UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESPECTROSCOPIA DO SISTEMA $KCl:KCN:OCN^-:Eu^{+2}$

FÁTIMA MARIA MITSUE YASUOKA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E
QUÍMICA DE SÃO CARLOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM FÍSICA APLICADA.

orientador: LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS – SP – 1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
FÁTIMA MARIA MITSUE YASUOKA APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 07 DE novembro DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Luiz A. O. Nunes Orientador

Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Junior

Dr. Nilson Dias Vieira Junior - IPEN

RESUMO

Na tentativa de estudar a viabilidade do sistema $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ como meio ativo para laser sintonizável na região do infravermelho médio, observou-se uma interessante característica deste sistema na região do visível. Os íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- apresentam uma forte luminescência na região do verde (banda larga centrada em 505 nm à temperatura ambiente). Cuja característica possibilita um estudo posterior da emissão laser deste sistema. Neste trabalho estuda-se a transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ de íons Eu^{+2} por processo de absorção de um fóton, utilizando as técnicas de absorção ótica, luminescência e medição de tempo de vida. Estuda-se, também, a transição $4f^7 \rightarrow 4f^7 (^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2})$ por processo de absorção de dois fótons. Para o estudo da interação entre os íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- foram feitos tratamentos térmicos à diferentes temperaturas, na tentativa de tornar eficaz o acoplamento eletrônico-vibracional, devido à mobilidade que os íons Eu^{+2} apresentam na rede cristalina. Toda a parte de aquisição de dados é realizada por um sistema, desenvolvido no próprio Grupo de Ótica, acoplado ao microcomputador.

ABSTRACT

In the attempt to study the feasibility of the $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ system as an active medium for mid-infrared tunable lasers, it was observed an interesting feature of this system in the visible region. The Eu^{+2} ions in the site coupled to CN^- and OCN^- molecular ions exhibit a strong luminescence in the green region (a large band centered in 505 nm at room temperature). This feature makes possible a further study of the laser action in this system. In this work the $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition of the Eu^{+2} ions is studied by means of one photon absorption process, using optical absorption, luminescence and lifetime measurement techniques. The $4f^7 \rightarrow 4f^7 (^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2})$ transition of Eu^{+2} ions is studied by two photon absorption. In order to study the $\text{Eu}^{+2}\text{--CN}^-$ interaction, the samples were annealed at different temperatures, aiming to obtain an effective electronic-vibrational coupling, due the mobility the Eu^{+2} ions exhibit in the lattice. The data acquisition is achieved by a system coupled to microcomputer.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II: ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÍON Eu^{+2} EM DIFERENTES SISTEMAS CRISTALINOS	3
2.1. Íons Terras raras	3
2.2. Íons Eu^{+2}	4
2.3. Íons Eu^{+2} em CaF_2	6
2.3.1. Absorção de um fóton	6
2.3.2. Absorção de dois fótons	11
2.4. Íons Eu^{+2} em KCl	13
2.4.1. Absorção de um fóton	13
2.4.2. Absorção de dois fótons	16
2.4.3. Fluorescência do íon Eu^{+2}	17
2.4.4. Linhas de zero-fônon e banda vibrônicas	20
2.5. Íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- em KCl ...	24
2.5.1. Íons moleculares CN^- e OCN^- em KCl	24
2.5.2. Íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^-	27
CAPÍTULO III: TEORIA	31
3.1. Interação da radiação eletromagnética com a matéria	31
3.1.1. Absorção de um fóton	31
3.1.2. Absorção de dois fótons	38
3.2. Interação spin-órbita	44
3.3. Campo Cristalino	45
3.4. Tempo de decaimento da emissão espontânea	47

CAPÍTULO IV: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	48
4.1. Amostras	48
4.2. Absorção ótica	48
4.3. Sistema de luminescência	49
4.4. Sistema de excitação de dois fótons	53
4.5. Sistema de medição do tempo de vida	55
4.6. Sistema de aquisição de dados	57
4.6.1. Aquisição de sinais pulsados	59
4.6.2. Programa de aquisição de dados	62
CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	64
5.1. Absorção de um fóton	65
5.1.1. Absorção ótica de íons Eu^{+2}	65
5.1.2. Absorção de íons moleculares CN^- e OCN^-	72
5.2. Luminescência de íons Eu^{+2}	76
5.3. Linha de zero-fônon e bandas vibrônicas	82
5.4. Excitação de dois fótons	89
5.5. Tempo de vida	93
CAPÍTULO VI: CONCLUSÃO	96
APÊNDICE	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.01: Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon Eu^{+2} .
- FIGURA 2.02: Estrutura cristalina de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$.
- FIGURA 2.03: Desdobramento do orbital 5d pelo campo cristalino cúbico.
- FIGURA 2.04: Níveis de energia da configuração $4f^65d$ e espectro de absorção da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ íon Eu^{+2} em CaF_2 .
- FIGURA 2.05: Níveis de energia da configuração $4f^65d$.
- FIGURA 2.06: Espectro de absorção de dois fótons dos íons Eu^{+2} em CaF_2 para a transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$.
- FIGURA 2.07: Estrutura cristalina de $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$.
- FIGURA 2.08: Níveis de energia da configuração $4f^65d$ e absorção ótica da transição $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ dos íons Eu^{+2} em KCl .
- FIGURA 2.09: Densidade de elétrons nos orbitais E_g e T_{2g} .
- FIGURA 2.10: Níveis de energia da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ para o íon Eu^{+2} em KCl .
- FIGURA 2.11: Nível de energia da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ e o espectro de absorção de dois fótons.
- FIGURA 2.12: Diagrama da coordenada configuracional.
- FIGURA 2.13: Diagrama do processo de relaxação do estado excitado do íon Eu^{+2} em KCl e espectro de fluorescência da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$.
- FIGURA 2.14: Diagrama do acoplamento dos estados excitados $4f^7$ à banda $4f^65d$.
- FIGURA 2.15: Estrutura vibrônica da banda de absorção e emissão de $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$ à 10 K.
- FIGURA 2.16: Níveis de energia das transições de zero-fônon e vibracional.
- FIGURA 2.17: Banda de emissão de íons Eu^{+2} em KCl à 4,2 K.
- FIGURA 2.18: Espectro de absorção de íon molecular CN^- e OCN^- em $\text{KCl}:\text{KCN}$.
- FIGURA 2.19: Estrutura cristalina de íons Eu^{+2} em rede de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{OCN}^-$ numa simetria C_s .
- FIGURA 2.20: Estrutura cristalina de íons Eu^{+2} em rede de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{OCN}^-$ numa simetria C_s .
- FIGURA 2.21: Diagrama de níveis de energia da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ para as simetrias C_{2v} e C_s .

- FIGURA 3.01: Transições $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ permitidas por dipolo elétrico em simetrias O_h e C_{2v} .
- FIGURA 3.02: Transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ permitidas por absorção de dois fótons de íons Eu^{+2} em simetrias O_h e C_{2v} .
- FIGURA 3.03: As transições possíveis A_{ik} (a) e decaimento exponencial do nível E_i com tempo de vida τ_i (b).
- FIGURA 4.01: Esquema do Sistema de Luminescência para detecção de emissão visível.
- FIGURA 4.02: Esquema do Sistema de Luminescência para detecção de emissão infravermelha.
- FIGURA 4.03: Esquema do Sistema de Excitação de Dois Fótons.
- FIGURA 4.04: Diagrama esquemático do laser de YAG:Nd³⁺.
- FIGURA 4.05: Estágio oscilador do laser de corante.
- FIGURA 4.06: Esquema do Sistema de medição de tempo de vida.
- FIGURA 4.07: Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados.
- FIGURA 4.08: Integração de sinal através do integrador de "gate".
- FIGURA 4.09: Diagrama da "gate" controle.
- FIGURA 4.10: Esquema do sistema de aquisição para radiação pulsada.
- FIGURA 4.11: Fluxograma do programa de aquisição de dados.
- FIGURA 4.12: Fluxograma do Módulo 1: Controle de motor de passos.
- FIGURA 4.13: Fluxograma do Módulo 2: Aquisição.
- FIGURA 4.14: Fluxograma do Módulo 3: Graficar Arquivos.
- FIGURA 4.15: Fluxograma do Sub-módulo 3B.
- FIGURA 5.01: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- FIGURA 5.02: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- FIGURA 5.03: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico à 340 K/628 h.
- FIGURA 5.04: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico à 473 K/647 h.

- GURA 5.05: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl com tratamento térmico à 473 K/647 h.
- GURA 5.06: Espectro de absorção de íons moleculares CN^- e OCN^- em $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.07: Espectro de absorção de íons moleculares CN^- e OCN^- em KCl:KCN:OCN^- com tratamento térmico à 340 K/647 h.
- GURA 5.08: Espectro de absorção de íons moleculares CN^- e OCN^- em KCl:KCN:OCN^- sem tratamento térmico.
- GURA 5.09: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.10: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.11: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- sem tratamento térmico.
- GURA 5.12: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KOCN com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.13: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.14: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.15: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.16: Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.17: Linha de zero-fônon de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.18: Linha de zero-fônon de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- à temperatura de 15 K, com tratamento térmico à 823 K/30 min.
- GURA 5.19: Espectro de excitação de dois fótons da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ de íons Eu^{+2} em rede de KCl, monitorado em 420 nm.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 3.01: Tabela do produto das representações $\Gamma_k \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_m$ dos grupos de simetria O_h e C_{2v} para transições $4f^7 \rightarrow 4f^65d$.
- TABELA 3.02: Tabela do produto das representações $\Gamma_b \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_a$ dos grupos de simetria O_h e C_{2v} para transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$.
- TABELA 5.01: Tabela dos tempos de vida da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ para os íons Eu^{+2} em sítios diferentes
- TABELA 6.01: Tabela das concentrações das amostras $KCl:KCN:OCN^-:Eu^{+2}$ e $KCl:KCN:F$.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Por causa da necessidade de lasers de estado sólido sintonizáveis na região infravermelha tem sido feitos vários estudos sobre as propriedades óticas de íons moleculares CN^- acoplados a defeitos cristalinos em redes de halogenetos alcalinos. A grande motivação para este tipo de estudo foi o trabalho de Luty ⁽²⁸⁾ em 1983, no qual utiliza o sistema KCl:KCN:F . Ele observou pela primeira vez a emissão vibracional do defeito molecular CN^- em $4,8 \mu\text{m}$ (IV médio) por acoplamento a centros F óticamente excitados. Os centros F quando excitados transferem energia para excitar os modos vibracionais dos íons moleculares CN^- , que sofrem um processo desexcitação e emitem fluorescência vibracional. O interesse de qualquer sistema como meio ativo para laser é quanto à sua estabilidade e intensidade ótica. Com esta finalidade surgiu o interesse de estudar o sistema KCl:KCN:Eu^{+2} , pois os íons Eu^{+2} são muito mais estáveis por serem impurezas introduzidos durante o crescimento do cristal. E não são tão vulneráveis quanto à própria fonte de excitação e à temperatura, que possuem o efeito de destruição dos centros F ("bleaching"). Já o efeito da temperatura em sistemas KCl:KCN:Eu^{+2} é favorável a possível interação $\text{Eu}^{+2}-\text{CN}^-$, devido a grande mobilidade que os íons Eu^{+2} apresentam na rede cristalina.

O objetivo deste trabalho foi de tentar observar a emissão vibracional do íon molecular CN^- acoplado aos íons Eu^{+2} , que são excitados óticamente na região de ultravioleta próximo. Para isto foi feito um estudo deste sistema $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$, que apresentam os íons moleculares OCN^- , por estarem presentes no sal de KCN diluídos na rede de KCl. Surge, então, uma questão: como os íons moleculares CN^- e OCN^- interagem com os íons Eu^{+2} e como isto se relaciona aos modos vibracionais na região infravermelha. Uma característica interessante observada na interação entre os íons Eu^{+2} e os íons moleculares CN^- e OCN^- é a presença de uma forte luminescência na região visível centrada em 505 nm à temperatura ambiente.

No capítulo II está feita uma introdução geral sobre os íons terras raras, os íons Eu^{+2} como defeito em cristais de CaF_2 , KCl e KCl:KCN:OCN^- . Está descrito um resumo histórico sobre o estudo dos íons Eu^{+2} desde a década de 60 e ainda uma introdução geral sobre os íons moleculares CN^- e OCN^- em redes de KCl.

No capítulo III é introduzida a teoria necessária para complementar o capítulo II.

No capítulo IV estão descritos as técnicas experimentais utilizadas: absorção ótica e luminescência para transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ à temperaturas ambiente e próxima ao Nitrogênio líquido, absorção e luminescência para transições de zero-fônon e estruturas vibrônicas à 15 K, medidas de tempo de vida da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$, excitação de dois fótons para a transição $4f^7 \rightarrow 4f^7$.

No capítulo V estão apresentados os resultados experimentais e discussões. O capítulo VI conclui este trabalho.

CAPÍTULO II

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÍON Eu^{+2} EM DIFERENTES SISTEMAS CRISTALINOS

2.1. ÍONS TERRAS RARAS

Os íons terras raras pertencem à série dos Lantanídeos e o particular interesse por eles é devido às interessantes propriedades que apresentam.

Eles formam um grupo de elementos quimicamente similares, que possuem em comum a camada 4f parcialmente preenchida, ou seja, apresentam a configuração $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$ (⁰¹). Portanto, apresentam a configuração do gás nobre xenônio com 54 elétrons em comum e o que distingue um do outro é o número de elétrons na camada 4f, com n variando de zero para o Lantânio e 14 para o Itérbio. Eles são fortemente paramagnéticos, em alguns casos ferromagnéticos e antiferromagnéticos à baixas temperaturas. Eles se apresentam principalmente na forma de íons trivalentes, mas também como divalentes (Sm^{+2} , Eu^{+2} , Tm^{+2} , Yb^{+2}) e ainda tetravalentes (Ce^{+4} e Pr^{+4}). Os íons trivalentes possuem linhas estreitas nos espectros de absorção e em alguns casos nos espectros de fluorescência na região visível ou nas regiões espectrais vizinhas. Para os íons trivalentes a configuração $4f^{n-1}5d$, que é a primeira configuração excitada para a qual ocorrem transições óticas permitidas, são geralmente acima de 50000 cm^{-1} , de maneira que a forte absorção por um íon trivalente pode ocorrer somente no ultravioleta distante. Já nos íons divalentes, as transições permitidas à configuração $4f^{n-1}5d$ são muito mais baixas, frequentemente inferior a 30000 cm^{-1} . Isto significa que na maioria dos íons ocorrem uma forte absorção no ultravioleta próximo e no visível e isto pode obliterar completamente as transições muito mais fracas entre níveis da configuração $4f^n$, que podem ser observados por espectroscopia de absorção de dois fótons. O espectro de absorção por um fóton de íons divalentes, na maioria consiste-se de bandas largas, que correspondem ao fato de que orbitais 5d não são completamente isolados e são fortemente afetados pelo campo cristalino, que alargam os níveis de energia.

2.2. ÍONS Eu^{+2}

O Európio é encontrado frequentemente como íon divalente ou trivalente e apresentam a configuração $[\text{Xe}]6s^24f^7$.

Fred e Katcoff ⁽⁰¹⁾ observaram os espectros de absorção e fluorescência do íon Eu^{+2} em SrCl_2 em 1948, que consiste-se de bandas largas com algumas linhas abaixo de 4000 Å na absorção e uma forte fluorescência contínua no azul em 4060 Å e no vermelho em 7000 Å, também acompanhados por algumas linhas estreitas à baixa temperatura. Cujas transições permitidas por aproximação de dipolo elétrico é do estado fundamental $4f^7$ ao estado excitado $4f^65d$.

Na tentativa de interpretar a configuração $4f^65d$ do íon Eu^{+2} e seus espectros de absorção e fluorescência, diversos estudos foram realizados na década de 60 e 70, utilizando o íon Eu^{+2} como impureza em redes cristalinas de CaF_2 e em halogenetos alcalinos.

