UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE VIDROS A BASE DE ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd^{3+} E DE VIDROS A BASE DE FLUORETO DE CHUMBO DOPADOS COM Pr^{3+} E $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

ou

Édison Pecoraro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador - Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

São Carlos - São Paulo

1999

IFSC - SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Pecoraro, Édison

Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd^{3+} e de Vidros a base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ /Édison Pecoraro - São Carlos, 1999.

Número de páginas - 200

Tese (Doutorado) - Área Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

1. Laser. 2. Espectroscopia. 3. Vidros. 4. Terras Raras. 5. Judd-Ofelt
I. Título

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
EDISON PECORARO, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 26/4/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES** (*Orientador*) (IFSC-USP)

Prof. Dr. **MÁXIMO SIU LI** (IFSC-USP)

Profª. Dra. **MARIA CRISTINA TERRILE** (IFSC-USP)

Profª. Dra. **MARIAN ROSALY DAVOLOS** (UNESP/Araraquara)

Prof. Dr. **HERMI FELINTO DE BRITO** (IQ-USP)

À Naydes, pelo amor incondicional e por sonhar...

A ignorância intelectual nulifica o coletivo;

A ignorância emocional, o indivíduo!

Agradecimentos

À **FAPESP** pela bolsa de doutoramento.

Ao **Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes** por sua orientação na realização deste trabalho.

Aos **Profs. Drs. Mauro Baesso (UEM)** e **Ronan M. Lebullenger (IFSC)** pelas amostras de vidro aluminato e fluoreto, respectivamente, estudadas neste trabalho e pelas discussões e sugestões.

Aos **Profs. Drs. Maria Cristina Terrile (IFSC)**, **Oscar L. Malta (UFPe)**, **Younés Messaddeq (IQAr – UNESP)**, **Sidney Ribeiro (IQAr – UNESP)**, **Antonio Ricardo Zanatta (IFSC)**, **Tomaz Catunda (IFSC)** e **Máximo Siu Li (IFSC)**, pelas discussões e sugestões à este trabalho.

Ao **Josimar L. Sartori** pela valiosa amizade, pelos H's, pelas piadas, pelos *sites* e por parte do que aprendi nos três anos de convivência.

A **Cláudia Tofaneli.**, secretária do Departamento de Física e Informática do IFSC pela amizade, competência e simpatia contagiante.

Ao **Luiz Antonio "Bisnaga" Silveira Camargo Jr.** e ao **Bruno Otho T. Rosa** pelo auxílio na área de informática.

Aos amigos de estudo e outras atividades em São Carlos, **Eik Tenório**, **Fernando Zonetti (São Jorge I)**, **Andréa Simone Stucchi de Camargo & Sérgio Tebchierani**, **André "Fera" Romero**, **Sandro "Carga Pesada" Márcio Lima**, **Acácio Andrade**, **Jurací A. Sampaio**, **Maria José Valenzuela Bell**, **Fernando Batagliotto**, **Quelis Freitas**, **André Luiz Pascoal (São Jorge II)**, **Cristiane Rodella & Suzana Francisco**, **Cristina Ribeiro** e **Dione Fagundes**.

À amiga doutoranda **Lígia Delgado da Villa (IQAr–UNESP)** pela revisão, sugestões e incentivo.

Aos amigos de Araraquara pelo incentivo e discussões, **Profs. Drs. Ademar e Maria das Graças da Silva** (UNESP) e sua filha **Mariana**, **Profs. Drs. Orlando e Silvana Amorim** (UNESP), **Jacy & Raeder**, **Marcos H. Kobori & Ana Maria Pires**, **Maurício Palmieri**, **Denise Bevilaqua** e **Eliana Sordi** (Fabiola, Cláudia, Roberto e Zé Luiz).

Às funcionárias da biblioteca do IFSC, **Mara, Betânia, Neusa, Cristina, Natalina, Maria Helena, Sibely, Célia, Marilza, Ana e Luciana**, pelo pronto atendimento na busca por referências e demais trabalhos, sempre com simpatia e eficiência.

Às funcionárias das bibliotecas da EESC e do IQAr (UNESP), pelo pronto atendimento e competência.

À **Wladerez Ap. Gounella Caiado e Érica Regina Fávari Signini**, da seção de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo pronto e competente atendimento.

Aos funcionários da oficina mecânica do IFSC pelo serviços e apoio.

À todas aquelas pessoas que involuntariamente seus nomes não constam aqui, e que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização espectroscópica da matriz vítrea CASM, cuja composição é 47,4%CaO 41,5% Al₂O₃ 7,0%SiO₂ e 4.1%MgO dopada com Nd³⁺, e também da matriz vítrea PbF, com composição 30PbF₂-20GaF₃-15InF₃-15ZnF₂-20CaF₂ dopada com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺. A caracterização tem por objetivo avaliar tais vidros dopados com íons lantanídeos, como meios ativos para sistemas lasers de quatro níveis, com emissões em 1076nm (⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} do Nd³⁺), 1300nm (¹G₄→³H₅ do Pr³⁺) e na região do visível e ultravioleta próximo. As propriedades espectroscópicas são discutidas a partir dos espectros transmitância e absorção; espectros de emissão no infravermelho e no visível; tempos de vida dos níveis emissores em 1076nm (Nd³⁺) e 1300nm (Pr³⁺); espectros Raman das matrizes e cálculos dos parâmetros fenomenológicos (Ω_λ) da teoria de Judd-Ofelt tanto para o Nd³⁺ quanto para o Pr³⁺. No caso do Pr³⁺ é considerada uma diferente atribuição para o nível ¹I₆ e avalia-se a inclusão dos Ω_λ , com λ ímpares, nos valores das forças de oscilador calculadas. Também avalia-se os processos de transferência de energia Pr³⁺→Yb³⁺ nos vidros PbF.

