em Optical properties of ions in solids, B. Di Bartolo (Plenum Press - New York, 1972) - Páginas 15-62.
- [II-3] - William Chang S. C., em Principles of quantum electronics (Addison-Wesley, Reading-Massachussets, 1969) - Capítulos 2 e 4.
- [II-4] - G. H. Dieke - Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (Interscience Publishers - New York, 1968) - Capítulos 1, 2 e 3
- [II-5] - G. S. Ofelt, J. Chem. 38 (1963) 2171.
- [II-6] - F. A. Cotton, Chemical applications of group theory (Interscience Publishers - New York, 1963) - Capítulo 5
- [II-7] - M. Hamermesh, Group theory and its application to physical problems (Addison-Wesley, Reading-Massachussets, 1964), Capítulo 6.
- [II-8] - C. J. Bradley e A. P. Cracknell, The mathematical theory of symmetry in solids (Claredon Press - Oxford, 1972), Páginas 71-74.

- [II-9] - M. Tinkan, Group theory and quantun mechanics (MC Graw-Hill, New York, 1964) Páginas 139-140.
- [II-10] - W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt e F. F. Bentley, Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations:the correlation method (Wiley - Interscience - New York,1972), Página 182.
- [II-11] - S. Geller e V. B. Bala - Acta Cryst. 9 (1956),1019.
- [II-12] - S. Geller - J. Chem Phys. 24 (1955),1236. S. Geller e E. A. Wood - Acta Cryst. 9(1956),563.
- [II-13] - L. A. de Oliveira Nunes - Tese de doutorado - IFQSC-USP (1988).
- [II-14] - C. B. de Araújo - Introdução à espectroscopia não linear - apostila da Escola de ótica moderna Jorge André Swieca.
- [II-15] - Y. R. Shen - The principles of nonlinear optics (John Wiley e Sons - New York, 1984) - Capítulos 1,2,3,14 e 15.
- [II-16] - N. Bloembergen, H. Lotem e R. T. Lynch, Indian J. Pure Appl. Phys. 16,151(1978).
- [II-17] - G. L. Elsley, Coherent Raman spectroscopy (Pergamon Press, Oxford, 1981) - Página 13.

REFERÊNCIAS III

- [III-1] - H. J. Scheel e E. O. Schulz, J. Cryst. Growth 8, 304(197)
- [III-2] - H. J. Scheel, J. Cryst. Growth 13/14 560(1972)
- [III-3] - M. A. Aegerter, H. C. Basso e H. J. Scheel, Páginas 383-390, Proc. Intern. Conf. on Lasers'80.
- [III-4] - J. P. Andreeta - Tese de doutorado IFQSC-USP (1984)
- [III-5] - V. S. Bagnato - Dissertação de mestrado IFQSC-USP (1983)
- [III-6] - A. Yariv - Quantum eletronic (John Wiley e Sons - New York, 1975) - Capítulos 10 e 11.
- [III-7] - W. Demtröder - Laser spectroscopy (Springer-Verlag Berlin, 1981) - Capítulo 7.
- [III-8] - G. P. de Souza - Dissertação de mestrado - IFQSC-USP (1983).
- [III-9] - M. D. Levenson - Introduction to nonlinear laser spectroscopy - (Academic Press, New York, 1982) - Capítulo 4.
- [III-10] - I Chabay, G. E. Klauminzer e B. S. Hudson, Appl. Phys. Lett. 28, 27(1976).
- [III-11] - P. D. Maker e R. W. Terhune, Phys. Rev. 137, A601(1965).

REFERÊNCIAS IV

- [IV-1] - L. Arizmendi, J. M. Cabrera, Phys Rev. B. 31(11) (1985), 7138.
- [IV-2] - V. S. Bagnato, L. A. O. Nunes, S. C. Zílio, H. J. Scheel e J. C. Castro, Sol. Stat. Comm. 49 (1984), 27.
- [IV-3] - M. J. Weber, T. E. Varitimos e B. H. Matsinger, Phys. Rev. B. 8(1) (1973), 47.
- [IV-4] - P. A. Arsenev, K. E. Bienert, Phys. Stat. Sol. (a)10, K85 1972.
- [IV-5] - M. J. Weber, Phys. Rev. B. 8(1) (1973) 54.
- [IV-6] - M. Z. Su e Xiao-Ping Sun, Mat. Res. Bull. 22(1987), 89.
- [IV-7] - A. S. Gouveia Neto - Dissertação de mestrado - UFPe (1982).

REFERÊNCIAS V

- [V-1] - M. Inokuti e Hirayama, J. chem. Phys. 43(1965) 1978.
- [V-2] - H. Dornauf e J. Heber, J. Lum. 22(1980) 1.