Os estados eletrônicos $4f^7$ do íon Eu^{+2} acoplam-se muito pouco com a rede cristalina. O acoplamento é fraco devido aos orbitais serem internos aos orbitais totalmente preenchidos 5s e 5p, mantendo-os blindados. De maneira que, os efeitos de acoplamento com a rede são tratados como uma pequena perturbação. Assim, a configuração $4f^7$ é desdobrada pela interação Coulombiana e interação spin-órbita em níveis S, P, D, I, sendo o nível $^8S_{7/2}$ o estado fundamental e os multipletos 6P_J , 6I_J , 6D_J os estados excitados. Estes estados coexistem acoplados à configuração $4f^65d$, conforme ilustra a figura 2.01. De forma que, são distinguidas dois tipos de transições: $4f^7 \rightleftharpoons 4f^65d$ (transição interconfiguracional) e $4f^7 \rightleftharpoons 4f^7$ (transição intraconfiguracional)⁽¹³⁾. Enquanto que transições interconfiguracionais são só permitidas por absorção de um fóton (AUF) e as transições intraconfiguracionais são permitidas por absorção de dois fótons (ADF), isto é, as transições são permitidas devido à paridade das funções de onda. A função de onda $|a\rangle$ que descreve o estado fundamental é ímpar ($l = 3$), assim como $|b\rangle$ é ímpar, já a função de onda $|c\rangle$ que descreve a configuração $4f^65d$ do estado excitado é par ($l = 2$), então a probabilidade de transição $4f^7 \rightleftharpoons 4f^65d$ por AUF é permitida ($W_{a \rightarrow c} \approx |\langle a|\vec{r}|c\rangle|^2 \neq 0$). A probabilidade de transição $4f^7 \rightleftharpoons 4f^7$ por AUF não é permitida ($W_{a \rightarrow b} \approx |\langle a|\vec{r}|b\rangle|^2 = 0$) e por ADF é permitida ($W_{a \rightarrow b} \approx |\langle a|\vec{r}|n\rangle \langle n|\vec{r}|b\rangle|^2 \neq 0$).

FIGURA 2.01: Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon Eu^{+2} :
 transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ por AUF
 transição $4f^7 \rightarrow 4f^7$ por ADF

No tratamento dos níveis da configuração $4f^7$ a interação Coulombiana e a interação spin-órbita prevalece sobre o campo cristalino ao qual o íon Eu^{+2} é submetido, de maneira que nas transições internas à configuração (transições intraconfiguracionais) a forma do íon é razoavelmente preservada e são observados linhas estreitas. Já no tratamento do estado excitado $4f^65d$ a aproximação é de campo cristalino forte atuando somente no orbital $5d$, pois os elétrons do orbital $4f^6$ estão blindados por este orbital. Assim, as transições interconfiguracionais $4f^7 \rightleftharpoons 4f^65d$ são invariavelmente acompanhados pela subsequente relaxação da rede cristalina com a emissão de fônons que alargam a banda, cujo processo induz a um ligeiro deslocamento entre as bandas de absorção e emissão ⁽⁰²⁾.

2.3. ÍONS Eu^{+2} EM CaF_2

2.3.1. ABSORÇÃO DE UM FÓTON

Os espectros de absorção ótica do íon Eu^{+2} em rede de CaF_2 são caracterizados por duas bandas largas na região de ultravioleta, que resultam das transições $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ permitidas por dipolo elétrico. Este alargamento é devido ao forte acoplamento entre os elétrons 5d à rede cristalina (alargamento por fônons). A estrutura do CaF_2 consiste de um arranjo de cubo simples contornado por oito íons F^- , com cada cubo alternadamente ocupado pelo íon Ca^{+2} (⁰²). Os íons Eu^{+2} imersos neste cristal ocupam o sítio do íon Ca^{+2} , ou seja, ocupam um sítio de simetria cúbica O_h (figura 2.02)

FIGURA 2.02: Estrutura cristalina de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$.

Na configuração $4f^65d$, os elétrons $4f^6$ estão fortemente blindados pelo orbital 5d, de maneira que o campo cristalino atua somente no orbital 5d. Assim, o movimento orbital dos elétrons é determinado pela simetria da rede cristalina e não pelas interações eletrostáticas entre os elétrons $4f^6$ e 5d. Além disso, as forças que repelem os elétrons dos íons dos ligantes destroem o acoplamento spin-órbita. Então, na aproximação de campo forte, o campo

cristalino cúbico atuando fortemente no orbital 5d, abre-os em orbitais T_{2g} e E_g , de acordo com a teoria de grupo (figura 2.03)⁽⁰⁴⁾. Assim, os números quânticos L e S são substituídos por números de ocupação orbital T_{2g} e E_g . E T_{2g} é uma representação irredutível do grupo O_h de degenerescência 3 e E_g é uma representação irredutível de degenerescência 2. A separação dos níveis T_{2g} e E_g num campo cristalino cúbico é convencionalmente denominada de $10 Dq$ e seu valor é da ordem de 15000 cm^{-1} ⁽⁰⁴⁾ ⁽⁰⁶⁾. Na nomenclatura de Bethe os níveis T_{2g} e E_g são denominados de Γ_3^+ e Γ_2^+ respectivamente ⁽¹⁶⁾.

FIGURA 2.03: Desdobramento do orbital 5d pelo campo cristalino cúbico.

No espectro de absorção dos íons Eu^{+2} , a banda correspondente a energia mais baixa é devido à transição do estado fundamental $4f^7(^8S_{7/2})$ ao orbital E_g e a banda correspondente a energia mais alta é devido à transição $^8S_{7/2}$ ao orbital T_{2g} (figura 2.04). A banda de baixa energia centrada em aproximadamente 370 nm, tem uma estrutura característica de degrau, enquanto que a banda de energia mais alta não possui estrutura e é muito similar aos picos de absorção em calcogenetos de Európio ⁽⁰⁶⁾.

FIGURA 2.04: Níveis de energia da configuração $4f^6 5d$ e espectro de absorção da transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ do íon Eu^{+2} em CaF_2 ⁽¹⁴⁾.

Para explicar a estrutura observada nas bandas de baixa energia tem sido usados técnicas como ⁽⁰³⁾: o efeito Faraday, o dicroísmo circular e o efeito Zeeman na linha de ressonância do íon Eu^{+2} em cristais do tipo fluorita, usando vários esquema de acoplamento, que variam desde a aproximação por interação spin-órbita puramente e campo cristalino fraco ao campo cristalino forte e interação Coulombiana fraca. Shen (1964) assumia que a regra de Hund é aplicável para níveis excitados opticamente ativos da configuração $4f^6 5d$, ou seja, 8P_J com J variando de $5/2$ a $9/2$. Isto implica que o campo cristalino não produz efeito sobre os níveis, devido ao caráter P do estado orbital. Contudo, isto é válido somente quando o campo cristalino cúbico for muito menor que a energia de separação dos diferentes termos L, devido à interações Coulombianas e de troca entre os elétrons $4f^6$ e $5d$. Isto é questionável pois o desdobramento do campo cristalino do orbital $5d$ ($10 Dq$) é maior que 10000 cm^{-1} , ou

seja maior que 1 eV, enquanto que a separação dos diferentes termos L no estado octeto é menor que 1000 cm^{-1} (da ordem de décimos de eV). O outro esquema de acoplamento foi proposto por Freiser, Methfessel e Holtzberg (1968), que trata o orbital 5d sob forte campo cristalino cúbico desdobrado em orbitais T_{2g} e E_g e fracamente acoplados aos elétrons do orbital $4f^6$ desdobrados pela interação spin-órbita em estados multipletos 7F_J . Assim, a banda não estruturada é devido à transição do estado fundamental $4f^7(^8S_{7/2})$ ao estado $4f^6(^7F_J)5T_{2g}$, enquanto que a banda estruturada é devido à transição de $4f^7$ a $4f^6(^7F_J)5E_g$. A estrutura da banda de energia mais baixa foi atribuída aos multipletos 7F_J com J variando de 0 a 6, observando sete estruturas nessa banda. Baseados nessas considerações foi desprezado o termo de interação 5d - 4f, particularmente as interações de troca, embora se estimasse um valor da ordem de 1 eV comparável ao acoplamento spin-órbita. Chase (1970) estudando o nível $4f^65d$ do íon Eu^{+2} em CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 , conclui um modelo de campo cristalino forte desdobrando o orbital 5d em orbitais T_{2g} e E_g e de interação entre os elétrons 4f - 5d comparável à interação spin-órbita para os multipletos 7F_J da configuração $4f^6$. Estabelecendo que a configuração $4f^6$ é consideravelmente alterado pelo acoplamento f - d e que toda tentativa de ajuste da estrutura observada na absorção ótica do Eu^{+2} em cristais de fluoretos por multipletos spin-órbita parece casual. Trabalhos de Yanase e Kasuja (1970) e Weakliem (1972) chegaram a mesma conclusão, mostrando quantitativamente que a interação Coulombiana f - d não é desprezível quanto outros autores consideravam. Este último modelo está de acordo com todos os espectros da configuração $4f^{n-1}5d$ observados nos Lantanídeos, dos quais pode-se estimar a ordem das interações ⁽⁰⁶⁾, a saber:

- desdobramento pelo campo cristalino cúbico do orbital 5d $\approx 10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$
- interação Coulombiana e de troca entre os elétrons 4f - 5d $\approx 2000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$
- interação spin-órbita dos elétrons 4f $\approx 2000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$.

Conforme estas considerações, pode-se assumir o esquema dos níveis de energia na aproximação de campo cristalino cúbico forte para os íons Eu^{+2} em CaF_2 , no qual o orbital 5d é desdobrado em orbitais T_{2g} e E_g , que estão acoplados aos elétrons do orbital $4f^6$, desdobrados em multipletos 7F_J pela interação spin-órbita (figura 2.05).

FIGURA 2.05: Níveis de energia da configuração $4f^6 5d$, considerando o campo cristalino cúbico, interação spin-órbita e interação Coulombiana e de troca (04).

2.3.2. ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A espectroscopia de dois fótons de íons terras raras em cristais tem sido investigado crescentemente, devido à sua importância quanto a complementação da espectroscopia de um fóton. No estudo das transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{+2} , são observadas linhas estreitas via absorção de dois fótons ⁽⁰⁷⁾.

Os elétrons $4f^7$ se acoplam muito pouco com a rede cristalina, devido ao fato de estarem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, totalmente preenchidos. Assim, na aproximação de campo fraco, a configuração $4f^7$ são desdobrados pela interação Coulombiana e de spin-órbita em níveis:

$$\begin{aligned} {}^8S_J & \quad J = 7/2 \quad (\text{estado fundamental}) \\ {}^6P_J & \quad J = 7/2, 5/2, 3/2 \\ {}^6D_J & \quad J = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2 \\ {}^6I_J & \quad J = 17/2, 15/2, 13/2, 11/2, 9/2, 7/2. \end{aligned}$$

Considerando a transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$, pode-se verificar via teoria de grupo o desdobramento dos níveis para cada J , devido ao campo cristalino cúbico (O_h):

Assim, para a transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ são observados 3 linhas estreitas, conforme figura 2.06. Embora, segundo a previsão teórica devessem aparecer 9 linhas no espectro de absorção de dois fótons nesta transição, considerando-se as transições do estado fundamental $^8S_{7/2}$ desdobrados em Γ_6^- , Γ_7^- , Γ_8^- pelo campo cristalino cúbico. Este desdobramento é pouco intenso, pois o estado $^8S_{7/2}$ é estado mais interno da configuração $4f^7$ e interage muito pouco com a rede cristalina, então pode ser considerado como um estado degenerado (dentro da resolução dos lasers pulsados) ⁽⁰⁷⁾.

FIGURA 2.06: Espectro de absorção de dois fótons dos íons Eu^{+2} em CaF_2 para a transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ ⁽⁰⁷⁾.

2.4. ÍONS Eu^{+2} EM KCl

2.4.1. ABSORÇÃO DE UM FÓTON

A introdução de um íon divalente em matrizes de halogenetos alcalinos induz a formação de vacâncias cátions, devido à compensação de excesso de carga do íon-impureza. Existem 12 posições possíveis das vacâncias em sítios de vizinhos mais próximos do íon Eu^{+2} (figura 2.07). Através das técnicas de EPR ^(08,09) foi determinado a posição do íon divalente Eu^{+2} e da vacância cátion ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, formando o centro íon divalente - vacância cátion (dipolo I-V). Devido às vacâncias, os íons Eu^{+2} numa rede de halogenetos

FIGURA 2.07: Estrutura cristalina $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$ ⁽⁰⁸⁾.

alcalinos, estão submetidos à uma simetria mais baixa, pertencendo ao grupo de simetria ortorrômbica C_{2v} . Sob estas condições os componentes T_{2g} e E_g da configuração $4f^65d$ deverão sofrer desdobramentos adicionais, ou seja, a separação do orbital $5d$ em cinco níveis nesta nova simetria, conforme prevê a teoria de grupo na simetria ortorrômbica C_{2v} ⁽⁰⁵⁾:

A evidência do desdobramento adicional dos orbitais E_g e T_{2g} causados pelo campo cristalino ortorrômbico C_{2v} , pode ser observada como uma pequena perturbação aos orbitais E_g e T_{2g} . Conforme figura 2.08, observa-se três estruturas na banda de absorção de energia mais baixa à temperatura próxima a 77 K, evidenciando o desdobramento dos orbitais pela nova simetria, embora não se observem as outras duas estruturas. A interação dos elétrons 5d à rede cristalina é mais intensa nessa região, alargando a banda de maneira a não observar-se essas estruturas.

No espectro de absorção ótica (figura 2.08) correspondente à transição do estado fundamental $^8S_{7/2}$ à configuração $4f^65d$, a banda de energia mais alta corresponde à transição $^8S_{7/2} \rightarrow E_g$ e a banda de energia mais baixa corresponde à transição $^8S_{7/2} \rightarrow T_{2g}$, ao contrário do que se observa numa simetria cúbica. Assim, numa rede cristalina de simetria C_{2v} ocorre a inversão dos orbitais T_{2g} e E_g ⁽²⁵⁾ ⁽²⁵⁾. Isto é devido ao número de coordenação dos ligantes que é 8 na rede de CaF_2 (simetria O_h) e 6 na rede de KCl (simetria C_{2v}). Ou seja, no orbital T_{2g} o elétron do íon-impureza sente uma força Coulombiana maior em CaF_2 do que em KCl , devido à sua proximidade do ligante, como pôde ser verificada pela figura 2.09.(a), portanto sendo mais energético. Enquanto que no orbital E_g , o elétron-impureza sente uma força Coulombiana maior em KCl sendo mais energético, figura 2.09 (b).

FIGURA 2.08: Níveis de energia da configuração $4f^6 5d$ e absorção ótica da transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow 4f^6 5d$ dos íons Eu^{2+} em KCl (simetria C_{2v}).

FIGURA 2.09: Densidade de elétrons nos orbitais E_g (a) e T_{2g} (b) com relação aos ligantes Cl^- e F^- nas redes cristalinas de KCl e CaF_2 ⁽²⁰⁾.

2.4.2. ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

Para o estudo da transição intraconfiguracional $4f \rightarrow 4f$ na simetria C_{2v} , cujas transições permitidas por dipolo elétrico são fracas e completamente obliteradas pela presença das intensas bandas de absorção $4f^6 5d$ do íon Eu^{+2} , é utilizada a técnica de absorção de dois fótons. Assim, na transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, os níveis S e P são desdobrados pela simetria ortorrômbica conforme se verifica na figura 2.10. Segundo as previsões teóricas, deveriam aparecer 16 linhas, porém experimentalmente se verificam 4 linhas (figura 2.11) ⁽¹⁰⁷⁾, isto é devido ao fato do estado fundamental $^8S_{7/2}$ ser o estado mais interno da configuração $4f^7$ e interage bem menos com a rede cristalina, assim o desdobramento do estado fundamental pelo campo cristalino é muito pequeno, menor que a resolução do laser e pode-se assumir o estado fundamental como sendo degenerado.

FIGURA 2.10: Níveis de energia da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ para o íon Eu^{+2} em KCl.

FIGURA 2.11: Nível de energia da transição $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{7/2}$ e espectro de absorção de dois fótons⁽⁰⁷⁾.

2.4.3. FLUORESCÊNCIA DO ÍON Eu^{+2}

Os íons Eu^{+2} em redes de KCl apresentam uma banda larga de emissão em 420 nm, devido à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Estas transições interconfiguracionais permitidas por dipolo elétrico são acompanhadas invariavelmente pela subsequente relaxação da rede com emissão de diversos fônons. Devido a este processo é observado um deslocamento entre as bandas de absorção e emissão (deslocamento Stokes), que é o resultado da intensa interação entre os elétrons e a rede cristalina.