Tanto a matriz quanto os vidros CASM dopados com Nd³⁺ mostram transmissão no infravermelho até 4,5 μ m. O Nd³⁺ nessa matriz apresenta bandas de absorção largas e intensas em 800 e 590nm, ideais para bombeio com laser de diodo e laser de corante, respectivamente. A emissão em 1076nm apresenta supressão da luminescência a partir da concentração de 1% de Nd₂O₃ para o bombeio em 514nm (300 e 77K) e, a partir de 2,5% para o bombeio em 800nm (300 e 77K), devido a processos de relaxação-cruzada e decaimento via fônons. Observam-se emissões na região do visível somente via processos de conversão ascendente de energia. Os

parâmetros espectroscópicos mostram uma eficiência quântica (calculada a partir dos tempos de vida radiativo e experimental) de 95% para a emissão em 1076nm e um tempo de vida radiativo de 320 μ s, sendo de 300 μ s o obtido experimentalmente para a amostra com 0,5% de Nd₂O₃. A partir desses resultados espectroscópicos, das propriedades mecânicas (microdureza de 800MPa), temperatura de transição vítrea de 750°C, ausência de água na matriz e estabilidade química, os vidros CASM podem ser considerados como promissores para serem usados como meio ativo para lasers de estado sólido. Em testes preliminares foi observada a emissão laser em 1076nm, com bombeio pelas linhas em 514 e 800nm de um laser de Ti:Safira. A eficiência é maior quando a linha de 800nm é empregada, pois a perda via processos de relaxação-cruzada é menor.

Os vidros PbF, tanto a matriz como os dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺, apresentam uma transmissão no infravermelho até 8,8 μ m. A emissão em 1300nm do Pr³⁺ é pouco intensa, pois o coeficiente de absorção em 980nm (usado para a excitação) é pequeno. Não é observada a emissão em 1300nm a partir de excitações em 514 e 800nm. A inclusão do Yb³⁺ no vidro com 1% de Pr³⁺ aumenta em até 40 vezes a área integrada sob a banda de emissão em 1300nm. Cálculos da probabilidade de transferência de energia mostram que o processo Yb³⁺→Pr³⁺ é 8 vezes mais provável que o processo de retro-transferência. Os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt (Pr³⁺) apresentam valores negativos de Ω_2 . Somente quando os cálculos são realizados com a aproximação de Florez e Malta (reatribuição da posição do nível ¹I₆ e inclusão dos Ω_λ com λ ímpares), é que todos os parâmetros apresentam valores positivos e o erro no valor da força de oscilador calculada é minimizado. Em termos da emissão em 1300nm e estabilidade química, os vidros

PbF dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são promissores para serem empregados em amplificadores ópticos.

Abstract

This work presents the spectroscopic study results of the glass matrices CASM (47,4%CaO 41,5% Al_2O_3 7,0% SiO_2 e 4.1% MgO doped with Nd^{3+}) and PbF (30 PbF_2 -20 GaF_3 -15 InF_3 -15 ZnF_2 -20 CaF_2 doped with Pr^{3+} and $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). The objective was to evaluated theses matrices as four level lasers active media, with laser emissions in 1076nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ of the Nd^{3+}), 1300nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ of the Pr^{3+}), visible and near UV spectral regions. The results are discussed based on spectra of transmittance, absorption, infrared, visible and upconversion. Besides the lifetime of $^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) and $^1\text{G}_4$ (Pr^{3+}), the Raman spectra, the phenomenological parameters calculation of Judd-Ofelt theory to Nd^{3+} and Pr^{3+} and energy transfer between $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ are discussed too.

Both, the CASM matrix and the samples doped with Nd^{3+} , show infrared edge at 4.5 μm . The absorption spectra show broad and strong bands at 800 and 590nm, ideal for pumping it with diode and dye lasers, respectively. The emission in 1076nm show luminescence quenching from 1.0% of Nd_2O_3 , for the pumping at 514nm (300 and 77K), and from 2.5% for the pumping at 800nm (300 and 77K). Due to the cross-relaxation process and multi phonons decay. The emissions in the visible spectral region are observed only by upconversion way. Calculated quantum efficiency of 0.5% Nd_2O_3 sample for 1076nm emission by Judd-Ofelt model was 95%. The radiative lifetime of $^4\text{F}_{3/2}$ (1076nm) is 320 μs and the experimental one is 300 μs , for the same sample. From these spectroscopic results and other properties

such as microhardness (800MPa), glass transition temperature (750°C), waterless samples preparation and chemical stability, the CASM glasses can be considered as appropriate to laser active medium or windows to optical applications. Laser action at 1076nm was observed with pumping in 514 and 800nm with a Ti:Sapphire laser. The efficiency is higher when the pumping is 800nm.

Both, the PbF matrix and the Pr^{3+} and $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped samples, show infrared edge at 8.8 μm . The emission at 1300nm (Pr^{3+}) is weak due to the low absorption coefficient at 980nm. Was not observed emission at 1300nm with the pumping at 514 and 800nm. The Yb^{3+} inclusion in the 1.0% Pr^{3+} sample increase 40 times the integrated area under the emission band at 1300nm compared with the samples without Yb^{3+} . Calculations of energy transfer probability show that the process $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ is 8 times more probable than $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. The Judd-Ofelt calculations to Pr^{3+} result in negatives values to Ω_2 . Only when the Florez and Malta approximations are taken into account the values are positives and the calculated oscillator strength error is minimized. From the emission at 1300nm and chemical stability, the PbF glasses doped with $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ are candidates to be employed in optical amplifiers.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Índice	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Lista das Abreviaturas e Siglas	xv
Lista de Símbolos	xvi

CAPÍTULO 1 – Introdução

1 – Motivação

1.1 – Tecnológica	1
1.1.1 – Fibras Ópticas	2
1.1.2 – Laseres	8
1.2 – Acadêmica –	15

CAPÍTULO 2 – Vidros

2.1 – Histórico	17
2.2 – Vidros Ópticos	18
2.3 – Vidros Óxidos - Aluminato de Cálcio	21
2.4 – Vidros Halogenetos - Fluoretos	24
2.5 – HMF	25