Para o entendimento do deslocamento Stokes e a forma de linha das transição, considera-se o modelo da coordenada configuracional⁽⁰²⁾, na qual leva-se em conta um único modo representativo da rede cristalina, o modo longitudinal em que a rede vibra com o íon-impureza. Essas vibrações podem ser descritas pelo modelo de oscilador harmônico. Assim, a variável que descreve o modo longitudinal é a distância entre o íon-impureza e o

meio mais próximo, especificada pela coordenada configuracional Q (figura 2.12). O estado rede cristalina-íon é descrito por $|\psi, \chi_n\rangle$, onde ψ é o estado eletrônico do íon e χ_n é o estado vibracional da rede cristalina e n é a ocupação dos modos vibracionais no estado fundamental g . Quando o íon-impureza absorve um fóton, o elétron transiciona de a até b e se no estado fundamental, o sistema vibra com uma certa frequência local ω_g , tem-se as funções próprias do oscilador harmônico com energia $E_g = \hbar\omega_g (n + 1/2)$, onde os modos vibracionais são representados por números quânticos $n = 0, 1, 2, \dots$. No estado excitado e a frequência de vibração do elétron é ω_e e a energia é $E_e = \hbar\omega_e (m + 1/2)$, $m = 0, 1, 2, \dots$. Imediatamente a rede cristalina relaxa ao redor do estado excitado χ_m' e emite um número de fônons correspondentes m e atinge o estado excitado $m = 0$ em c , de onde ocorre a emissão radiativa do íon opticamente ativo, ligeiramente deslocada da banda de absorção. Assim, a forma da banda de absorção e emissão é devido ao número de fônons envolvidos durante o processo de transição do estado a até c . Para um particular valor de $m = n = 0$, à baixas temperaturas, a transição radiativa ocorre sem emissão de fônons, é a chamada linha de zero-fônon.

FIGURA 2.12: Diagrama da Coordenada Configuracional para transições óticas entre o estado fundamental g e o estado excitado e ⁽⁰²⁾.

A figura 2.13 ilustra o processo de relaxação da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Na qual se verifica que a fluorescência em 420 nm ocorre do nível T_{2g} . Quando o nível E_g é excitado, ocorre a relaxação não radiativa ao nível T_{2g} , do qual fluoresce (confirmada pela espectroscopia fotoacústica ⁽¹⁰⁾).

FIGURA 2.13: Diagrama do processo de relaxação do estado excitado do íon Eu^{+2} em KCl e espectro de fluorescência da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ ⁽¹⁰⁾.

Para o processo de relaxação do estado excitado do íon Eu^{+2} na transição intraconfiguracional $4f^7 \rightarrow 4f^7$ por absorção de dois fótons, observa-se a mesma fluorescência em 420 nm, de maneira que considera-se o esquema dos estados $4f^7$ (desdobrados pela interação spin-órbita) acoplados à banda $4f^65d$ (desdobrados pelo campo cristalino). Ou seja, os níveis $4f^7$ excitados acoplam-se à banda $4f^65d$, do qual fluoresce, como é ilustrado pelo diagrama da figura 2.14 ^{(02) (07) (22)}.

FIGURA 2.14: Diagrama de acoplamento dos estados excitados $4f^7$ à banda $4f^6 5d$.

2.4.4. LINHAS DE ZERO-FÔNONS E BANDA VIBRÔNICAS DO ÍON Eu^{+2}

Os espectros de absorção e emissão de íons Eu^{+2} em halogenetos alcalinos consistem-se de bandas largas que se originam da transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$. Muitos dessas bandas largas são acompanhadas de uma série de estrutura vibrônica estreita quando medidas à temperaturas próximas de Hélio líquido. A frequência vibracional obtidas do intervalo entre as linhas sucessivas da série vibrônica sobrepõe a região de frequência dos fônons da rede. Isto indica que os níveis eletrônicos destes íons estão acoplados à região muito estreitas da banda de frequências da rede cristalina perturbada pelos íons. Nessa região, as impurezas perturbam os fônons da rede cristalina de tal forma que a condição de ressonância é satisfeita, e a interação elétron-fônon é confinada dentro dessa região perturbada da rede. Portanto, as linhas vibrônicas estreitas originam-se devido à modos de ressonância ou pseudolocalizadas e a estrutura característica da densidade de fônons dos estados desaparece. Estas linhas vibrônicas aparecem frequentemente na região espectral onde o cristal hospedeiro não tem ou

tem baixa densidade de fônons, tais como a parte de baixa frequência do ramo transversal acústico (TA), a parte da alta frequência do ramo longitudinal ótico (LO) ou na região do "gap". Assim, as transições óticas do íon-impureza são frequentemente acompanhados por bandas laterais ("sidebands") que revelam a estrutura vibracional do sistema (rede cristalina + impureza), ou seja fônons perturbados, estados ressonantes e modos localizados. De maneira que, às baixas temperaturas, a banda de absorção apresenta transição eletrônica pura (linha de zero-fônon) à energia mais baixas e a banda de emissão à energias mais altas, como mostra a figura 2.15. Onde w_{ab} é a frequência vibracional do tipo pseudolocalizado ou ressonante que indica o intervalo entre as linhas maiores na absorção e w_{em} na emissão. O intervalo entre as linhas menores são indicados pelas frequência pseudolocalizados w_{ab}' e w_{em}' .

FIGURA 2.15: Estrutura vibrônica da banda de absorção e emissão de KCl:Eu⁺² à 10 K ⁽¹¹⁾.

O íon-impureza Eu⁺² em uma rede de KCl está submetido ao grupo de simetria C_{2v} . Este grupo de simetria possui somente representações unidimensionais, isto quer dizer que, somente estados eletrônicos não degenerados ou estados vibracionais podem ser associados à esta impureza. Assim, os modos vibracionais (fônons) que se acoplam a estados eletrônicos não degenerados devem ter simetria A_1 , que é a representação irreduzível totalmente

simétrica no grupo de simetria C_{2v} . Porém, observa-se que as freqüência vibracionais associados com transições absorvitivas e emissivas não são as mesmas, ou seja, o intervalo de linha vibracional observada na parte de baixa energia da banda de absorção é fortemente aumentada sobre o intervalo correspondente à banda de emissão. Para descrever este comportamento, considera-se a dinâmica dos estados eletrônicos aproximadamente degenerados acoplados e misturados pelas vibrações da rede cristalina. Os estados eletrônicos aproximadamente degenerados podem não somente acoplar aos modos A_1 , mas também ao modo B_1 , que são proibidos por simetria no caso de degenerescência exata. Assim, as freqüências pseudolocalizadas menores (w_{ab}') correspondem ao modo vibracional de simetria A_1 e os maiores (w_{ab}) ao modo de simetria B_1 ⁽¹¹⁾. O diagrama de níveis de energia do íon Eu^{+2} em KCl ilustrando a transição de zero-fônon e as transições vibracionais é indicada na figura 2.16.

FIGURA 2.16: Níveis de energia das transições de zero-fônon e vibracionais⁽¹¹⁾.

No trabalho de Nasu e outros ⁽¹²⁾ foram realizadas medidas da estrutura vibrônica da banda de emissão para KCl:Eu⁺² à 4,2 K, na qual observaram a linha de zero-fônon e a série de estruturas vibracionais que se repetem num certo período e que se tornam menos distintas para energias mais baixas. Esse período é considerado igual a $\hbar\omega_1$, do intervalo da linha de zero-fônon até a 5ª linha da estrutura vibrônica e ω_1 é a frequência pseudolocalizada. Na figura 2.17, observa-se as cinco linhas do espectro de fônons, onde a quinta linha corresponde à frequência pseudolocalizada maior ω_1 e ω_2 é a frequência pseudolocalizada menor e dentre as frequências pseudolocalizadas foram distinguidas as linhas de fônons TA, LA, e LO da rede cristalina, respectivamente. Essas linhas não poderiam ser considerados como parte da estrutura vibrônica devido a não periodicidade em energia que estas se apresentam.

FIGURA 2.17: Banda de emissão de íons Eu⁺² em KCl à 4,2 K (linhas sólidas). As linhas tracejadas indicam as bandas laterais calculados por Nasu et al ⁽¹²⁾.

2.5. ÍONS Eu^{+2} E ÍONS MOLECULARES CN^- E OCN^- EM KCl

2.5.1. ÍONS MOLECULARES OCN^- E CN^- EM KCl

Os íons moleculares OCN^- estão normalmente presentes em cristais de cianetos e podem ser utilizados para o estudo dos mesmos, tal como o estudo das transições de fase de KCN⁽²⁷⁾. O espectro infravermelho do íon molecular OCN^- fornece uma rica série de linhas estreitas. Sendo que várias destas linhas são harmônicos dos modos fundamentais ou combinações dos mesmos, enquanto que o íon molecular CN^- tem uma banda larga centrada em 2070 cm^{-1} , como pode se ver pelo espectro de absorção de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{OCN}^-$ na figura 2.22.

Para descrever o movimento de uma molécula linear com N átomos, são necessários 3N coordenadas, sendo 3 coordenadas para o movimento de translação e 2 para o movimento rotacional, portanto os modos normais de vibração de uma molécula linear é $3N-5$. Assim a molécula de OCN^- apresenta 4 modos normais de vibração e a molécula de CN^- um modo vibracional, ilustrados no esquema a seguir:

MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO CN^- :

MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO OCN^- :

Sendo o modo de flexão ν_f duplamente degenerado, pelo fato do íon molecular OCN^- poder vibrar em dois planos ortogonais equivalentes.

FIGURA 2.18: Espectro de absorção de íon molecular OCN⁻ e CN⁻ em KCl:KCN.

A dupla degenerescência do modo de flexão ν_f do íon molecular OCN^- na rede de KCl:KCN não é levantada devido à simetria cúbica da rede. O modo de vibração longitudinal simétrico $\nu_s = 1211 \text{ cm}^{-1}$ é próximo ao segundo harmônico do modo flexão $2\nu_f = 1298 \text{ cm}^{-1}$ e desde que os modos possuem a mesma simetria podem combinar-se em condição de ressonância, que é o caso da ressonância de Fermi⁽²⁷⁾.

O modo de vibração longitudinal antissimétrico ν_a apresenta intensidade de absorção muito maior do que o modo ν_s (como pode ser observado na figura 2.22), devido aos momentos de dipolo das ligações C—N e C—O serem aproximadamente iguais e de sentidos opostos. O momento dipolar total do íon molecular OCN^- é muito menor que o momento dipolar das ligações C—N e C—O , assim os comprimentos das ligações C—N e C—O no íon molecular OCN^- como impurezas em cristais iônicos são $1,17 \text{ \AA}$ e $1,23 \text{ \AA}$ respectivamente e o comprimento da ligação C—N no íon molecular CN^- é $1,18 \text{ \AA}$ ⁽²⁷⁾, ou seja, há uma semelhança entre as ligações C—N nos íons moleculares OCN^- e CN^- . Sendo que o momento de dipolo do íon molecular OCN^- é menor que do CN^- .

À temperatura próximo de Nitrogênio líquido observa-se a quebra de degenerescência do modo de flexão ν_f devido à transição de fase de KCN , que passa da fase cúbica para ortorrômbica. À temperatura próxima de Hélio líquido ocorre outra transição, a fase de baixas temperaturas, ocorrendo nova quebra de degenerescência do modo flexão ν_f , ou seja:

A ressonância de Fermi não é sensível à transição de fase cúbica – ortorrômbica, continuando com a mesma energia. Porém a condição de ressonância é de fato entre ν_s e $\nu_{fa} + \nu_{fb}$ na fase ortorrômbica, pois $2\nu_f \approx \nu_{fa} + \nu_{fb}$ ⁽²⁷⁾. Na fase de baixas temperaturas ocorre quebra de

degenerescência:

O fon molecular OCN^- alinha-se na direção $\langle 110 \rangle$ na fase ortorrômica do KCN ou dos cristais mistos de KCl:KCN e assim o desdobramento dos modos de flexão e a ressonância de Fermi (na transição de baixas temperaturas) é causada pelos dois sentidos que o OCN^- pode ocupar na direção $\langle 110 \rangle$, sendo o momento de dipolo do OCN^- muito menor que do CN^- e o momento elástico do OCN^- muito maior que do CN^- . Já o modo de vibração ν_a do OCN^- , de maior momento de dipolo de transição, interagindo mais fortemente com o campo elétrico não se desdobra nas transições de fase do CN^- . Essa não interação com o campo elétrico reflete a alta harmonicidade do modo de vibração do OCN^- .

2.5.2. ÍONS Eu^{+2} EM REDE DE KCl:KCN: OCN^-

Considerando-se a introdução de íons moleculares CN^- e OCN^- em redes de KCl: Eu^{+2} , observam-se bandas de emissão adicionais não detectadas em amostras de KCl: Eu^{+2} . Isto significa que em cristais de KCl:KCN: OCN^- : Eu^{+2} podem ser encontrados íons Eu^{+2} em sítios isolados, ou seja, somente íon Eu^{+2} e vacância cátion na direção $\langle 110 \rangle$ (simetria C_{2v}) responsáveis por uma banda de emissão centrada em 420 nm, deslocada da banda de absorção (350 nm) devido à interação íon Eu^{+2} – rede cristalina (deslocamento Stokes). Além destes, podem ser encontrados íons Eu^{+2} em sítios acoplados a um íon molecular CN^- e um íon molecular OCN^- ^{(20) (21)} responsáveis por uma banda de emissão adicional, que deverá estar deslocada da banda de emissão de 420 nm, devido à interação íon

Eu^{+2} acoplado aos íons moleculares CN^- e OCN^- — rede cristalina. Por simplicidade considera-se o íon Eu^{+2} em um sítio acoplado a somente um íon molecular CN^- e um íon molecular OCN^- , portanto está submetido à simetria C_s (figura 2.19). Ou ainda, íons Eu^{+2} em sítios acoplados à somente um íon molecular OCN^- responsáveis por uma banda de emissão adicional, deslocada da banda de absorção em 420 nm, devido à interação íon Eu^{+2} acoplado ao íon molecular OCN^- — rede cristalina. Os íons Eu^{+2} neste tipo de sítio também está submetido à simetria C_s (figura 2.20).

FIGURA 2.19: Estrutura cristalina de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- numa simetria C_s .

FIGURA 2.20: Estrutura cristalina de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- numa simetria C_s .

Os espectros de absorção da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ de íons Eu^{+2} em redes de KCl:KCN:OCN^- , apresentam as mesmas três estruturas na banda de energia mais alta e uma dupla estrutura na banda de energia mais baixa, tal como em redes de KCl , pois o estado fundamental comporta-se como degenerado. A figura 2.25 ilustra o diagrama de energia da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ nos dois grupos de simetria.

FIGURA 2.21: Diagrama de níveis de energia da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ para as simetrias C_{2v} e C_s .

A emissão vibracional do CN^- em $4,8 \mu\text{m}$ é devido a excitação do modo de vibração longitudinal. Portanto, essa emissão deverá ocorrer quando íons CN^- são excitados por acoplamento aos íons Eu^{+2} , que são diretamente excitados na região de 350 nm . Este acoplamento deve ser eficaz aos íons Eu^{+2} em sítios, cujos primeiros vizinhos sejam os íons CN^- , em quaisquer uma das direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, tendo a vacância cátion na direção $\langle 110 \rangle$.

A natureza do acoplamento ou transferência de energia entre os íons opticamente excitados Eu^{+2} e íons moleculares CN^- devem ocorrer à alguns dos processos de excitação ótica que podem ser descritos como ⁽²⁸⁾:

1. Variação na função de onda eletrônica do íon Eu^{+2} na transição ótica ou durante o processo de relaxação pode causar uma variação no momento de dipolo do íon CN^- por polarização elétrica. Isto produzirá uma variação nas orientações de equilíbrio de C e N na molécula que excitará o modo de estiramento.

2. Após as transições óticas, os íons moleculares CN^- sofrerão juntamente com os outros íons vizinhos Eu^{+2} e OCN^- , vibrações de centro de massa em larga amplitude durante o processo de relaxação. Este movimento mecânico pode acoplar a energia ao modo interno molecular.

3. A energia de excitação eletrônica dos íons Eu^{+2} armazenada no estado de relaxação poderia por processo de transferência de energia excitar o modo de estiramento do CN^- .