CAPÍTULO 3 – Íons Terras-Raras e a Teoria de Judd-Ofelt

3.1 – Lantanídeos ou Terras-raras	29
3.1.1 – Histórico	29
3.1.2 – Propriedades Gerais dos Elementos	35
3.1.3 – Propriedades Óticas	37
3.1.4 – Propriedades Espectroscópicas: Luminescência	38

3.1.5 – Neodímio.....	43
3.1.6 – Praseodímio.....	47
3.2 – A Teoria de Judd-Ofelt.....	48
3.3 – A Teoria de Judd-Ofelt para o caso do Pr^{3+}	58

CAPÍTULO 4 – Conversão Ascendente e Transferência de Energia

4.1 – Conversão Ascendente de Energia.....	64
4.2 – Transferência de Energia.....	70

CAPÍTULO 5 – Parte Experimental

5.1 – Preparação e Composição das Amostras.....	76
5.1.1 – Vidros CASM.....	76
5.1.2 – Vidros PbF.....	77
5.2 – Caracterização.....	77
5.2.1 – Absorção.....	78
5.2.2 – Transmissão.....	80
5.2.3 – Luminescência.....	82
5.2.4 – Tempo de Vida.....	85
5.2.5 – Espectroscopia Resolvida no Tempo.....	87
5.2.6 – Conversão Ascendente de Energia.....	90

CAPÍTULO 6 – Resultados e Discussões

6.1 – Vidros CASM.....	90
6.1.1 – Índice de Refração.....	90
6.1.2 – Transmissão e Absorção.....	91
6.1.3 – Luminescência no Infravermelho.....	93
6.1.4 – Judd-Ofelt.....	98
6.1.5 – Conversão Ascendente de Energia.....	110
6.2 – Vidros PbF com Pr^{3+}	112
6.2.1 – Índice de Refração.....	112
6.2.2 – Transmissão e Absorção.....	112

6.2.3 – O Tratamento de Judd-Ofelt para o Pr^{3+}	114
6.2.4 - Emissão e Tempo de Vida do Nível $^1\text{G}_4$	121
6.2.5 - Luminescência no Visível e Conversão Ascendente de Energia.....	122
6.3 – Vidros PbF com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	129
6.3.1 - Transmissão e Absorção.....	129
6.3.2 - Emissão do Nível $^1\text{G}_4$ e Transferência de Energia.....	129
6.3.3 - Conversão Ascendente de Energia.....	134
 CONCLUSÕES.....	137
ANEXO A – Artigos Publicados e Submetidos à Publicação.....	141
ANEXO B – Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt.....(vide <i>CD-ROM</i>)	
ANEXO C – Método dos Mínimos Quadrados e Rotina do Programa Usado nos Cálculos dos Parâmetros de Judd-Ofelt.....(vide <i>CD-ROM</i>)	
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

Lista de Figuras

Figura 01 – Atenuação em função da distância para fibras de SiO ₂ tipo gradual.....	2
Figura 02 – Atenuação em função da distância para fibras de SiO ₂ tipo monomodo de grau.....	3
Figura 03 – Dispersão em função do comprimento de onda para fibras de SiO ₂	4
Figura 04 – Esquema de um amplificador óptico de fibra contendo Er ³⁺	7
Figura 05 – (a) espectro de absorção e (b) diagrama de níveis de energia para o Cr ³⁺ em Al ₂ O ₃	11
Figura 06 – Esquema de um laser com meio ativo de vidro dopado com Nd ³⁺ e bombeado por um laser de diodo em 808nm.....	14
Figura 07 – Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro aluminato de cálcio com 1mm de espessura preparada em: 1) atmosfera ambiente; 2) 3min a vácuo; 3) 10 min. a vácuo	22
Figura 08 – Espectros de transmissão óptica de alguns vidros de fluoreto e SiO ₂	26
Figura 09 – Obtenção dos elementos terras-raras a partir da <i>cerita</i>	30
Figura 10 – Obtenção dos elementos terras-raras a partir da <i>gadolinita</i>	32
Figura 11 – Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes na matriz de LaCl ₃ . Os semicírculos em preto correspondem aos níveis metaestáveis.....	40
Figura 12 – Espectros de absorção dos lantanídeos 2+ em diferentes matrizes.....	41
Figura 13 – Diagrama de níveis de energia dos lantanídeos 2+. Os semicírculos representam níveis emissores.....	42
Figura 14 – Diagrama dos níveis de energia do Nd ³⁺	44

- Figura 15 – Níveis de energia do Nd^{3+} (esquerda); o desdobramento destes níveis em três tipos de simetrias (centro); os espectros de absorção (direita e acima) e emissão (direita e abaixo) resultantes do íon Nd^{3+} em matriz vítrea.....45
- Figura 16 – Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido às interações eletrostática, spin-órbita e do campo cristalino.....48
- Figura 17 – Esquema representativo das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$, para ilustrar a aproximação do Método do Denominador de Energia Média.....59
- Figura 18 – Conversão ascendente de energia em Nd^{3+} e Pr^{3+} por mecanismo de ESA.....65
- Figura 19 - Esquema simplificado que representa a transferência de energia para o processo de conversão ascendente de luz. * (estado excitado); 0 (estado fundamental); $\uparrow$ (absorção); --- (transferência de energia); D (doador); A (receptor)66
- Figura 20 – Processo cooperativo de transferência de energia. Dois íons Yb^{3+} transferem simultaneamente seus estados excitados para um íon Tb^{3+} não excitado.....67
- Figura 21 – Processo cooperativo de transferência de energia envolvendo três íons Pr^{3+} em $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 67
- Figura 22 – Processo de Auzel. Dois estados excitados do Yb^{3+} são transferidos seqüencialmente para um íon Er^{3+} 68
- Figura 23 – Esquema de um sistema onde ocorre transferência de energia entre um sensibilizador e um ativador. R_s e R_a são suas respectivas coordenadas relativas.....70
- Figura 24 – Esquema do equipamento Cary usado para medidas de absorção (UV, Visível e IV).....78
- Figura 25 – Esquema do equipamento Nicolet usado para medidas de transmitância no IV e absorção no visível.....80

Figura 26 – Diagrama de níveis de energia de um material hipotético mostrando um processo de excitação e emissão envolvendo transições não-radiativas.....	82
Figura 27 – Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência no IV e visível, com laser de Ar^+	83
Figura 28 – Esquema da montagem para medidas de tempo de vida no IV.....	85
Figura 29 – Esquema da montagem para medidas de espectroscopia resolvida no tempo.....	86
Figura 30 – Esquema da montagem para medidas de conversão ascendente de energia. O laser de bombeio e o de corante são substituídos por um laser de diodo (980nm) para as medidas com Pr^{3+}	87
Figura 31 – Espectro de transmissão da matriz do vidro CASM (300K).....	91
Figura 32 – Espectro de absorção do vidro CASM com 5% de Nd_2O_3 (300K).....	92
Figura 33 – Espectros de luminescência na região do IV a 300 e 77K para a amostra com 1% de Nd_2O_3 . No destaque, a variação da área integrada sob a banda da transição em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm.....	93
Figura 34 – Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} no vidro CASM, construído a partir dos espectros de absorção, mostrando as transições no IV, da conversão ascendente de energia e os processos de relaxação-cruzada no Nd^{3+} . Os diagramas estão em escala, ou seja, a largura dos níveis corresponde à largura a meia altura das bandas de absorção correspondentes. A largura do $^4\text{I}_{9/2}$ foi obtida da referência 77.....	94
Figura 35 – Espectros de emissão no IV para as concentrações de 0,5; 2,5 e 5,0% de Nd_2O_3 a 300 e 77K. Bombeio com laser de diodo a 800nm.....	96
Figura 36 – Variação da área integrada da emissão em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . A mesma variação foi observada para as emissões em 900 e 1350nm. Laser de bombeio – diodo 800nm.....	97
Figura 37 – Variação do tempo de vida da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (1076nm) em função da temperatura e da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm.....	102

Figura 38 – Eficiência quântica calculada da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (1076nm) em função da concentração de Nd^{3+}	105
Figura 39 – Razão de Ramificação ou <i>branching ratio</i> (β) para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_1$ em função da relação $\log \Omega_4/\Omega_6$. A linha pontilhada corresponde ao valor obtido para o vidro CASM.....	107
Figura 40 – Espectro de conversão ascendente de energia da amostra com 2% de Nd_2O_3 a 300K. No destaque, a variação da intensidade da emissão em 420nm em função da potência de bombeio do laser de corante (588nm).....	111
Figura 41 – Espectro de transmissão de uma amostra com 4% Pr^{3+} (300K).....	113
Figura 42 – Espectro de absorção do vidro PbF com 4% de Pr^{3+} (300K).....	114
Figura 43 – Espectro de absorção do vidro PbF com 4% de Pr^{3+} a 300 e 4K	116
Figura 44 – Espectros de emissão no infravermelho do vidro PbF com diferentes concentrações de Pr^{3+} a 300K. No detalhe, é mostrada a variação da área integrada de emissão em função da concentração de Pr^{3+} . Bombeio – 980nm.....	121
Figura 45 – Espectros de emissão na região do visível para vidros PbF com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K. No detalhe, a variação da área integrada sob a banda em $20800cm^{-1}$. Bombeio – Ar^+ 457nm.....	123
Figura 46 – Espectros resolvidos no tempo da amostra com 0.5% de Pr^{3+} . No destaque, a variação da área da banda em 481nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) utilizada para a determinação do tempo de vida do nível 3P_0 . O bombeio foi feito com laser pulsado de corante. A duração do pulso foi de 10ns com uma taxa de repetição de 5Hz.....	124
Figura 47 – Variação do tempo de vida do nível 3P_0 em função da concentração de Pr^{3+}	124
Figura 48 – Espectros de conversão ascendente de energia para vidros PbF com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K. No detalhe, a variação da área integrada sob a banda em $20800cm^{-1}$. Bombeio- 588nm.....	125
Figura 49 – Variação do <i>log</i> da área integrada da banda referente à transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ em função do tempo de atraso, para as amostras com 0,5% e 4 % de Pr^{3+}	126

- Figura 50 – Variação da intensidade de emissão de conversão ascendente de energia (20800cm^{-1}) em função da potência de bombeio do laser de corante (588nm). Amostra com 1% de Pr^{3+} , 300K.....127
- Figura 51 – Diagramas representativos dos níveis de energia do Pr^{3+} no vidro PbF , construído a partir dos espectros de absorção, mostrando os processos de conversão ascendente de energia no Pr^{3+} . (A) e (B) são íons praseodímio vizinhos.....128
- Figura 52 – Comparação da absorção na região de 980nm para vidros PbF somente com Pr^{3+} e com Pr^{3+} e Yb^{3+} . As setas indicam os baricentros das respectivas bandas de absorção (960nm p/ a amostra com 1% Pr^{3+} :1% Yb^{3+} e 1004nm para a com 1% Pr^{3+}) (300K).....129
- Figura 53 – Comparação da luminescência no IV dos vidros PbF com Pr^{3+} e Pr^{3+} + Yb^{3+} . Laser de bombeio – 980nm (250mW), 300K.....131
- Figura 54 – Diagrama de níveis de energia mostrando o processo de conversão ascendente de energia e luminescência no IV nos vidros PbF com Pr^{3+} e Yb^{3+} (laser de bombeio – 980nm, 250mW).....132
- Figura 55 – Recobrimento espectral (*Spectral overlap*) entre Pr^{3+} e Yb^{3+} no caso da retro-transferência (a) e no caso da transferência de energia direta (b). Os espectros são normalizados de maneira que a área sob cada curva é igual a 1.....133
- Figura 56 – Conversão ascendente de energia nos vidros PbF com Pr^{3+} e Yb^{3+} (laser de bombeio – 980nm, 250mW, 300K).....135
- Figura 57 – Áreas integradas sob as bandas de emissão de conversão ascendente de energia em 480, 540 e 600nm.....135