CAPÍTULO III

TEORIA

3.1. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

3.1.1. ABSORÇÃO DE UM FÓTON

A interação de elétrons com o campo eletromagnético de radiação pode ser analisado utilizando-se a teoria de perturbação. A Hamiltoniana que descreve a interação de um elétron num potencial estático $V(r)$ com um campo de radiação descrito pelo vetor potencial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ dado por ⁽¹⁷⁾:

$$H = \frac{[\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t)]^2}{2m} + V(r) \quad (3.01)$$

Desenvolvendo a equação (3.01) e admitindo que o vetor potencial da radiação é pouco intenso, pode-se escrever a Hamiltoniana do elétron da seguinte forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p} + V(r) \quad (3.02)$$

Essa equação é obtida pela especificação do gauge de Coulomb $\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$, de maneira que $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ e tratando-se de transição com absorção e emissão de um fóton, o termo quadrático do vetor potencial pode ser desprezado. Assim, sabendo-se que a Hamiltoniana do elétron livre é:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (3.03)$$

então a Hamiltoniana de perturbação devido ao campo de radiação eletromagnética, que é dependente do tempo, H' é dado por:

$$H' = \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p} \quad (3.04)$$

Escrevendo-se o vetor potencial do campo eletromagnético da radiação na forma ⁽¹⁷⁾:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.05)$$

onde o termo $\vec{A}_0^*$ descreve a criação de um fóton (emissão) e o termo $\vec{A}_0$ descreve a aniquilação de um fóton (absorção), pode-se relacionar o vetor potencial com a energia transportada pelo campo eletromagnético. Sendo a densidade de energia do campo eletromagnético dado por:

$$dW = \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2) \quad (3.06)$$

utiliza-se as equações do eletromagnetismo que relacionam:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (3.07)$$

e substituindo (3.05) em (3.07) e calculando-se a média temporal de E^2 e B^2 , a expressão para a energia associada ao campo eletromagnético (3.06) torna-se:

$$dW = \frac{1}{2\pi} \frac{w^2}{c^2} \vec{A}_0 \cdot \vec{A}_0^* \quad (3.08)$$

sabendo-se que $(\vec{k} \times \vec{A}_0) \cdot (\vec{k} \times \vec{A}_0) = k^2 \vec{A}_0 \cdot \vec{A}_0^*$, $\vec{k} \cdot \vec{A}_0 = 0$ desde que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$ e $k^2 = w^2/c^2$. Assim admitindo-se que o sistema esteja encerrado dentro de uma caixa de volume V , a energia total do campo eletromagnético é dado por:

$$W = \int d^3r \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2) = \frac{1}{2\pi} \frac{w^2}{c^2} V |\vec{A}_0|^2 \quad (3.09)$$

A energia de um fóton é $\hbar w$, logo a energia transportada por N fótons é:

$$N\hbar w = \frac{1}{2\pi} \frac{w^2}{c^2} V |\vec{A}_0|^2 \quad (3.10)$$

de maneira que:

$$\vec{A}_0 = \left[\frac{2\pi c^2 N\hbar}{wV} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

Portanto, obtém-se:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left[\frac{2\pi c^2 N\hbar}{wV} \right]^{1/2} \left[e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} \vec{\epsilon} \right] + C.C. \quad (3.12)$$

onde $\vec{\epsilon}$ é a direção da polarização do campo elétrico, ou seja, $\vec{A}_0 = A_0 \vec{\epsilon}$ e $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon} = 0$. Pela modificação da Eletrônica Quântica ⁽¹⁷⁾, a absorção de um quantum de luz por uma partícula carregada de um estado inicial que possui N fótons de frequência w é dada por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left[\frac{2\pi c^2 N\hbar}{wV} \right]^{1/2} \left[e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} \vec{\epsilon} \right] \quad (3.13)$$

e a emissão de um quantum de luz por uma partícula carregada para um estado final, que possui $N+1$ fótons com frequência w é dada por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left[\frac{2\pi c^2 (N+1)\hbar}{wV} \right]^{1/2} \left[e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} \vec{\epsilon} \right] \quad (3.14)$$

Logo, para a emissão de um único fóton de frequência w de um estado inicial com N fótons, têm-se de acordo com (3.04):

$$H' = \frac{e}{mc} \left[\frac{2\pi c^2 \hbar (N+1)}{wV} \right]^{1/2} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} \quad (3.15)$$

Como o campo da radiação eletromagnético oscila a função de onda do sistema perturbado é dado por ⁽¹⁷⁾:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m C_m(t) e^{-iE_m^0 t/\hbar} |\phi_m\rangle$$

$$C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(E_m^0 - E_k^0)t'/\hbar} \langle \phi_m | H' | \phi_k \rangle$$

De modo que, a probabilidade do estado $|\psi(t)\rangle$ ser um autoestado de H_0 com energia E_m^0 num instante posterior t , é:

$$P_m(t) = |\langle \phi_m | \psi(t) | \phi_k \rangle|^2 = |C_m(t)|^2 \quad (3.16)$$

Assim, substituindo-se (3.15) em (3.16) obtém-se a probabilidade de transição de um estado inicial k para um estado final m :

$$P_{k \rightarrow m}(t) = \frac{2\pi e^2 (N+1)}{m^2 \hbar \omega V} |\langle \phi_m | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle|^2 \cdot \left| \int_0^t dt' e^{i(E_m^0 - E_k^0 + \hbar \omega)t'} \right|^2 \quad (3.17)$$

Utilizando a definição de delta de Dirac:

$$P_{k \rightarrow m}(t) = \frac{2\pi e^2 (N+1)}{m^2 \hbar \omega V} |\langle \phi_m | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle|^2 \cdot 2\pi \hbar \delta(E_m^0 - E_k^0 + \hbar \omega) \quad (3.18)$$

A probabilidade $P_{k \rightarrow m}(t)$ é na realidade, a probabilidade de transição por unidade de tempo, que o átomo efetua na transição do estado $|\phi_k\rangle$ para o estado $|\phi_m\rangle$, acompanhado pela emissão de um fóton de energia $\hbar \omega$. Analogamente a probabilidade de absorção de um fóton de frequência ω de um estado inicial com N fótons é dado por:

$$P_{m \rightarrow k}(t) = \frac{2\pi e^2 N}{m^2 \hbar \omega V} |\langle \phi_k | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_m \rangle|^2 2\pi \hbar \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar \omega) \quad (3.19)$$

A probabilidade $P_{m \rightarrow k}(t)$ é a probabilidade de transição por unidade de tempo, que o átomo efetua na transição do estado $|\phi_m\rangle$ para o estado $|\phi_k\rangle$, acompanhado pela absorção de um fóton de energia $\hbar \omega$.

Na condição de que o comprimento de onda da radiação incidente é maior que as dimensões atômicas, pode-se fazer a aproximação de dipolo elétrico, ou seja, $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \simeq 1$. Então, as equações (3.18) e (3.19) podem ser escritas utilizando a aproximação de dipolo elétrico:

$$\langle \phi_m | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle \simeq \langle \phi_m | \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle \quad (3.20)$$

que pode ainda ser escrito como:

$$\langle \phi_m | \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle = m \langle \phi_m | \vec{e} \cdot d\vec{r}/dt | \phi_k \rangle \quad (3.21)$$

Sabendo-se que ⁽¹⁷⁾:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{r}] \rangle \quad (3.22)$$

Logo, substituindo (3.22) em (3.21) obtém-se:

$$\langle \phi_m | \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle = im\omega \langle \phi_m | \vec{r} | \phi_k \rangle \quad (3.23)$$

Então, a probabilidade de transição do estado inicial $|k\rangle$ ao estado final $|m\rangle$ com emissão de um fóton é:

$$P_{k \rightarrow m}(t) = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{V} N+1 |\langle \phi_m | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_k \rangle|^2 \delta(E_m^0 - E_k^0 + \hbar\omega) \quad (3.24)$$

e a probabilidade de transição do estado inicial $|m\rangle$ ao estado final $|k\rangle$ com absorção de um fóton é:

$$P_{m \rightarrow k}(t) = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{V} N |\langle \phi_k | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_m \rangle|^2 \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar\omega) \quad (3.25)$$

Os estados inicial $|\phi_m\rangle$ e final $|\phi_k\rangle$ podem ser representados pelos números quânticos J . As transições entre estes estados eletrônicos podem ocorrer se a diferença entre os números quânticos J obedecer a relação $\Delta J = 0, \pm 1$, sendo a transição $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida. O operador probabilidade de transição foi calculada para o processo de um fóton em uma simetria esférica. Como o interesse é estudar um defeito submetido a um campo cristalino, é necessário reescrever tal operador e seus estados nas representações do grupo de simetria adequado.

REDUTIBILIDADE DE UMA REPRESENTAÇÃO

As regras de seleção podem ser recalculadas utilizando-se a teoria de grupo, a partir do operador dipolo elétrico da transição de um fóton $T = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$. Sendo Γ_m e Γ_k as representações irredutíveis dos autoestados $|m\rangle$ e $|k\rangle$ respectivamente e Γ_T a representação irredutível do operador T , da teoria de grupo sabe-se, que somente se o produto das representações $\Gamma_k \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_m$ conter a representação identidade, então o elemento de matriz $\langle k|T|m\rangle$ é não nulo e a transição do estado $|m\rangle$ ao estado $|k\rangle$ é permitida.

Definindo o vetor de polarização no sistema cartesiano $\vec{\epsilon} = l\vec{x} + m\vec{y} + n\vec{z}$, o operador de transição T pode ser reduzida nas representações irredutíveis do grupo O_h e C_{2v} , que são as simetrias as quais estão submetidos os íons estudados neste trabalho. Portanto, utilizando a Tabela 87 ⁽¹⁸⁾ o operador de transição T pode ser reduzida nas representações irredutíveis do grupo O_h como:

$$T = (1 + m + n) \Gamma_4^- \quad (3.26)$$

Portanto, a probabilidade de transição da absorção de um fóton é dado por:

$$P_{O_h} \approx |\langle k | \Gamma_4^- | m \rangle|^2 \quad (3.27)$$

Para se obter as representações irredutíveis do operador T no grupo C_{2v} , pode ser utilizado o método de correlação que possibilita decompor as representações de um grupo mais simétrico nas representações de um grupo menos simétrico. Utilizando para isso a Tabela 88 ⁽¹⁸⁾, da qual obtém-se:

$$\begin{array}{ll}
 \Gamma_1^+ = A_1 & \Gamma_1^- = B_1 \\
 \Gamma_2^+ = A_2 & \Gamma_2^- = B_2 \\
 \Gamma_3^+ = A_1 + A_2 & \Gamma_3^- = B_1 + B_2 \\
 \Gamma_4^+ = A_2 + B_1 + B_2 & \Gamma_4^- = A_1 + A_2 + B_2 \\
 \Gamma_5^+ = A_1 + B_1 + B_2 & \Gamma_5^- = A_1 + A_2 + B_1 \\
 \Gamma_6^+ = E & \Gamma_6^- = E \\
 \Gamma_7^+ = E & \Gamma_7^- = E \\
 \Gamma_8^+ = E + E & \Gamma_8^- = E + E
 \end{array} \quad (3.28)$$

Logo, o operador T pode ser escrito como:

$$T = (1 + m + n) [A_1 + A_2 + B_2] \quad (3.29)$$

portanto, a probabilidade de transição é:

$$P_{C_{2v}} \approx |\langle k | A_1 + A_2 + B_2 | m \rangle|^2 \quad (3.30)$$

Para as transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ dos íons Eu^{+2} nas simetrias O_h e C_{2v} , o estado $|m\rangle$ é representado pelo orbital $4f^7$ ($l = 3$) e o estado $|k\rangle$ é representado pelo orbital $4f^6 5d$ ($l = 2$), então as representações destes estados se reduzem na simetria O_h pela Tabela 85 ⁽¹⁸⁾ como:

$$\Gamma_m = \Gamma_2^- + \Gamma_4^- + \Gamma_5^- \quad \text{e} \quad \Gamma_k = \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+ \quad (3.31)$$

e na simetria C_{2v} pela Tabela 22 ⁽¹⁸⁾ como:

$$\Gamma_m = A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2 \quad \text{e} \quad \Gamma_k = 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad (3.32)$$

Consultando as Tabelas 82 e 18 ⁽¹⁸⁾ do produto das representações $\Gamma_k \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_m$ dos grupos simétricos O_h e C_{2v} respectivamente, pode-se observar todos os termos do elemento de matriz $\langle k | T | m \rangle$ não nulos representados na Tabela 3.01.

TABELA 3.01

O_h	$ k\rangle \quad m\rangle$	Γ_2^-	Γ_4^-	Γ_5^-	
	Γ_2^-	\ Γ_4^- Γ_4^-			
	Γ_5^-	Γ_4^-	Γ_4^-	Γ_4^-	
C_{2v}	$ k\rangle \quad m\rangle$	A_1	$2A_2$	$2B_1$	$2B_2$
	$2A_1$	A_1	A_2	\	B_2
	A_2	A_2	A_1	B_2	\
	B_1	\	B_2	A_1	A_2
	B_2	B_2	\	A_2	A_1

Teoricamente deveriam aparecer 5 linhas na transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ dos íons Eu^{+2} na simetria O_h e 27 linhas na simetria C_{2v} , de acordo com a Tabela 3.01, como pode-se verificar na figura 3.01. Porém no estado fundamental os elétrons $4f$ sentem muito pouco a rede cristalina, sendo ainda blindados pelos orbitais completos $5s$ e $5p$. O desdobramento devido ao campo cristalino é muito pequeno e o estado fundamental pode ser considerado degenerado. Observando-se, portanto duas bandas na simetria O_h e duas bandas estruturadas na simetria C_{2v} .

FIGURA 3.01: Transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ permitidas por dipolo elétrico de íons Eu^{+2} em simetrias O_h e C_{2v} .

3.1.2. ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

Para o cálculo da probabilidade de transição via processo de dois fótons precisa-se considerar os termos em $\vec{A}^2$ da equação (3.01). Desenvolvendo-a obtém-se:

$$H = -\frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (3.33)$$

De modo que, a Hamiltoniana de interação é:

$$H' = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (3.34)$$

e a Hamiltoniana de um elétron ligado a um potencial estático $V(r)$ é:

$$H_0 = -\frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (3.35)$$

O vetor potencial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ do campo eletromagnético da radiação eletromagnética é descrito por uma superposição das componentes de Fourier, cada uma com vetores de onda $\vec{k}$, ⁽¹⁷⁾ ou seja:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} \left[A_{\vec{k}}^0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + A_{\vec{k}}^0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} \right] \quad (3.36)$$

onde $A_{\vec{k}}^0$ e $A_{\vec{k}}^{0*}$ são os operadores de aniquilação e criação respectivamente, com vetor de onda $\vec{k}$ e vetor polarização $\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$. Substituindo a equação (3.36) em (3.34) e considerando apenas os termos de $\vec{p} \cdot \vec{A}$, que envolvem a absorção de um fóton de frequência ω_k e outro com frequência ω_q e o termo de segunda ordem $\vec{A}^2$, que envolve a absorção de dois fótons ω_k e ω_q , a Hamiltoniana de interação H' é descrita por:

$$H' = \frac{e}{mc} \left[\sum_{\vec{k}} \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}} A_{\vec{k}}^0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + \sum_{\vec{q}} \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{q}} A_{\vec{q}}^0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t)} \right] + \\ + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{q}} A_{\vec{k}}^0 A_{\vec{q}}^0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{q}} e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} e^{-i(\omega_k + \omega_q)t} \quad (3.37)$$

Pela teoria de perturbação dependente do tempo a função de onda do sistema perturbado H' , com base nos autoestados $|n\rangle$ não perturbados da Hamiltoniana H_0 , pode ser escrito como ⁽¹⁷⁾:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_{na}(t) e^{-iE_n(t)/\hbar} |n\rangle$$

$$A_{na}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_0} dt' e^{i(E_n - E_a)t'/\hbar} \langle n|H'|a\rangle$$

No processo interativo de dois fótons considerar-se-á a amplitude de probabilidade $A_{ba}(t)$ na transição entre os níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$:

$$\begin{aligned} A_{ba}(t) = & \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_0} dt' e^{i(E_n - E_a)t'/\hbar} \langle n|H'|a\rangle + \\ & + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_0} dt' e^{i(E_b - E_n)t'/\hbar} \langle b|H'|n\rangle + \\ & + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_0} dt' e^{i(E_b - E_a)t'/\hbar} \langle b|H'|a\rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

Substituindo (3.37) em (3.38) e fazendo a aproximação de dipolo elétrico ⁽³⁷⁾, obtém-se para a amplitude de transição:

$$\begin{aligned} M_{ba} = & \frac{e^2}{c^2} w_k w_q A_k^0 A_q^0 \sum_n \left[\frac{\langle b|\vec{e}_k \cdot \vec{x}|n\rangle \langle n|\vec{e}_q \cdot \vec{x}|a\rangle}{E_n - E_a - \hbar w_k} + \right. \\ & \left. + \frac{\langle b|\vec{e}_q \cdot \vec{x}|n\rangle \langle n|\vec{e}_k \cdot \vec{x}|a\rangle}{E_n - E_a - \hbar w_q} \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

A probabilidade de absorção de dois fótons na transição entre os níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$ é dada por:

$$\begin{aligned} W_{a \rightarrow b} &= \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar w_k - \hbar w_q) \\ M_{ba} &= \frac{i}{2\pi} A_{ba}(t) \end{aligned}$$

portanto:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi e^4}{\hbar c^4} w_k^2 w_q^2 A_k^0{}^2 A_q^0{}^2 \sum_n \left[\frac{\langle b | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar w_k} + \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar w_q} \right]^2 \quad (3.40)$$

Pode-se ainda definir o operador transição de dois fótons T como:

$$T = \sum_n \left[\frac{\vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x}}{E_n - E_a - \hbar w_k} + \frac{\vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x}}{E_n - E_a - \hbar w_q} \right] \quad (3.41)$$

Logo:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi e^4}{\hbar c^4} w_k^2 w_q^2 A_k^0{}^2 A_q^0{}^2 |\langle b | T | a \rangle|^2 \quad (3.42)$$

As transições entre os estados eletrônicos $|a\rangle$ e $|b\rangle$ via processo de absorção de dois fótons ocorrem se a diferença dos números quânticos J, que representam estes estados obedecerem a relação $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$.