Lista de Tabelas

Tabela 01 – Fontes de obtenção, localização dos depósitos e abundância das terras-raras.....	34
Tabela 02 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. As configurações propostas foram obtidas por Hund (1927), enquanto que a observada vem da referência 49.....	36
Tabela 03 – Estados de oxidação mais estáveis para os íons terras-raras.....	37
Tabela 04 – Parâmetros de intensidade para o íon Pr^{3+} em $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$	61
Tabela 05 – Parâmetros de intensidade e densidade de dopante no vidro CASM com diferentes concentrações de neodímio. Para os cálculos destes parâmetros foram utilizados os espectros de absorção, como o da Figura 32.....	99
Tabela 06 – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para diferentes matrizes: CANB (vidro composto por Ca, Al, Na e Ba); CANS (vidro composto por Ca, Al, Na e Sr); CASM (o vidro em estudo neste trabalho); YAG (<i>yttrium aluminium garnet</i>); ED-2 é um vidro laser comercial a base de silicato.....	100
Tabela 07 – τ_{rad} (tempo de vida radiativo); A (probabilidade de transição); β razão de ramificação; η (eficiência quântica); σ seção eficaz de emissão. A transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ não foi detectada e teve sua energia atribuída de acordo com os espectros de absorção.....	103
Tabela 08 – Efeito nefelauxético em diferentes matrizes vítreas. n é o índice de refração. Os valores dos picos de emissão foram obtidos da referência 78 e os dos índices de refração da referência 124. O vidro Aluminato corresponde a uma matriz de Aluminato de Cálcio (somente Al_2O_3 e CaO).....	108
Tabela 09 – Raios iônicos dos principais componentes dos vidros da tabela 08. Como todos são vidros óxidos, foi omitido o raio do oxigênio.....	110
Tabela 10 – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos para a amostra com 4% de Pr^{3+}	118

Tabela 11 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 3, 4, 5 e 6 e incluem a transição ($^3P_2 + ^1I_6$) . Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+}	119
Tabela 12 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 4, 5 e 6 e foi excluída a transição 3P_2 . Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+}	120
Tabela 13 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 4, 5 e 6 e excluem a transição ($^3P_2 + ^1I_6$) . Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+}	120
Tabela 14 – Parâmetros microscópicos de transferência de energia para um mecanismo do tipo dipolo-dipolo.....	132

Lista das Abreviaturas e Siglas

IFSC	Instituto de Física de São Carlos
UEM	Universidade Estadual de Maringá - Pr
IQAr	Instituto de Química de Araraquara
IV	Infravermelho
UV	Ultravioleta
VIS.	Visível
TR	Terra(s) – Rara(s)
Ln	Elemento lantanídeo
Ln^{3+}	Íon lantanídeo com número de oxidação 3+.
CC	Campo Cristalino.
CL	Campo Ligante.
CASM	Vidros a base de Aluminato de Cálcio (cálcio, alumínio, silício e magnésio).
CANB	Vidros a base de Aluminato de Cálcio (cálcio, alumínio, sódio e bário).
CANS	Vidros a base de Aluminato de Cálcio (cálcio, alumínio, sódio e estrôncio).
ED – 2	Vidro silicato
PbF	Vidro a base de Fluoreto de Chumbo
X ⁻	Halogeneto
<i>HMF</i>	do inglês <i>Heavy Metal Fluoride</i> (Fluoreto de Metal Pesado)
ZBLAN	Vidro Fluoreto (zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio)
$4f \rightarrow 4f$	Transições intra-configuracionais (dentro da camada 4f)
$4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$	Transições inter-configuracionais (entre as camadas 4f e 5d)
<i>r.m.s. error</i>	do inglês <i>Root Means Square error</i>
TE	Transferência de Energia

Lista de Símbolos

α	Coefficiente de absorção.
ν	Frequência.
$\bar{\nu}$	Frequência do baricentro da banda.
x	Espessura da amostra
n	Índice de refração
nf	número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia.
λ	Comprimento de onda.
c	Velocidade da luz.
h	Constante de Planck.
m	Massa do elétron.
I	Intensidade de absorção ou emissão.
P_{laser}	Potência do laser que incide na amostra.
$[]$	Concentração do composto, do íon ou do elemento.
ρ ou N	Densidade de íons.
F	Força de oscilador
Ω_{λ}	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.
A	Probabilidade de transição.
β	Razão de ramificação da luminescência.
σ	Seção eficaz de emissão.
τ	Tempo de vida.
W_{nr}	Taxa de decaimento não-radiativo.
Q	Concentração de íons a partir da qual ocorre supressão da luminescência.
η	Eficiência quântica.
H_{ri}	Hamiltoniano de interação eletrônica.
H_{so}	Hamiltoniano de interação <i>spin</i> -órbita.
H_{CL}	Hamiltoniano do campo ligante.
$C_{\text{s-a}}$	Microparâmetro de transferência de energia sensibilizador-ativador.
R_{C}	Raio crítico para transferência de energia.
$P_{\text{s-a}}$	Probabilidade de transferência de energia sensibilizador→ativador.

CAPÍTULO 1

Introdução

1- Motivação

Neste capítulo justificar-se-ão as motivações tecnológica e acadêmica para a realização deste trabalho, abordando as possíveis aplicações dos materiais aqui estudados em sistemas de amplificadores ópticos, lasers de estado sólido, etc.

1.1 - Tecnológica

Na literatura são encontrados diversos estudos sobre matrizes vítreas que apresentam boa transmissão na região do infravermelho, baixa energia de fônons e boa resistência química e mecânica. Esse interesse vem do desejo de aumentar a capacidade e diminuir os custos, na obtenção de sistemas de telecomunicações via fibras ópticas e de novos lasers, que podem ser empregados também em outras áreas. Duas novas matrizes foram estudadas neste trabalho, a saber: vidro a base de aluminato de cálcio, com baixa concentração de sílica e; vidro a base de fluoreto de chumbo com substituição de íons Cd^{2+} por Ca^{2+} para aumentar a resistência frente a corrosão pela água. A seguir serão introduzidas informações sobre algumas características de fibras ópticas e sistemas lasers, para que o leitor possa localizar a contribuição deste trabalho para o desenvolvimento desses sistemas.

1.1.1 - Fibras Ópticas

Os sistemas de telecomunicações podem ser considerados o combustível da chamada globalização. Sem saber os preços das ações na Ásia ou a “temperatura política” no Oriente Médio a economia de um país pode sofrer grandes perdas e gerar problemas sociais a curto prazo que, somente seriam resolvidos a longo prazo. Portanto, um país estar inserido dentro do novo mercado global significa que seus sistemas de telecomunicações são constantemente atualizados. Essa atualização implica desde o incremento no potencial energético disponível, obtenção de sistemas de processamento rápido de dados até a substituição das linhas com base em fios de cobre por fibras ópticas.

Desde 1977¹, quando as fibras ópticas foram usadas pela primeira vez em circuitos de telefonia, a pesquisa na melhoria da qualidade das fibras e a busca por novos materiais tem aumentado. Desde o início, as fibras empregadas nas redes de comunicação são aquelas de sílica (SiO_2). Apesar de existir fibras de polímeros, mais baratas e mais fáceis de produzir, as fibras de sílica possuem características ópticas e mecânicas melhores do que aquelas. Para a transmissão dos sinais nas fibras de SiO_2 são empregados lasers com emissões em 850, 1300, 1380 e 1550nm. Nesses comprimentos de onda as fibras apresentam diferentes atenuações, como mostrado nas Figuras 01 e 02:

Figura 01- Atenuação em função da distância para fibras de SiO_2 tipo gradual.

Figura 02- Atenuação em função da distância para fibras de SiO₂ tipo monomodo degrau[♦].

A transmissão de luz por fibras ópticas não é 100% eficiente. Alguma luz é perdida, causando atenuação do sinal. Vários mecanismos estão envolvidos, incluindo a absorção por materiais dentro da fibra e a dispersão e fuga de luz para fora do núcleo da fibra. O grau de atenuação depende do comprimento de onda da luz transmitida. Isso faz com que o comprimento de onda de operação seja uma característica importante num sistema de fibras. A escolha do comprimento de onda para a transmissão depende não somente da perda na fibra, mas também das fontes de luz disponíveis e de outras propriedades da própria. As perdas nas fibras de sílica na proximidade do infravermelho são muito mais baixas do que a atenuação do sinal em outros sistemas de mídia com capacidade de transmissão comparáveis. A atenuação é muito baixa em 1300nm, e até mais baixa em 1550nm. Na atenuação próxima a 1300nm, há uma perda de 20dB (20 decibéis*) depois de 50km. Na atenuação em 1550nm, essa perda ocorre depois de 80km. Isso permite que sinais atravessem 50 a 100km de fibra sem amplificação.

[♦] gradual e degrau referem-se à maneira como varia o índice de refração do núcleo para a casca da fibra.

* decibel é uma unidade de medida logarítmica entre a potência de saída e de entrada:
dB = log (Psaída/Pentrada)

Apesar de apresentar uma menor atenuação em 1550nm, a dispersão cromática total nesse comprimento de onda é muito alta, mas se aproxima de zero na região de 1300nm (vide Figura 03):

Figura 03 - Dispersão em função do comprimento de onda para fibras de SiO_2 .

A dispersão é o alargamento espacial e temporal do pulso luminoso que viaja pela fibra. O alargamento espacial é chamado dispersão cromática, e é devido à relação entre o índice de refração do núcleo e os diferentes comprimentos de onda do pulso que por ele se propagam. O alargamento temporal é chamado dispersão temporal e é devido à efeitos de guia de onda entre o núcleo e a casca. A dispersão é importante porque, conforme os pulsos se espalham, eles podem se sobrepor e interferir uns com os outros, limitando a velocidade de transmissão de dados.

Para o comprimento de 1550nm não há uma solução conhecida para o problema da dispersão total. Mesmo um feixe de laser de largura de linha igual a zero em 1550nm

(inexistente até o momento), apresentaria dispersão ao entrar na fibra. A solução para não haver dispersão cromática é empregar um laser em 1300nm.

Os sistemas de fibras monomodo em 1996, podiam transmitir 2,4Gbit/s por distâncias de 30 a 50km sem amplificação ou repetidores em 1300nm¹. Os sistemas em desenvolvimento prometem transmitir de 5 a 10Gbit/s em distância similares. Essa performance é boa o suficiente para que as fibras monomodo sejam agora praticamente o único tipo que a indústria telefônica usa fora da rede de assinantes. Mas para algumas finalidades, como cabos submarinos, os projetistas gostariam de enviar sinais ainda mais longe sem amplificação. A maneira mais simples de estender a distância de transmissão parece ser aumentar a potência do sinal de entrada. Entretanto, a vida útil dos lasers semicondutores diminui com o aumento da potência operacional, mas fundamentalmente, a própria fibra tem uma capacidade de potência de transmissão limitada. Aumentar a potência acima de dezenas de mW pode desencadear efeitos não lineares que distorceriam o sinal óptico. Dezenas de mW podem não parecer tanto assim, mas o fator crítico é a densidade de potência, e esta é alta, porque ela está concentrada em um núcleo de fibra muito pequeno, de até 9µm. Além disso, a luz viaja muitos quilômetros através da fibra e interações pequenas são acumuladas. Portanto, o aumento da potência além de um certo nível causa mais problemas do que resolve.