O operador probabilidade de transição para o processo de absorção de dois fótons foi calculado para uma simetria esférica. Como o interesse é estudar um defeito submetido a um campo cristalino, é necessário reescrever tal operador e seus estados nas representações do grupo de simetria adequado.

3.1.2.1. REDUTIBILIDADE DA REPRESENTAÇÃO DE W

Utilizando a teoria de grupo pode-se obter as novas regras de seleção para a absorção de dois fótons a partir da equação (3.42). De modo que, o operador T é reduzido nas representações O_h e C_{2v} , que são as simetrias de interesse.

Definindo o vetor de polarização dos dois fótons através de seus componentes no sistema cartesiano, $\vec{\epsilon}_k = l_k \vec{x} + m_k \vec{y} + n_k \vec{z}$ e $\vec{\epsilon}_q = l_q \vec{x} + m_q \vec{y} + n_q \vec{z}$, o operador transição de dois fótons pode ser reduzida nas seguintes representações irredutíveis do grupo O_h , utilizando as Tabelas 87 e 82 ⁽¹⁸⁾ (uma dedução mais detalhada pode ser verificada na referência ⁽⁰⁷⁾), como:

$$T = C_0 \Gamma_1 + C_1 \Gamma_2 + C_2 \Gamma_3 + C_3 \Gamma_4 \quad (3.43)$$

onde $C_0 = (l_k l_q + m_k m_q + n_k n_q)$

$$C_1 = (l_k l_q - m_k m_q) + (l_k l_q + m_k m_q - 2n_k n_q)$$

$$C_2 = (l_k m_q + m_k l_q) + (m_k n_q + m_k n_q) + (n_k l_q + l_k n_q)$$

$$C_3 = (l_k m_q - m_k l_q) + (m_k n_q - m_k n_q) + (n_k l_q - l_k n_q)$$

estas constantes C_j dependem da direção de propagação da luz no cristal e da polarização da luz através dos cossenos diretores do campo eletromagnético.

A probabilidade de transição (3.42) pode então, ser escrita como:

$$W_{O_h} = \frac{2\pi e^4}{\hbar c^4} w_k^2 w_q^2 A_k^{02} A_q^{02} |\langle b | C_0 \Gamma_1 + C_1 \Gamma_2 + C_2 \Gamma_3 + C_3 \Gamma_4 | a \rangle|^2 \quad (3.44)$$

Para obter-se as representações irredutíveis do operador T no grupo C_{2v} , pode ser utilizado o método de correlação das representações (3.28). Logo, o operador T pode ser escrito como:

$$T = (C_0 + C_1 + C_2) A_1 + (C_1 + C_3) A_2 + (C_2 + C_3) B_1 + (C_2 + C_3) B_2 \quad (3.45)$$

portanto, probabilidade de transição (3.42) pode ser escrito como:

$$W_{C_{2v}} = \frac{2\pi e^4}{\hbar c^4} w_k^2 w_q^2 A_k^{02} A_q^{02} |\langle b | (C_0 + C_1 + C_2) A_1 + (C_1 + C_3) A_2 + (C_2 + C_3) B_1 + (C_2 + C_3) B_2 | a \rangle|^2 \quad (3.46)$$

As regras de seleção para transição de dois fótons é obtida a partir do produto das representações $\Gamma_b \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_a$, consultando-se as Tabelas do produto das representações dos referidos grupos. Para as transições $4f \rightarrow 4f$ dos íons Eu^{+2} nas simetrias O_h e C_{2v} , especificamente a transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, o estado $|a\rangle$ representa o nível 8S ($J = 7/2$) e o $|b\rangle$ representa o nível 6P ($J = 7/2$), então as representações destes estados se reduzem na simetria O_h pela Tabela 85 ⁽¹⁸⁾ como:

$$\Gamma_a = \Gamma_b = \Gamma_6^- + \Gamma_7^- + \Gamma_8^-$$

e na simetria C_{2v} pela Tabela 22 ⁽¹⁸⁾ como:

$$\Gamma_a = \Gamma_b = 4 E$$

Consultando as Tabelas 82 e 18 ⁽¹⁸⁾ do produto das representações $\Gamma_b \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_a$ dos grupos simétricos O_h e C_{2v} respectivamente, pode-se observar todos os termos do elemento de matriz $\langle b | T | a \rangle$ não nulos, representados na Tabela 3.02.

TABELA 3.02

	$ a\rangle$ $ b\rangle$	Γ_6	Γ_7	Γ_8
O_h	Γ_6	$C_0\Gamma_1 + C_3\Gamma_4$	$C_2\Gamma_3$	$C_1\Gamma_2 + C_2\Gamma_3 + C_3\Gamma_4$
	Γ_7	$C_2\Gamma_3$	$C_0\Gamma_1 + C_3\Gamma_4$	$C_1\Gamma_2 + C_2\Gamma_3 + C_3\Gamma_4$
	Γ_8	$C_1\Gamma_2 + C_2\Gamma_3 + C_3\Gamma_4$	$C_1\Gamma_2 + C_2\Gamma_3 + C_3\Gamma_4$	$C_0\Gamma_1 + C_1\Gamma_2 + C_2\Gamma_3 + 2C_3\Gamma_4$
C_{2v}	$ a\rangle$ $ b\rangle$	$4 E$		
	$4 E$	$(C_0 + C_1 + C_2) A_1 + (C_1 + C_2) A_2 + (C_2 + C_3) B_1 + (C_2 + C_3) B_2$		

Teoricamente deveriam aparecer 9 linhas na transição de $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ dos íons Eu^{+2} em simetrias O_h e C_{2v} , de acordo com a Tabela 3.02. Como o estado fundamental $^8S_{7/2}$ é o estado mais interno da configuração $4f^7$ e interage muito pouco com a rede cristalina, o desdobramento dos níveis é pouco intenso, sendo menor que a largura de linha do nível fundamental, de modo que o estado fundamental pode ser considerado como estado degenerado.

FIGURA 3.02: Transições $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{7/2}$ permitidas por Absorção de Dois Fótons de íons Eu^{2+} em simetrias O_h e C_{2v} .

Resultados semelhantes aos obtidos à simetria C_{2v} podem ser obtidas considerando que o defeito está submetido a uma simetria C_s , tanto para o processo de absorção de um fóton como para o processo de absorção de dois fótons. Pois um vetor e um tensor de segunda ordem reduzem-se da mesma forma nestes dois grupos de simetria em questão.

3.2. INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA

A existência de spin adiciona um termo a mais à Hamiltoniana, este termo é a interação spin-órbita ($H_{s.o.}$), que causa a estrutura fina dos espectros atômicos. A interação spin-órbita é um efeito relativístico e é propriamente derivado do tratamento relativístico de Dirac do elétron ⁽¹⁹⁾. Portanto, a Hamiltoniana de interação spin-órbita é escrita como:

$$H_{s.o.} = \sum_i \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (3.47)$$

onde a soma é sobre todos os elétrons i do átomo e $\xi(\vec{r}_i)$ relaciona o potencial coulombiano entre os elétrons i .

Se a energia de interação spin-órbita é muito pequeno comparado a energia de repulsão intereletrônica, pode ser utilizado a aproximação Russell-Saunders, de modo que, pode-se escrever a interação spin-órbita $H_{s.o.}$ como:

$$H_{s.o.} = \xi \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.48)$$

onde o esquema de Russell-Saunders para o acoplamento L-S é dado por:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.49)$$

Embora $\vec{L}$ e $\vec{S}$ comutem com $H = H_0 + H_{rep.}$, quando a Hamiltoniana $H_{s.o.}$ é incluído à H , $\vec{L}$ e $\vec{S}$ não comutam com H . Porém, se a interação spin-órbita é pequena, $\vec{L}$ e $\vec{S}$ quase comutam com H , sendo o acoplamento L-S ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) válido. E desde que, $H_{s.o.}$ comuta com o momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, os autoestados de $H_{s.o.}$ são caracterizados por J e M_J . Portanto, a inclusão da interação spin-órbita, origina pequenas separações de níveis, cujo os termos de separação são caracterizados pelos números quânticos SLJ, que são os multipletos L-S. Estes multipletos são conjuntos de níveis com diferentes valores de J que surgem para um determinado L e S , ou seja, $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ e cuja nomenclatura usual é $^{2S+1}L_J$. A separação destes multipletos é de degenerescência $(2J+1)$, cujo os estados são caracterizados por M_J . O momento angular total L é simbolizado por letras S, P, D, F, G,... que correspondem a $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$.

3.3. CAMPO CRISTALINO

A Hamiltoniana que descreve os íons numa rede cristalina é dado por:

$$H = H_{li.v.} + e V \quad (3.50)$$

onde $H_{li.v.}$ é a Hamiltoniana do íon livre e V é o potencial determinado por seus ligantes. Supondo que, as autofunções e autovalores de $H_{li.v.}$ são conhecidos, o potencial V é considerado como uma perturbação que determina os autovalores da Hamiltoniana do íon submetido a um campo cristalino.

A Hamiltoniana não relativística para os átomos de muitos elétrons, incluindo o termo de interação spin-órbita ao íon livre, é escrito como:

$$H_{li.v.} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_i \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (3.51)$$

onde Z é o número total de prótons no núcleo, $\vec{r}_i$ é a posição relativa do i -ésimo elétron com relação ao núcleo e $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é a posição relativa entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron. O primeiro termo representa a energia cinética do elétron, o segundo termo a interação coulombiana do elétron e o núcleo, o terceiro termo a repulsão eletrônica entre os elétrons e o último termo a interação spin-órbita.

Nos íons-impurezas introduzidos numa rede cristalina, seus elétrons ocupam orbitais localizados, cada elétron sentindo a influência dos elétrons dos íons ligantes (repulsão) e dos núcleos de outros íons (atração). Tal influência é descrita pelo potencial do campo cristalino V . Este potencial V pode ser descrito por harmônicos esféricos Y_l^m como ⁽²⁰⁾:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.52)$$

O potencial do campo cristalino V possui uma simetria bem definida, que é produzida pela configuração dos íons ligantes.

A Hamiltoniana (3.50) para um íon numa rede cristalina é descrita por:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} + H_{s.o.} + \sum_i e V(\vec{r}_i) \quad (3.53)$$

De modo que, podem ocorrer três casos diferentes:

$$1. \sum_i e V(\vec{r}_i) < H_{s.o.} \quad (\text{campo fraco})$$

$$2. H_{s.o.} < \sum_i e V(\vec{r}_i) < \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (\text{campo intermediário})$$

$$3. \sum_i e V(\vec{r}_i) > \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (\text{campo forte})$$

Para os íons Eu^{+2} em rede de KCl, obtém-se nas transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ a aproximação por campo forte na absorção de um fóton. Onde o campo cristalino atua fortemente no orbital 5d e este orbital por sua vez provoca o efeito de blindagem sobre os elétrons $4f^6$, de forma que, só os elétrons 5d sentem o campo cristalino. Então, a interação spin-órbita não tem mais significado, e J não é mais um bom número quântico. Já nas transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ a aproximação é por campo fraco na absorção de dois fótons. Como os elétrons $4f^7$ estão internos aos orbitais completos 5s e 5p, são fortemente blindados por eles, assim o campo cristalino atua somente como uma pequena perturbação. De modo que, a interação spin-órbita interage mais fortemente sobre os elétrons do que o campo cristalino, portanto, o movimento dos elétrons é ditado pelos números quânticos LSJ.

3.4. TEMPO DE DECAIMENTO DA EMISSÃO ESPONTÂNEA

A probabilidade de transição P_{ik} de um átomo ou molécula no nível excitado E_i ao nível mais baixo E_k por emissão espontânea de um quantum fluorescente $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ é descrito por:

$$\frac{dP_{ik}}{dt} = A_{ik} \quad (3.54)$$

onde A_{ik} é o coeficiente de Einstein ⁽²¹⁾. Quando vários caminhos de transições de E_i a diferentes níveis mais baixos E_k são possíveis (figura 3.03), a probabilidade de transição é dado por:

$$A_i = \sum_k A_{ik} \quad (3.55)$$

O decréscimo dN_i da densidade de população N_i durante o intervalo de tempo dt é portanto:

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad (3.56)$$

cuja integração resulta:

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t} \quad (3.57)$$

onde N_{i0} é a densidade de população à $t = 0$.

A densidade de população N_i , após um tempo $\tau_i = 1/A_i$ tem um decréscimo de $1/e$ de seu valor inicial à $t = 0$. Portanto, τ_i é o tempo de vida espontâneo do nível E_i , que é obtido da definição de média temporal, ou-seja:

$$\bar{t}_i = \int_0^\infty t P_i(t) dt = \int_0^\infty t A_i e^{-A_i t} dt = \frac{1}{A_i} = \tau_i \quad (3.58)$$

onde $P_i(t)$ é a probabilidade de transição espontânea do nível E_i dentro do intervalo de tempo t e $t+dt$.

FIGURA 3.03: As transições possíveis A_{ik} (a) e o decaimento exponencial do nível E_i com um tempo de vida τ_i (b).

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas no próprio IFQSC no Laboratório de Crescimento de Cristais, pelo método Czochralski sob atmosfera de Argônio. No crescimento dessas amostras, foram diluídas impurezas de EuCl_3 , KCN e KOCN na proporção de:

$\text{KCl:1mol\% EuCl}_3$, $\text{KCl:1mol\% KCN}$, $\text{KCl:1mol\% EuCl}_3 + 1\text{mol\% KCN}$,
 $\text{KCl:1mol\%KOCN}$, $\text{KCl:0,1mol\% EuCl}_3 + 1\text{mol\% KOCN}$.

Nas amostras de KCl:CN^- e $\text{KCl:Eu}^{+2} + \text{CN}^-$ foram observados pequenas concentrações de íons moleculares OCN^- , que foram introduzidos involuntariamente no crescimento. A infraestrutura do Laboratório de Crescimento de Cristais ainda não possibilita a purificação de cianetos.

As amostras foram tratados termicamente utilizando um forno convencional. Nos tratamentos térmicos à 823 K/ 30 min, as amostras são resfriadas rapidamente à temperatura ambiente ("quenching") para evitar que quaisquer tipo de aglomerados das impurezas se formem no cristal. Os tratamentos térmicos à temperaturas de 340 K e 473 K foram realizadas em função do tempo, para tentar otimizar as interações entre as impurezas diluídas na rede cristalina.

4.2. ABSORÇÃO ÓTICA

As medidas de absorção ótica foram realizadas no Espectrofotômetro Cary 17, que opera na região de 180 nm à 3000 nm. As medidas na região do infravermelho médio foram realizadas no Espectrofotômetro Perkin Elmer 180, que opera na região de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Para a realização de medidas à baixas temperaturas (temperaturas próximas à Nitrogênio líquido e Hélio líquido), foi utilizado um criostato (modelo Janis DT) acoplado a um sistema de vácuo, que consiste em uma bomba difusora e uma bomba mecânica. O sistema atinge pressões suficientemente baixas para a realização da transferência de Hélio líquido ao criostato.

4.3. SISTEMA DE LUMINESCENCIA

O sistema de luminescência utilizado é esquematizado na figura 4.01. Na qual utiliza-se uma lâmpada de xenônio de 150 watts e um filtro passa banda (350 nm) para seleccionar a energia de excitação. O sistema de lentes serve para focalizar a luz de excitação na amostra. O sinal da emissão é focalizado por uma lente de quartzo no monocromador (modelo Thermo Jarrell-Ash), que utiliza uma rede de difração de 1800 l/mm com sintonia entre 300 a 700 nm e resposta máxima à 550 nm e outra de 150 l/mm com sintonia entre 3,6 a 7,2 μm e resposta máxima em 4,0 μm para a varredura na região do infravermelho médio. A sintonia é feita por um motor de passos que está acoplado ao sistema de aquisição de dados. O sinal da emissão é detectado por uma fotomultiplicadora (modelo ITT FW 130), que envia este sinal a um amplificador síncrono (Lock-in). A luz de excitação é modulada por um "chopper" que envia um sinal de sincronismo ao amplificador. Este amplificador está conectado ao sistema de aquisição de dados controlado por um microcomputador. As fendas utilizadas no monocromador foram de 100 μm com resolução de 0,7 nm (40 cm^{-1}) e 25 μm com resolução de 0,3 nm (15 cm^{-1}). O criostato é utilizado para realização de medidas à baixas temperaturas, com uma janela de quartzo que transmite do ultravioleta ao infravermelho próximo e a janela de saída de safira que transmite do ultravioleta ao infravermelho médio.