Como visto até aqui, existe uma necessidade de se utilizar a janela na região de 1300nm para transmissão por longas distâncias, como cabos intercontinentais ou mesmo dentro de um território muito grande. Para isso, necessita-se também de repetidores ou amplificadores de sinal para recuperar as perdas pela interação da luz com o material da fibra. A maioria dos sistemas usa a amplificação eletrônica, que converte o sinal óptico em sinal elétrico e, então, o amplificam e o limpam para excitar um outro transmissor óptico.

Em contraste, um amplificador óptico recebe um sinal óptico de entrada e o amplifica para gerar um sinal óptico de saída forte. Em nenhum momento o sinal é convertido na forma eletrônica.

Essa simplicidade conceitual é uma atração dos amplificadores ópticos. A simplicidade promete em última instância custos mais baixos, pois um amplificador óptico requer menos componentes e, justamente por isso, oferece maior confiabilidade. Isso é crítico no caso de cabos submarinos, pois a localização e substituição de repetidores mortos no fundo do oceano é difícil e cara. Entretanto, em muitas aplicações a vantagem dos amplificadores ópticos é que eles podem amplificar qualquer sinal que o sistema esteja transmitindo, desde que esteja dentro de sua faixa operacional. Os repetidores eletro-ópticos precisam ser projetados para operar em uma determinada taxa de transmissão de dados, tal como 45Mbit/s. Se houver necessidade de transmitir a uma taxa de 150Mbit/s todos os repetidores da rede teriam que ser substituídos. Não é o caso com os amplificadores ópticos, pois eles podem trabalhar com 150Mbit/s tão facilmente quanto com 45Mbit/s, contanto que ambos os sinais estejam na mesma faixa de comprimento de onda do amplificador. Outra vantagem é a sua habilidade de amplificar simultaneamente sinais múltiplos em diferentes comprimentos de onda em sua banda de operação e com o ruído intrínseco muito baixo. Por exemplo, um amplificador de fibra contendo Er^{3+} pode amplificar sinais em 1530, 1540 e 1550nm, sem deixar que eles interfiram um com o outro. A Figura 04 mostra o funcionamento básico de um amplificador de fibra¹:

Figura 04 - Esquema de um amplificador óptico de fibra contendo Er^{3+} .

O sinal óptico fraco entra na fibra e passa por um isolador óptico, que bloqueia a luz espalhada que poderia causar ruído, e um filtro que transmite o comprimento de onda do sinal. Ele então entra na fibra dopada (normalmente com vários metros de comprimento). O laser de bombeio excita a outra extremidade da fibra dopada, populando os níveis excitados dos íons terras-raras para que a luz do sinal provoque a emissão estimulada e consequentemente a amplificação. Um isolador óptico na extremidade direita do amplificador encaminha o sinal amplificado à fibra de saída, separando-o da luz de bombeio.

Atualmente poucos amplificadores ópticos estão em uso. Uma grande desvantagem é que eles são praticamente apenas para 1550nm (empregando o laser de semicondutor InGaSP), mas a maioria dos sistemas de fibras transporta sinais em 1300nm. Os amplificadores de fibras dopadas com Er^{3+} são excitados por lasers semicondutores em 980 ou 1480nm e amplificam sinais entre 1520 e 1560nm. Pode ser adicionado Yb^{3+} à fibra para absorção em outros comprimentos de onda, incluindo 1064nm dos lasers de

YAG:Nd³⁺. A adição do Yb³⁺ tem como objetivo aumentar a absorção em 980nm e transferir essa energia absorvida para o Er³⁺.

Os amplificadores em 1300nm contém fibras dopadas com Pr³⁺, mas seu desempenho não é tão bom quanto as fibras dopadas com Er³⁺. A busca por uma matriz na qual o Pr³⁺ seja tão eficiente quanto o Er³⁺ na fibra de sílica, passa por vidros a base de sulfeto^{2,3,4}, fluoretos^{5,6,7}, fosfatos^{8,9}, teluretos^{10,11} e cristais com diferentes composições^{12,13,14}. Amplificadores de fibra com Pr³⁺ bombeados com laser de diodo já têm sido reportado⁵. Outros trabalhos tratam da sensibilização do Pr³⁺ por outros íons terras-raras^{8,9}, para aumentar a eficiência da absorção e da emissão, e também utilizar lasers de diodo para o bombeio, mantendo as dimensões do amplificador as menores possíveis.

1.1.2 - Laseres

Durante os primeiros anos da década de 50, o americano Charles Hard Townes e os russos Alexandr Mikhailovich Prokhorov e Nikolai Gennadievich, desenvolveram um dispositivo chamado *maser*. A palavra é um acrônimo de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação de Microondas por Emissão Estimulada de Radiação)¹⁵. Quase imediatamente após isso, começaram as especulações se tal fenômeno poderia ser encontrado na região óptica do espectro eletromagnético. Em 1958, Townes e Arthur L. Schawlow¹⁵ previram as condições para se obter *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação). Então, em julho de 1960 Theodore H. Maiman anunciou a primeira operação satisfatória de um dispositivo de *maser* óptico, ou seja, um *laser*. A partir dessa data desenvolveram-se lasers nos estados sólido, gasoso e líquido¹⁵, o que permitiu também o

surgimento de técnicas espectroscópicas que empregaram lasers como fonte de radiação. Isso possibilitou ampliar a resolução dos estudos das propriedades da matéria, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais e compreensão de fenômenos até então obscuros.

Princípio de Funcionamento de Uma Fonte de Luz Incoerente - em uma fonte de luz convencional, como uma lâmpada de vapor de mercúrio ou sódio, uma corrente elétrica passa pelo sistema, no caso os átomos gasosos. Isso faz com que estes átomos passem para um estado excitado devido a absorção daquela energia. Após isso, cada átomo retorna espontaneamente (ou seja, sem indução externa), para o seu estado fundamental, emitindo a energia absorvida na forma de fótons com direções aleatórias. Estes fótons emitidos não possuem nenhuma relação de fase entre si, havendo uma variação de fase a cada ponto e a cada momento. Isso gera uma luz incoerente.