Para medidas de luminescência na região do infravermelho é utilizado no lugar de lentes de quartzo que transmitem na região do UV ao IV próximo, um conjunto de espelhos de alumínio que servem para focalizar a emissão da amostra no monocromador. Além disso, é utilizado um detector fotovoltaico de antimoneto de índio (In Sb), que opera à temperatura de 77 K (modelo Judson Infrared J10D-M204-R02M-60). O esquema deste sistema de luminescência é ilustrado na figura 4.02.

FIGURA 4.01: Esquema do Sistema de Luminescência para detecção de emissão

visível:

1. lâmpada de xenônio
(fonte UV)	2. chopper
3. criostato	4. monocromador
5. fotomultiplicadora	6. lock-in
7. motor de passos	8. microcomputador para
aquisição
9. filtro passa banda
(350 nm)	10. lente de quartzo
($f = 5,0$ cm)
11. lente de quartzo
($f = 2,5$ cm)	12. lente de quartzo
($f = 7,0$ cm)
13. janela de quartzo
(transmite UV)	14. janela de safira
(transmite IV)
15. amostra	

SISTEMA DE LUMINESCÊNCIA

FIGURA 4.02: Esquema do Sistema de Luminescência para detecção de emissão infravermelho:

1. lâmpada de xenônio (fonte UV)	2. chopper
3. criostato	4. monocromador
5. detector de InSb	6. pré-amplificador
7. lock-in	8. motor de passos
9. microcomputador para aquisição	10. impressora gráfica
11. filtro para região do infravermelho	12. filtro passa banda (350 nm)
13. lente de quartzo ($f = 5,0$ cm)	14. lente de quartzo ($f = 2,5$ cm)
15. espelho esférico	17. janela de safira (transmite IV)
16. janela de quartzo (transmite UV)	
18. amostra	

SISTEMA DE EXCITAÇÃO DE DOIS FÓTONS

FIGURA 4.03: Esquema do Sistema de Excitação de Dois Fótons:

1. laser YAG:Nd ³⁺	2. gerador de harmônicos
3. separador de feixes	4. laser de corante (oscilador)
5. amplificação	6. criostato
7. fotomultiplicadora	8. pré-amplificador
9. motor de passos	10. sistema de aquisição de dados
11. osciloscópio	12. impressora gráfica
13. separador de feixe	14. espelhos dielétricos
15. lente divergente	16. lente cilíndrica
17. lente convergente	18. filtro passa banda (420 nm)
19. amostra	

4.4. SISTEMA DE EXCITAÇÃO DE DOIS FÓTONS

Para a realização de medidas de excitação de dois fótons necessita-se de uma fonte de radiação sintonizável de alta potência. Para isto é utilizado um laser de corante bombeado por um laser de YAG:Nd³⁺. O esquema do sistema utilizado é mostrado na figura 4.03.

A fonte de bombeio (laser de YAG:Nd³⁺ DCR-1A Quanta Rey) é um laser pulsado com 100 MW de potência de pico, contendo duas barras de YAG:Nd³⁺ (monocristal de Y₃Al₅O₁₂ dopado com Nd³⁺) bombeados cada uma com duas lâmpadas de "flash" de xenônio, uma sendo o estágio oscilador e outra o estágio amplificação. O oscilador é constituído de dois espelhos formando a cavidade, um polarizador e um "Q-switch". O "Q-switch" é um cristal eletro-ótico KDP (KH₂PO₄) que realiza o chaveamento ótico da cavidade com a finalidade de reduzir o tempo de duração do pulso de emissão laser e aumentar consideravelmente a potência de pico. O sistema é ilustrado na figura 4.04. O cristal de KDP cortado na situação de casamento de fase constitui um gerador de harmônicos, assim, bombeando um cristal de KDP com o YAG:Nd³⁺ (1064 nm) obtém-se o segundo harmônico em 532 nm. Colocando-se mais cristais de KDP pode-se gerar o terceiro (355 nm) e quarto (266 nm) harmônicos. Utilizando um separador de feixes (conjunto de prismas) esses feixes podem ser separados. O feixe utilizado no experimento é o segundo harmônico 532 nm, caracterizado pela largura de pulso de 5 ns, potência de pico de 30 MW e potência média de 1 W, com o laser operando a uma taxa repetição de 10 Hz (97)(26)(29).

O laser de corante é do tipo Littman modificado por incluir um expensor de feixe (conjunto de prismas) dentro da cavidade, conforme a figura 4.05. O estágio oscilador do laser é limitado por uma cunha (5% de reflexão) e duas redes de difração, intracavidade estão a cubeta e o expensor de feixe. O corante que circula na cubeta é bombeado transversalmente pelo feixe de laser YAG:Nd³⁺. O feixe do laser proveniente da cubeta é expandido por um conjunto de prismas que incidem na rede de difração. O conjunto de prismas (expensor de feixe) estão alinhados de tal forma, que o feixe incidente entra em ângulo de Brewster e sai normal à face do último prisma. Este expensor de feixes é utilizado para aumentar o número de linhas iluminadas na rede de difração, ou seja, aumentar a resolução do sistema. A vantagem deste conjunto de prismas é que o mesmo expande o feixe em uma única dimensão. A cunha é utilizada como espelho de saída com a finalidade de evitar que o laser oscile em duas frequências distintas. Ao estágio oscilador está acoplado um estágio amplificador, que é

uma cubeta análoga à do oscilador e é bombeada transversalmente com 60% do feixe do laser de YAG:Nd³⁺ (sendo 40% utilizado no oscilador) dividido pelo separador de feixe (figura 4.03). Um atraso no feixe de bombeio do amplificador é introduzido, aumentando o seu caminho ótico, de modo que o feixe do laser proveniente do oscilador atinja o amplificador com toda população invertida, ocorrendo a emissão estimulada e consequente amplificação. O corante utilizado é Oxazina 725 dissolvida em metanol ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol), que opera na região de 690 à 750 nm. É necessário que corante circule para evitar a fotodissociação das moléculas pelo feixe de bombeamento (07) (26) (29). Esta circulação é feita por uma bomba celada de acoplamento magnético. A resolução deste laser é da ordem de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (0,006 nm).

A sintonia do comprimento de onda do laser de corante é realizado por uma rede de difração acoplado ao motor de passos. O feixe incide sobre a amostra, que por absorção de dois fótons fluoresce. Esta fluorescência é detectada por uma fotomultiplicadora (modelo ITT FW130). O sinal é amplificado (pré-amplificador modelo ORTEC 454), e enviado ao sistema de detecção síncrona por integração "gate", que está conectado ao sistema de aquisição de dados controlado por microcomputador.

FIGURA 4.04: Diagrama esquemático do laser de YAG:Nd³⁺.

FIGURA 4.05: Estágio oscilador do laser de corante.

4.5. SISTEMA DE MEDIÇÃO DO TEMPO DE VIDA

A espectroscopia resolvida no tempo é de interesse para o conhecimento do tempo de vida de um estado envolvido em uma transição. Para tal é utilizado como fonte de radiação o terceiro harmônico do laser pulsado YAG:Nd³⁺ (355 nm) e o sistema medição é ilustrado na figura 4.06. A fluorescência é detectada por uma fotomultiplicadora (modelo ITT FW130) e o sinal é amplificado (pré-amplificador modelo ORTEC 454). A forma temporal do sinal de fluorescência é obtido através do sistema de detecção síncrona por integração de "gate". O sistema de aquisição é análogo ao de excitação de dois fótons, a única diferença é a "gate" de detecção que é forçada a deslocar-se no tempo.

SISTEMA DE MEDIÇÃO DE TEMPO DE VIDA

FIGURA 4.06:

Esquema do sistema de medição do tempo de vida:

1. laser YAG:Nd ³⁺	2. gerador de harmônicos
3. separador de feixes	4. criostato
5. fotomultiplicadora	6. pré-amplificador
7. sistema de aquisição	8. osciloscópio
9. impressora gráfica	10. lente de quartzo
(f = 60 cm)
11. lente de quartzo
(f = 5 cm)	12. filtro passa banda
(420/500 nm)
13. amostra	

4.6. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido no Laboratório de eletrônica do Grupo de Ótica pelo engenheiro eletrônico Silvio A. Tonissi Jr, tanto a parte "hardware" como "software". Cujo trabalho faz parte de sua Tese de Mestrado.

O processo de aquisição de dados é totalmente automatizado por uma unidade de controle e processamento — o microcomputador da linha IBM-PC/XT com a configuração de 640 Kbytes de memória, dois acionadores de disco de 5 1/4", um disco rígido de 20 Mbytes, monitor monocromático e impressora gráfica. Este sistema (interface/unidade de controle e processamento /"software") destina-se a monitorar, adquirir dados e controlar uma grande variedade de experimentos. Dos quais são utilizados:

- aquisição com radiação contínua (utilizada no sistema de luminescência — figura 4.01 e 4.02)

- aquisição com radiação pulsada (utilizada no sistema de excitação de dois fótons — figura 4.03)

- aquisição com varredura de "gate" (utilizada no sistema de medição de tempo de vida — figura 4.06)

Na figura 4.07 é mostrado o diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados, que é construído em uma placa de circuito impresso e conectado a qualquer "flat" do microcomputador. O interfaceamento do duto do microcomputador com o duto do sistema de aquisição é realizado pelo "buffer/isolador". O dispositivo de entrada e saída localizado numa região de endereço adequado é definida pela lógica de seleção. As interfaces paralelas programáveis (8255) tem a função de controlar os demais dispositivos (conversores A/D, D/A, chaves analógicos, geradores de "delay", integradores de "gate", motores de passo, "sample hold", etc.), os quais são utilizados para adquirir e controlar vários tipos de experimentos. São utilizados dois conversores digital/analógico de 8 bits (MC 1408), que podem ser usados em registradores XY e principalmente para controle de dispositivos por tensão. O conversor analógico/digital de 12 bits, com tempo de conversão de 25 μ seg (ADC-80) e fundo de escala bipolar ± 10 V e ± 5 V é acoplado a um "sample hold" (AD-582), que está conectado à saída de uma chave analógica (AD 7516) permitindo selecionar 4 diferentes canais analógicos para conversão.

Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados.

4.6.1. AQUISIÇÃO DE SINAIS PULSADOS

É necessário que o sinal pulsado de algum experimento seja transformado em sinal contínuo para que possa ser coletado pelo microcomputador sem algum problema de sincronismo temporal. Para isto é utilizado um circuito integrador, que constitui um Box-car, quando montado convencionalmente. Este é constituído de placas desenvolvidas pela Evans Associates sendo: um gerador de "delay" modelo 4141-1 (analógico) e 4145-2 (digital) que geram uma "gate" de controle, a partir de um pulso de "trigger" (o próprio pulso do laser) e um integrador de "gate" modelo 4130 que realiza a integração do sinal durante o intervalo de tempo limitado pela "gate". Na figura 4.08 ilustra como é feita essa integração. Ou seja, quando um sinal de sincronismo externo (pulso de "trigger") é aplicado ao gerador de "delay", é gerado uma "gate", que pode ser controlada tanto em largura ($RW = t_2 - t_1$), como em sua posição temporal t_d (figura 4.09). A finalidade deste último ajuste é sincronizar a "gate" e o sinal a ser integrado. O controle da largura da "gate" RW , como o tempo de "delay" t_d são independentes e programáveis por ajuste de um potenciômetro ou pode ser controlado via sinal externo, que pode ser produzido por um dos conversores D/A. Após cada integração, um sinal proporcional à área do sinal de entrada é coletado pelo sistema de aquisição em seguida envia um sinal interno ("reset") para zerar o integrador, de maneira a inicializar o circuito para uma nova retenção. Isto é realizado consecutivamente até que todo o sinal seja integrado por variação de comprimento de onda realizado pelo motor de passos. A partir dessa variação pode-se calcular a área total do sinal de entrada e determinar sua forma ⁽⁰⁷⁾.

FIGURA 4.08: Integração do sinal através do integrador de "gate".

FIGURA 4.09: Diagrama da "gate" de controle:

t_0 é o tempo de "delay" fixo (120 ns)

RW é a largura da "gate"

t_d é o tempo de "delay" controlável (10^{-9} s a 10^2 s)

A figura 4.10, ilustra o esquema da parte de aquisição de dados complementando o esquema das figuras 4.03 e 4.06. O esquema da figura 4.03 trata do sistema de excitação de dois fótons. Neste esquema a "gate" GT₁ é mantida fixa e o sistema de aquisição controla através de um motor de passos o comprimento de onda do laser de corante. Deste modo, cada ponto coletado é em função do comprimento de onda da fonte de excitação. Já o esquema da figura 4.06 trata do sistema de medição do tempo de vida. Assim, na figura 4.10, o motor de passos não tem função, sendo o comprimento de onda da fonte de excitação fixo e a "gate" GT₁ varre continuamente até que todo o sinal seja integrado, ou seja o deslocamento temporal t_d é forçada a deslocar por variação de tensão dos conversores D/A. A partir dessa variação contínua de t_d , pode-se calcular a forma do pulso de luz emitida pela amostra e determinar o tempo de vida do estado envolvido numa transição através de um ajuste numérico.

FIGURA 4.10: Esquema do sistema de aquisição para radiação pulsada.

4.6.2. PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS ("SOFTWARE")

Com o objetivo de facilitar a utilização do sistema, as rotinas básicas para controle dos dispositivos dos módulos de aquisição/atuação foram desenvolvidos de modo a serem acessíveis através de linguagem de alto nível.

O programa de aquisição de dados que pode ser dividida basicamente em dois blocos:

- Aquisição e controle: pode-se escolher os diferentes tipos de aquisição (aquisição com radiação contínua, com radiação pulsada e com varredura de "gate"), reprogramar adequadamente todos os parâmetros necessários para a aquisição tais como: número de pontos a serem coletados, número de médias por ponto, amplitude do espectro a ser coletado, número de canais a serem coletados, velocidade de varredura do motor de passos, etc. Os dados adquiridos são graficados no vídeo do microcomputador em tempo real e registrados em arquivos para processamento posterior.

- Análise gráfica e tratamento de dados: torna possível uma análise detalhada dos dados adquiridos, expansão de áreas de interesse nos espectros, cálculo de tempo de vida e realização de médias do espectro obtido para a eliminação do ruído e um relatório completo sobre a aquisição.

A figura 4.11 ilustra o fluxograma geral do programa de aquisição de dados. O módulo correspondente à cada opção (controle de motor de passos, aquisição, gráficos) está detalhado no Apêndice (pág. 99).

FIGURA 4.11: Diagrama de bloco do programa de aquisição de dados.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O estudo das impurezas: íon terra rara Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- em rede cristalina de KCl é realizado através das técnicas de absorção ótica de um fóton para a transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ e consequentemente as técnicas de luminescência e medição de tempo de vida, além da técnica de excitação de dois fótons para a transição $4f^7 \rightarrow 4f^7$, cuja emissão ocorre através do acoplamento dos níveis $4f^7$ à configuração $4f^65d$. Estas técnicas são utilizadas para uma análise comparativa dos espectros na região do UV e visível dos cristais de KCl:Eu^{+2} , $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ e KCl:KOCN:Eu^{+2} . Na absorção ótica da região no infravermelho, observa-se o espectro do modo vibracional de estiramento do íon molecular CN^- . Na emissão vibracional do íon CN^- esperaria observar-se uma banda centrada em 4,8 μm , devido à transferência de energia dos íons Eu^{+2} aos íons moleculares CN^- . Juntamente aos íons moleculares CN^- são introduzidos involuntariamente íons moleculares OCN^- , que estão presentes no sal de KCN, cuja purificação é impossibilitada pela falta de infraestrutura adequada no Laboratório de Crescimento de Cristais até o presente momento. Assim, a questão é saber qual dos íons moleculares interagem fortemente com os íons Eu^{+2} . No espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- observa-se uma banda centrada na região de 505 nm à temperatura ambiente e um desdobramento dessa banda em duas bandas centradas em 462 nm e 516 nm à temperatura de 92 K, que não aparecem numa amostra de KCl:Eu^{+2} . Já num cristal de $\text{KCl:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ aparece uma banda centrada em 457 nm. Portanto, através de um estudo comparativo dos espectros de absorção e emissão de um fóton, excitação de dois fótons e medidas de tempo de vida dos íons envolvidos, espera-se conhecer como os íons Eu^{+2} interagem com os íons moleculares CN^- e OCN^- e como isto se relaciona com os modos vibracionais moleculares na região infravermelha.

5.1. ABSORÇÃO DE UM FÓTON

5.1.1. ABSORÇÃO ÓTICA DE ÍONS Eu^{+2}

No espectro de absorção ótica de íons Eu^{+2} em redes de KCl, ilustrada na figura 5.01, observa-se duas bandas devido às transições $4f^7 \rightarrow 4f^65E_g$ (240 nm) e $4f^7 \rightarrow 4f^65T_{2g}$ (350 nm) permitidas por aproximação de dipolo elétrico conforme prevê a teoria de grupo. Foram feitas medidas à temperatura ambiente (296 K) e próxima ao Nitrogênio líquido (92 K) numa amostra tratada termicamente à 823 K/30 min. e resfriada rapidamente à temperatura ambiente ("quenching"), para evitar que haja quaisquer tipo de aglomerados, tais como pares de dipolo íon-vacância, precipitados e outros. Na banda de absorção de energia mais baixa (350 nm) pode-se ver o desdobramento do orbital T_{2g} em níveis A_1 , B_1 , B_2 pelo efeito do campo cristalino (que pertence ao grupo de simetria O_{2v}) nas estruturas observadas no espectro de absorção realizadas à 92 K. Já o desdobramento do orbital E_g em níveis A_1 , A_2 não pode ser observada no mesmo espectro devido à forte interação entre os elétrons 5d e a rede cristalina nesta região UV, que alargam a banda de forma a não se observar tais estruturas.

No espectro de absorção ótica de íons Eu^{+2} em redes de KCl:KCN:OCN^- observam-se as mesmas duas bandas e as três estruturas da banda de energia mais baixa (350 nm), como pode-se ver na figura 5.02.

Na comparação desses dois espectros observa-se que apresentam as mesmas estruturas, as mesmas regiões em comprimentos de onda e o que difere é a área sob a curva. Isto indica que a concentração de íons Eu^{+2} em cristais de KCl:Eu^{+2} é da ordem de $2,5 \cdot 10^{18}$ íons/cm³ (109 ppm) e em cristais de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ é da ordem de $5,1 \cdot 10^{18}$ íons/cm³ (218 ppm). Estas concentrações foram determinadas pela técnica utilizada na referência ⁽³³⁾.

FIGURA 5.01: Espectro de absorção de íons Eu⁺² em rede de KCl com tratamento térmico à 823 / 30 min.

FIGURA 5.02: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{OCN}^-$ com tratamento térmico à $823\text{ K}/30\text{ min}$.

Por causa da mobilidade que os íons Eu^{+2} apresentam em função da temperatura (pela presença da vacância na rede cristalina) foi feito um estudo da possível interação de íon Eu^{+2} e íons moleculares CN^- através de um tratamento térmico em função do tempo. Ou seja, manter a amostra à uma certa temperatura e verificar como esses íons se comportam durante um determinado tempo de envelhecimento por absorção ótica e emissão vibracional.

Sabe-se que este tipo de tratamento térmico induz a formação de agregados de dipolos íons Eu^{+2} – vacância (dímeros, trímeros, pentâmeros de dipolo I–V) ⁽²²⁾ ⁽²⁶⁾ e fases precipitadas de íons Eu^{+2} ⁽²⁴⁾. O intuito é otimizar a interação íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- através desses aglomerados formados por tratamentos térmicos e efetivamente observar a emissão vibracional no infravermelho. Baseado no estudo da cinética dos agregados de íons Eu^{+2} da referência ⁽²⁶⁾, foram utilizadas duas temperaturas (340 e 473 K). As figuras 5.03 e 5.04 ilustram os espectros de absorção à essas temperaturas com período de 628 h e 647 h. Nessas figuras observam-se modificações na estrutura da banda de energia mais baixa (350 nm) comparados com a figura 5.02. A figura 5.03 ilustra a amostra de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ tratada termicamente à 340 K/628 h. Neste mesmo tratamento numa amostra de KCl:Eu^{+2} não se observa nenhuma modificação, apresentando a mesma estrutura da figura 5.01. A figura 5.04 ilustra a amostra de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ tratada termicamente à 473 K/647 h. A amostra de KCl:Eu^{+2} com este mesmo tratamento já apresenta modificações nas estruturas das bandas como pode ser observado pela figura 5.05. Isto indica que o tratamento térmico à 340 K/628 h induz a interação de íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- , pois não são observadas nas amostras de KCl:Eu^{+2} . Isto é reafirmado pelas bandas de absorção do OCN^- na figura 5.07, que será discutido no item a seguir. Já o tratamento térmico à 473 K/647 h observa-se a presença intensa de aglomerados de íons Eu^{+2} , pois observa-se a presença destes no espectro de absorção de KCl:Eu^{+2} na figura 5.05. Este tratamento possivelmente não induz a interação entre íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- , pois o espectro de absorção dos íons moleculares CN^- e OCN^- não se modificam (discutido no item a seguir).

FIGURA 5.03: Espectro de absorção de íons Eu⁺² em rede de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico de 340 K/628 h.

FIGURA 5.04: Espectro de absorção de íons Eu⁺² em redes de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico de 473 K/647 h.

FIGURA 5.05: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em redes de KCl com tratamento térmico de 473 K/647 h.

5.1.2. ABSORÇÃO ÓTICA DE ÍONS MOLECULARES CN^- e OCN^-

A figura 5.06 ilustra o espectro de absorção dos íons CN^- e OCN^- em rede de KCl:Eu^{+2} , a qual foi tratada termicamente à 823 K/30 min. e resfriada rapidamente à temperatura ambiente ("quenching"). A banda de absorção do íon CN^- é causada pela excitação do modo vibracional longitudinal (modo vibracional de estiramento) centrada à 2070 cm^{-1} e a banda de absorção do íon OCN^- pela excitação do modo longitudinal antissimétrico centrada à 2172 cm^{-1} . A concentração de íons moleculares determinada para esta amostra ⁽¹⁵⁾ é da ordem de $1,0 \cdot 10^{20}$ moléculas/ cm^3 de CN^- e $4,0 \cdot 10^{18}$ de OCN^- . A figura 5.07 ilustra o espectro de absorção da amostra tratada termicamente à 340 K/628 h, referente ao espectro de absorção de íons Eu^{+2} da figura 5.03. Nesta figura observa-se o alargamento da banda dos íons moleculares OCN^- com relação à banda observada na figura 5.06, o que indica haver interação entre estes íons e os íons Eu^{+2} . Já o mesmo não foi observado na banda do íon molecular CN^- . Isto mostra que o íon molecular OCN^- pode funcionar como "probe" da cinética dos íons Eu^{+2} . Este mesmo alargamento da banda de absorção do OCN^- é observado também em cristais que nunca sofreram algum tratamento térmico desde o seu crescimento (2 anos), como pode ser observada pela figura 5.08. Isto indica a princípio, haver uma maior interação entre íons Eu^{+2} e íons moleculares OCN^- . Já numa amostra de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ tratada termicamente à 473 K/647 h não se observa nenhuma modificação nas bandas de absorção de CN^- e OCN^- , cujas estruturas são análogas da figura 5.06 (amostras com "quenching"). Isto indica que este tipo de tratamento térmico induz a formação de aglomerados de íons Eu^{+2} como se observam nas figuras 5.04 e 5.05 e possivelmente o não acoplamento com os íons CN^- e OCN^- .

FIGURA 5.06: Espectro de absorção de íons moleculares CN^- e OCN^- com tratamento térmico à 823 K/30 min.

FIGURA 5.07: Espectro de absorção de íons moleculares CN⁻ e OCN⁻ em KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² com tratamento térmico à 340 K/628 h.

FIGURA 5.08: Espectro de absorção de íons moleculares CN⁻ e OCN⁻ em :KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² sem tratamento térmico.

5.2. LUMINESCÊNCIA DE ÍONS Eu^{+2}

O espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl devido à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ é ilustrada na figura 5.09, na qual se observa uma banda centrada em 420 nm deslocada da banda de excitação centrada em 350 nm, devido à interação íon—impureza e os fônons da rede cristalina (deslocamento Stokes). Essa amostra foi tratada termicamente à 823 K/30 min. e resfriada rapidamente à temperatura ambiente.

No espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- , observa-se uma banda centrada em 422 nm e uma outra banda centrada em 505 nm à temperatura ambiente (296 K). À temperatura de 92 K observa-se uma banda centrada em 420 nm e o desdobramento da banda centrada em 505 nm em duas bandas centradas em 462 nm e 516 nm, conforme é ilustrada na figura 5.10. Cujo espectro de absorção referente é ilustrada na figura 5.02, para amostras que sofreram tratamentos térmicos à 823 K/30 min.. Já uma amostra que não sofreu algum tratamento térmico desde o seu crescimento (2 anos), observa-se uma banda de emissão bastante intensa na região verde, como pode se ver na figura 5.11 às duas temperaturas. Isto indica haver interações entre os íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- , que são diminuídas após um tratamento térmico de 823 K/30 min., observando-se desta forma a maior presença de sítios de dipolos íons Eu^{+2} —vacância isolados com relação à sítios de íons Eu^{+2} interagindo com os íons moleculares CN^- e OCN^- .

A existência dessas interações entre íons Eu^{+2} e íons moleculares CN^- e OCN^- pareciam evidenciar o processo de emissão vibracional do íon molecular CN^- , devido à excitação do modo vibracional de estiramento (2070 cm^{-1}) pela transferência de energia de íons Eu^{+2} excitados na região de absorção centrada em 350 nm. Para a observação deste processo utilizou-se o sistema de luminescência ilustrado pela figura 4.02. Este sistema foi inicialmente otimizado por uma amostra de KCl:KCN:F , na qual se excita o centro F (514 nm) que por sua vez transfere energia ao íon molecular CN^- , do qual ocorre a emissão vibracional no infravermelho em $4,8 \mu\text{m}$ ^{(15) (28)}. Neste sistema foi utilizado como fonte de radiação uma lâmpada de Xenônio, com um filtro selecionando a banda de excitação do íon Eu^{+2} centrada em 350 nm e também o terceiro harmônico do laser pulsado YAG:Nd^{+3} (355 nm) como fonte de excitação. Porém, com todos os cuidados tomados para que nenhuma outra fonte de infravermelho estivesse interferindo e utilizando um filtro de Germânio, que

FIGURA 5.09: Espectro de emissão de íons Eu²⁺ em rede de KCl com tratamento térmico de 823 K/30 min. e resfriada rapidamente à temperatura ambiente.

FIGURA 5.10:

Espectro de emissão de íons Eu⁺² em rede de KCl:KCN:OCN⁻ com tratamento térmico de 823 K/30 min. e resfriada rapidamente à temperatura ambiente.

FIGURA 5.11: Espectro de emissão de íons Eu⁺² em rede de KCl:KCN:OCN⁻ sem tratamento térmico.

transmite à partir de $1,8 \mu\text{m}$, de maneira que chegasse ao detector somente a emissão do cristal, nenhuma emissão foi detectada.

Diante desse resultado, torna-se necessário saber de que forma os íons moleculares OCN^- estão interferindo com relação à interação $\text{Eu}^{+2}-\text{CN}^-$, desde que em sistema de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{F}$, altas concentrações de íons OCN^- chegam a inibir a emissão vibracional do íon CN^- via acoplamento com o centro F ⁽¹⁵⁾. Para isto, foi crescido um cristal de $\text{KCl}:\text{KOCN}:\text{Eu}^{+2}$, desde que não é possível obter um cristal puro de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{Eu}^{+2}$. A figura 5.12 ilustra o espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de $\text{KCl}:\text{KOCN}$, onde se observa duas bandas centradas em 418,5 e 457 nm à temperatura de 92 K e em 420 e 451 nm à temperatura de 296 K. Cujas amostras foram tratadas termicamente à 823 K/30 min. e resfriadas rapidamente à temperatura ambiente. A concentração determinada ⁽¹⁵⁾⁽³³⁾ para esta amostra é da ordem de $6,5 \cdot 10^{17}$ íons/cm³ de íons Eu^{+2} e $5,5 \cdot 10^{18}$ moléculas/cm³ de íons moleculares OCN^- .

Esses resultados indicam que na amostra de $\text{KCl}:\text{KCN}:\text{OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$, a banda de emissão centrada em 462 nm são devido à sítios de íons Eu^{+2} acoplados aos íons moleculares OCN^- e a banda centrada em 516 nm são devido à sítios de íons Eu^{+2} acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- à temperatura de 92 K. À temperatura ambiente (296 K) só se observa a banda de emissão centrada em 505 nm, devido à interação dos íons envolvidos com a rede cristalina. Os íons moleculares OCN^- se acoplam fortemente com a rede cristalina, de tal forma que toda a energia absorvida é emitida por fônons ⁽¹⁵⁾. Portanto, esses resultados mostram que os íons Eu^{+2} tendem a acoplar mais fortemente com os íons moleculares OCN^- , a evidência disto é que a banda de emissão de íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares OCN^- (451 nm) em amostras de $\text{KCl}:\text{KOCN}:\text{Eu}^{+2}$, cuja quantidade de íons moleculares OCN^- é maior que os íons Eu^{+2} (foram diluídos 1% de KOCN para 0.1% EuCl_3), aparece deslocada para a região de emissão de íons isolados (420 nm). Além disto foi observado pelos espectros de absorção dos íons moleculares OCN^- , o alargamento da banda evidenciando esta interação mais fortemente do que a interação $\text{Eu}^{+2}-\text{CN}^-$.

FIGURA 5.12: Espectro de emissão de íons Eu²⁺ em rede de KCl:KOCN com tratamento térmico à 823 K/30 min e resfriada rapidamente.

5.3. LINHA DE ZERO-FÔNON E BANDAS VIBRÔNICAS

A linha de zero-fônion e suas respectivas bandas vibrônicas são observadas à temperatura próxima de Hélio líquido, sendo que a linha de zero-fônion aparece na região de baixa energia na absorção e na região de alta energia na emissão. A figura 5.11 ilustra o espectro de absorção e a figura 5.12 o espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl. Já as figuras 5.13 e 5.14 ilustram os espectros de absorção e emissão dos íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- respectivamente.

Nos espectros de absorção pode-se verificar que os íons Eu^{+2} apresentam a mesma estrutura vibrônica nas duas redes cristalinas, ou seja, apresentam três linhas com uma certa periodicidade, além da linha de zero-fônion. Porém, essas linhas se apresentam ligeiramente deslocadas com a relação a cada uma das redes cristalinas. Na rede de KCl:Eu^{+2} a linha de zero-fônion se apresenta em 410,69 nm e na rede de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ em 410,96 nm.

A figura 5.12 e 5.14 apresentam os espectros de emissão de íons Eu^{+2} em redes de KCl e KCl:KCN:OCN^- respectivamente. Nesses espectros pode-se identificar os ramos fonões TA, LA, LO da rede de KCl, conforme figura 2.17, além das frequências pseudolocalizadas $w_2 = 411,42$ nm, $w_1 = 413,77$ nm, $w_1' = 416,73$ nm em rede de KCl:Eu^{+2} e $w_2 = 411,67$ nm, $w_1 = 414,17$ nm, $w_1' = 417,38$ nm em rede de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$. Pelas figuras 5.15 e 5.16 pode-se verificar a diferença de meia-largura de linha de zero-fônion, sendo 0,07 nm (4 cm^{-1}) para a rede de KCl:Eu^{+2} em 410,69 nm e 0,22 nm (13 cm^{-1}) para a rede de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ em 410,96 nm.

Essas diferenças observadas evidenciam fortemente a interação entre os íons Eu^{+2} e os íons moleculares CN^- e OCN^- . Tentou-se observar a linha de zero-fônion associada à sua banda vibrônica nas bandas de emissão de íons Eu^{+2} acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- em 516 nm e aos íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares OCN^- em 462 nm. Porém, a forte interação desses íons com a rede cristalina, principalmente o íon molecular OCN^- , impedem que haja uma transição puramente eletrônica à temperaturas até 15 K (temperatura mínima atingida pelo sistema).

FIGURA 5.13: Espectro de absorção de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

FIGURA 5.14:

Espectro de emissão de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

FIGURA 5.15: Espectro de absorção de íons Eu⁺² em rede de KCl:KCN:OCN⁻ à temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

FIGURA 5.16: Espectro de emissão de íons Eu²⁺ em rede de KCl:KCN:OCN⁻ a temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

FIGURA 5.17: Linha de zero-fônnon de íons Eu^{+2} em rede de KCl à temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

FIGURA 5.18: Linha de zero-fônon de íons Eu⁺² em rede de KCl:KCN:OCN⁻ à temperatura de 15 K, com tratamento térmico de 823 K/30 min.

5.4. EXCITAÇÃO DE DOIS FÓTONS

Na absorção de dois fótons observa-se transições intraconfiguracionais $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{+2} , cujas transições são completamente obliteradas pela presença da banda larga da configuração $4f^65T_{2g}$ por absorção de um fóton. A transição de interesse é a transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ que apresenta 4 linhas numa rede de simetria C_{2v} (KCl:Eu^{+2}), conforme pode-se observar pela figura 5.19. Essas 4 linhas observadas estão de acordo considerando que o nível fundamental $^8S_{7/2}$ é degenerado, pois este nível é o mais interno da configuração $4f^7$ e sente muito pouco o efeito do campo cristalino. Assim o desdobramento dos níveis pelo campo cristalino é muito pequeno, sendo menor que a própria largura de linha do nível ou mesmo menor que a resolução do laser. Este espectro foi obtido utilizando-se o sistema da figura 4.03, na qual utilizou-se um filtro passa banda 420 nm para a monitorização do sinal de emissão do cristal antes da fotomultiplicadora.

Para observar-se o espectro de excitação de dois fótons da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- foi utilizado um filtro passa banda centrada em 420 nm e 500 nm para a monitorização do sinal de emissão, desde que a emissão do nível $^6P_{7/2}$ ocorre acoplado à configuração $4f^65d$, que possui fluorescência na região do azul e do verde. A figura 5.20 e 5.21 ilustram os espectros de excitação monitoradas nas duas regiões de comprimento de onda. Dos quais se observam as mesmas 4 linhas, ligeiramente deslocadas com relação às 4 linhas do cristal de KCl:Eu^{+2} . Esses resultados confirmam que a emissão observada em 420 nm da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ são devido à sítios de íons Eu^{+2} —vacância isolados, como pode ser observado pelos espectros de excitação de dois fótons em redes de KCl:Eu^{+2} e $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$. Enquanto que a emissão centrada em 516 nm é devido aos íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- .

Tentou-se observar novas linhas $4f^7$ de íons Eu^{+2} devido à introdução de impurezas CN^- e OCN^- em KCl:Eu^{+2} . Porém, os elétrons $4f^7$ são blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$ e não interagem com os íons moleculares. O ligeiro deslocamento observado das quatro linhas $4f^7$ para as amostras de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ com relação à KCl:Eu^{+2} é devido a alguma modificação no parâmetro da rede cristalina, pois a linha de zero-fônon de íons Eu^{+2} nesta rede se deslocam com relação à rede de KCl , como foi observado.

FIGURA 5.19: Espectro de excitação de dois fótons da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ de íons Eu^{2+} em rede de KCl com tratamento térmico de 823 K/30 min., monitorado em 420 nm.

FIGURA 5.20: Espectro de excitação de dois fótons da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ de íons Eu^{+2} em rede de KCl:KCN:OCN^- com tratamento térmico de 823 K/30 min., monitorado em 420 nm.

FIGURA 5.21: Espectro de excitação de dois fótons da transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ de íons Eu^{2+} em rede de KCl:KCN:OCN^- com tratamento térmico de 823 K/30 min., monitorado em 500 nm.

5.5. TEMPO DE VIDA

Com a finalidade de medir o tempo de vida do estado $4f^65d$ dos íons Eu^{+2} utilizou-se o sistema de medição ilustrada pelo esquema da figura 4.06, na qual foi usado um filtro de monitorização passa banda centrada em 420 nm para a observação da emissão devido aos íons Eu^{+2} em sítios isolados e um outro filtro em 500 nm para a emissão devido aos íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- . O espectro de emissão em função do tempo (varredura de "gate") é ilustrado na figura 5.22. O programa de aquisição de dados faz o cálculo do inverso do tempo de vida, como ilustra a figura 5.23. Os valores de tempo de vida medidos estão tabelados na Tabela 5.01:

TABELA 5.01

KCl:Eu ⁺²	KCl:KCN:OCN ⁻ :Eu ⁺²	
1,29 μs	τ_1	1,12 μs
	τ_2	0,95 μs

Para os íons Eu^{+2} em rede de KCl, na qual se encontram os dipolos íon Eu^{+2} —vacância cátion, o tempo de vida é da ordem de 1,3 μs , enquanto que íons Eu^{+2} em sítios isolados (dipolo I—V) em rede de KCl:KCN:OCN⁻ é da ordem de 1,1 μs , já os íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares é da ordem de 0,95 μs .

Estes resultados estão de acordo com a referência ⁽³⁰⁾, na qual foi utilizado o sistema $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{+2}$, onde foi observado duas bandas de emissão em 405 nm e 525 nm da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de íons Eu^{+2} . Essas bandas de emissão são devido à íons Eu^{+2} em sítios diferentes (íon Eu^{+2} substituindo o íon Rb^{+1} ou o íon Mg^{+2}) e o tempo de relaxação para a 1.^a banda é de 1,16 μs e para a 2.^a banda é 0,9 μs . Na referência ⁽³²⁾ foi utilizado o sistema KCl:KF:Eu⁺² onde observou-se para os íons Eu^{+2} acoplados aos íons F^- o tempo de vida de 0,8 μs (monitorando o sinal de emissão na região de 440 nm). Para íons Eu^{+2} na rede de KCl foi observado o tempo de vida de 1,2 μs . O que vem a confirmar os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas neste trabalho, evidenciando a existência de íons Eu^{+2} em sítios diferentes no sistema KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² e consecutivamente a existência de interação entre os íons Eu^{+2} e os íons moleculares OCN^- e CN^- .

FIGURA 5.22: Espectro de decaimento da emissão de íons Eu^{3+} em função da varredura de "gate".

FIGURA 5.23: Cálculo do inverso do tempo de vida pelo programa de aquisição de dados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo da viabilidade do sistema $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ como meio ativo para laser na região do infravermelho médio. A motivação para a realização deste trabalho surgiu de um trabalho de Luty⁽²⁸⁾ no qual utiliza o sistema KCl:KCN:F para esta mesma finalidade. O interesse em se utilizar os íons Eu^{+2} como meio de excitação foi devido à sua intensa banda de absorção centrada em 350 nm, a qual pode ser excitada com lâmpadas de alta potência (Xenônio) e ainda o terceiro harmônico do laser de YAG:Nd^{+3} (355 nm).

O maior problema neste trabalho foi a presença de íons moleculares OCN^- , que estão presentes na amostra, devido à falta de infraestrutura no Laboratório de Crescimento de Cristais que ainda não possui a técnica de purificação de cianetos. Sabendo-se que altas concentrações de íons moleculares OCN^- (acima de 6 mol%) em sistemas de KCl:KCN:F chegam a inibir a fluorescência vibracional do CN^- , como poderiam esses íons moleculares à baixas concentrações perturbar a interação $\text{Eu}^{+2}-\text{CN}^-$, de maneira a não se observar a emissão vibracional de CN^- . Os espectros de absorção ótica dos íons moleculares CN^- e OCN^- mostraram que os íons moleculares OCN^- são bastante sensíveis à presença de íons Eu^{+2} , como foi discutido na parte de resultados e isto indica haver maior interação entre os íons Eu^{+2} e OCN^- . Nos espectros de emissão foram observadas bandas relativas a íons Eu^{+2} em diferentes sítios em $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$. Porém, não podia se saber quais destes íons moleculares estariam acoplados aos íons Eu^{+2} nestes sítios. Para isto foi crescido a amostra de KCl:KOCN:Eu^{+2} . Pela comparação do espectro de emissão desta amostra com a de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ verificou-se que a banda de emissão em 462 nm na amostra de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$ é devido à íons Eu^{+2} em sítios acoplados a íons moleculares OCN^- . E a banda de emissão centrada em 516 nm é devido à íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- . Os diferentes tempos de vidas das transições $4f^65d \rightarrow 4f^7$ dos íons Eu^{+2} evidenciam a existência de íons Eu^{+2} em sítios diferentes, encontrando-se os valores de 1,3 μs para os íons Eu^{+2} em KCl , 1,1 μs para íons Eu^{+2} em sítios isolados e 0,9 μs para íons Eu^{+2} em sítios acoplados aos íons moleculares CN^- e OCN^- de amostras de $\text{KCl:KCN:OCN}^-:\text{Eu}^{+2}$. O espectro de emissão à temperatura ambiente de

KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² evidencia a forte interação entre os íons Eu⁺² e os íons moleculares OCN⁻, pois a interação destes íons com a rede cristalina é tão intensa que observa-se somente uma banda centrada em 505 nm. A forte interação com a rede cristalina é típica dos íons moleculares OCN⁻, que relaxam toda a energia absorvida por fônons.

Pelas técnicas de excitação de dois fótons tentou-se observar o aparecimento de novas linhas 4f⁷ pela perturbação dos íons moleculares CN⁻ e OCN⁻. Porém, os elétrons 4f⁷ são fortemente blindados pelos orbitais 5s e 5p, observando as mesmas quatro linhas ligeiramente deslocadas com relação as quatro linhas 4f⁷ de cristais de KCl:Eu⁺². Isto é devido à alguma modificação no parâmetro de rede cristalina. Nos espectros de absorção e emissão da linha de zero-fônon dos íons Eu⁺² em KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² ocorre um ligeiro deslocamento com relação à linha de zero-fônon em KCl:Eu⁺². Além disso a meia-largura de linha é maior para amostras de KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺². Desta maneira, essas diferenças observadas em cristais de KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² e KCl:Eu⁺² evidenciam a interação entre íons Eu⁺² e íons moleculares CN⁻ e OCN⁻.

Em sistemas de KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺² o que pode-se concluir é que os íons Eu⁺² realmente interagem com os íons moleculares CN⁻ e OCN⁻, porém a interação com os íons moleculares OCN⁻ deve ser muito maior. A fraca interação entre os íons Eu⁺²-CN⁻ possivelmente existente, pode excitar o modo vibracional do CN⁻, porém o processo de emissão vibracional é tão fraca, que não pode ser detectada pelo sistema de luminescência que foi utilizado neste trabalho. Embora, o mesmo seja sensível para detectar a emissão vibracional em sistemas de KCl:KCN:F. Mesmo na tentativa de tornar a interação íons Eu⁺²-CN⁻ eficiente através de tratamentos térmicos em função do tempo, não foi observado tal fluorescência. Esta amostra de KCl:KCN:F apresentam concentrações de mesma ordem para os íons moleculares CN⁻ e OCN⁻ com relação à amostra de KCl:KCN:OCN⁻:Eu⁺². Na tabela 6.01 pode-se ver as concentrações das amostras utilizadas neste trabalho comparativamente à amostra de KCl:KCN:F. O que indica que concentrações de mesma ordem de íons moleculares CN⁻ e OCN⁻ interagem diferentemente com relação à íons Eu⁺² ou à centros F.

TABELA 6.01

	Eu^{+2} (íons/cm ³)	OCN^- (mol/cm ³)	CN^- (mol/cm ³)
KCl:KCN:OCN ⁻ : Eu ⁺²	$5,1 \cdot 10^{18}$	$4,0 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{20}$
KCl:KOCN: Eu ⁺²	$6,5 \cdot 10^{17}$	$5,5 \cdot 10^{18}$	—
KCl: Eu ⁺²	$2,5 \cdot 10^{18}$	—	—
	F (centros/cm ³)	OCN^- (mol/cm ³)	CN^- (mol/cm ³)
KCl:KCN:F	$4,8 \cdot 10^{16}$	$5,3 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{20}$

A sugestão para um trabalho posterior deste sistema é a utilização da espectroscopia Raman, que torna possível um estudo mais eficaz das interações entre os íons Eu^{+2} e os íons moleculares CN^- e OCN^- . Além disso, este sistema apresenta uma característica bastante interessante, que é a forte luminescência na região verde centrada em 505 nm à temperatura ambiente. O que torna este sistema viável como meio ativo para a região visível e não para o infravermelho médio. Portanto, o próximo passo para a continuidade do estudo deste sistema seria sua caracterização como meio ativo para laser na região do verde. Outra sugestão seria o estudo da emissão vibracional dos íons moleculares CN^- via acoplamento aos íons Eu^{+2} numa amostra pura de KCl:KCN:Eu⁺². Para isto torna-se necessário técnicas de purificação de cianetos para o crescimento destas amostras.

APÊNDICE

O fluxograma do programa de aquisição de dados ilustrada na figura 4.11 é apresentada em um único bloco, sendo este o menu principal. Cada opção do menu principal é especificada por módulos:

Módulo 1: Controle de Motor de Passos

Módulo 2: Aquisição

Módulo 3: Graficar Arquivos

As figuras a seguir ilustram o fluxograma para cada módulo.

FIGURA 4.12: Fluxograma do Módulo 1: Controle de Motor de Passos.

MÓDULO 2

FIGURA 4.13: Fluxograma do Módulo 2: Aquisição.

MÓDULO 3

FIGURA 4.14: Fluxograma do Módulo 3: Gráficos Arquivos.

FIGURA 4.15: Fluxograma do Sub-módulo 3B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) Dieke, G. H.; Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals; John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- (02) Ioriatti Jr, L. C.; Dependência na temperatura de transições $f \rightarrow f$ do íon Eu^{+2} em CaF_2 ; Tese de Concurso de Livre-Docência – IFQSC/USP, 1988.
- (03) Brown, F. C.; Física de los Sólidos; Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1970.
- (04) Chase, L. L.; Phys. Rev. B, 2 (7), 2308, 1970.
- (05) Hernandez A., J; Cory, W. K.; Rubio O., J; J. Chem. Phys., 72 (1), 198, 1980.
- (06) Weakliem, H. A.; Phys. Rev. B, 6, 2743, 1972.
- (07) Oliveira N., L. A; Espectroscopia de Dois Fótons de Eu^{+2} em um campo cristalino de simetrias O_h e C_{2v} ; Dissertação de Mestrado – IFQSC/USP, 1983.
- (08) Maevskii, V. M.; Kalabukhova, E. N.; Zhukov, A. N.; Krulikovskii, B. K.; Sov. Phys. Sol. State, 17 (1), 150, 1975.
- (09) Nair, P. G.; Lingam, K. V.; Venkataraman, B.; J. Phys. Chem. Solids, 29, 2183, 1968.
- (10) Merkle, L. D.; Powell, R. C.; Wilson, T. W.; J. Phys. C: Solid State Phys., 11, 3103, 1978.
- (11) Bron, W. E.; Wagner, M.; Phys. Rev., 145 (2), 689, 1966.
- (12) Nasu, K.; Tamura, A.; Kojima, K.; Kojima, T.; J. Phys. Soc. Japan; 36 (1), 55, 1974.
- (13) Baldini, G.; Guzzi, M.; Phys. Stat. Sol., 30, 601, 1968.
- (14) Low, W; Nuovo Cimento, 14 (4), 607, 1960.
- (15) Martel, G. G.; Espectroscopia de Absorção e Emissão de CN^- em KCl, Dissertação de Mestrado – IFQSC/USP, 1986.
- (16) Griffith, J. S.; The Theory of Transition metal ions, Cambridge University Press, 1964.
- (17) Gasiorowicz, S; Física Quântica, Editora Guanabara Dois, 1976.
- (18) Koster, G. F.; Dimock, J. O.; Wheeler, R. G.; Statz Hermann; Properties of the thirty-two point groups, Massachusetts Institute of Technology, 1963.
- (19) Levine, I. N.; Quantum Chemistry, Ally and Bacon, Inc, second edition, Boston, 1970.

- (20) Ballhausen, C. J.; Introduction to ligand field theory, MacGraw Hill, New York, 1962.
- (21) Demtröder, W; Laser Spectroscopy, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1981).
- (22) Casalboni, M.; Francini, R.; Grassano, U. M.; Pizzoferrato, R.; Phys. Rev. B, 34 (4), 2936, 1986.
- (23) Muñoz F., A; Cabrera B., E.; Riveros R., H.; Patrón, M.; Rubio O., J.; Phys. Rev. B, 31 (12), 8196, 1985.
- (24) López, F. J.; Murrieta S., H.; Hernandez A., J.; Rubio O., J; Phys. Rev. B., 22 (12), 6428, 1980.
- (25) Panepucci, H. C.; Caride, A. O.; Carvalho, R.; Terrile, C.; Murrieta S., H; Rubio O., J; Solid Stat. Comm., 45 (2), 63, 1983.
- (26) Matinaga, F.; Estudo da Cinética e Formação de Agregados em Cristais Iônicos pela Técnica de Absorção de Dois Fótons, Dissertação de Mestrado -IFQSC/USP, 1985.
- (27) Castro N., J. C.; Transições de Fase de KCN, Dissertação de Mestrado -IFQSC/USP, 1977
- (28) Luty, F.; Yang, Y.; Phys. Rev. Letters, 51 (5), 419, 1983.
- (29) Souza, G. P.; Ressonância de Fano na Absorção de Dois Fótons em Defeitos Cristalinos; Dissertação de Mestrado -IFQSC/USP, 1984.
- (30) Alcala, R; Sardar, D. K.; Sibley, W. A.; J. of Luminescence, 27, 273, 1983.
- (31) Shinn, M. D.; Sibley, W. A.; Phys. rev. B, 27, 7, 1984.
- (32) Bryukvin, V. V.; Voropai, E. E.; Nizshnikov, V. V.; Parfianovich, J. A.; Penzina, E. E.; Opt. Spectrosc.(URSS), 60 (4), 473, 1986.
- (33) Hernandez A., J.; Cory, W. K.; Rubio O., J.; Japan. J. Apl. Phys., 18 (3), 533, 1979.