A Emissão Estimulada - consideremos agora o caso no qual a luz interage com um sistema atômico de um certo tipo. Se um fóton incidente possui energia suficiente, este pode ser absorvido pelo sistema, levando esse último a um estado excitado. Isso foi discutido por Einstein em 1917¹⁵, que afirmou: “Um átomo excitado pode retornar a um estado de menor energia (não necessariamente o fundamental), através da emissão de um fóton por meio de dois mecanismos distintos. No primeiro mecanismo o átomo emite energia espontaneamente, enquanto que no segundo, este é induzido à emissão pela presença de uma radiação eletromagnética com frequência apropriada”. Esse segundo processo é conhecido como emissão estimulada, e é a chave do princípio de funcionamento de um laser. Uma característica desse processo é que o fóton emitido está em fase com a onda e

possui a mesma polarização (do fóton estimulador) e a mesma direção de propagação da onda que provocou a emissão estimulada. Desse modo o fóton é dito estar no mesmo “modo” da onda incidente, e é adicionado à esta, aumentando a densidade de fluxo. Devido à estas características, essa luz é chamada coerente.

Inversão de População - geralmente os átomos estão no estado de mais baixa energia (estado fundamental), e isso faz com que a absorção da onda eletromagnética tenha uma probabilidade de ocorrer maior do que a emissão estimulada. Porém, se imaginarmos o caso onde uma substancial porcentagem dos átomos estiverem no estado excitado, o processo predominante será o da emissão estimulada. Esse esvaziamento da população de um estado de mais baixa energia para um estado de maior energia é conhecido com inversão de população.

Os Componentes - um laser é composto basicamente de três elementos: a) elemento ativo (barra de cristal; vidro; tubo contendo gás; cuba com solução do elemento ativo; junção de semicondutores p-n); b) fonte de bombeamento pulsada ou contínua (lâmpada de Hg ou Xe; fonte de corrente contínua; outro laser); c) espelhos e semi-espelhos, que podem ser externos ao elemento ativo ou, no caso de alguns lasers sólidos, as próprias faces do sólido.

A Natureza do Meio ativo - o meio ativo para laser pode se apresentar no estado sólido, gasoso ou em solução. De acordo com essa característica, designamos o laser como: laser sólido, gasoso ou líquido. Para lasers sólidos podemos ter cristais dopados com íons de metal de transição¹⁵ (como o Rubi - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), cristais dopados com íons de terras-

raras¹⁵ (como Nd^{3+} , Ho^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} em matrizes como CaWO_4 , Y_2O_3 , SrMoO_4 , LaF_3 , *garnet* (granada) de ítrio e alumínio -YAG-, etc), ou vidros, também dopados com íons terras-raras^{16,17} (como Nd^{3+} em vidros fluoretos). Também para o estado sólido temos os lasers de semicondutores¹⁵ (como o de GaAs, GaInAsP/InP, entre outros).

Para lasers gasosos o meio ativo é um gás contido em um tubo transparente¹⁵ Ar, Kr, CO_2 , HF, Ne, Xe, e N_2) ou uma mistura gasosa (He-Ne), que é ionizado devido à aplicação de um campo elétrico.

Estados Metaestáveis ou Níveis Laser - para compreender o que são os estados metaestáveis, consideremos um cristal de rubi, o primeiro meio ativo usado na obtenção de um laser ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$). Na Figura 05 temos os espectro de absorção e o diagrama de níveis de energia do Cr^{3+} em Al_2O_3 ¹⁵:

Figura 05 - (a) espectro de absorção e (b) diagrama de níveis de energia para o Cr^{3+} em Al_2O_3 ¹⁵.

O rubi tem coloração vermelha, pois os íons Cr^{3+} apresentam bandas de absorção nas regiões do azul e do verde do espectro (Figura 05a). Para a excitação do Cr^{3+} no rubi, necessita-se de alta potência de bombeio. Por isso, uma fonte luminosa que emite pulsos

com duração de microsegundos (μs) é empregada para o bombear os íons Cr^{3+} do estado fundamental para os estados excitados (Figura 05b). Os íons excitados rapidamente relaxam ($\cong 100\text{ns}$), perdendo energia para a rede cristalina através de processos não-radiativos. Eles decaem para estados intermediários, de energias muito próximas, e que possuem tempo de vida longo. Permanecem nestes estados metaestáveis por vários milissegundos ($\cong 3\text{ms}$ na temperatura ambiente), antes de ao acaso, ou em muitos casos espontaneamente, decair para o estado fundamental. Este decaimento é acompanhado pela emissão de um fóton característico da fluorescência do rubi, com uma banda de emissão centrada em $694,3\text{nm}$. Esses fótons são emitidos em todas as direções, originando assim uma fonte de luz incoerente. Entretanto, quando a taxa de bombeamento é aumentada um pouco, ocorre uma inversão de população, e os primeiros fótons emitidos espontaneamente provocam uma reação em cadeia. Os fótons emitidos na direção das faces espelhada e semi-espelhada do cristal cilíndrico de rubi são refletidos, e provocam a emissão de mais fótons dos estados metaestáveis. Estes últimos estão em fase entre si e tem a mesma direção de propagação dos fótons originais. Por esse processo, a quantidade de fótons vai aumentando e, quando essa quantidade atinge um valor suficiente, acima daquele da reflexão da face semi-espelhada do espelho de saída, ocorre a emissão de um pulso de luz coerente, intenso, de cor vermelha, com $0,5\text{ms}$ de duração e com largura de linha de $0,01\text{mm}$. Um sistema atômico como esse é chamado de laser de três níveis: (1) bandas de absorção; (2) estado metaestável; (3) estado fundamental e está representado na Figura 05 (b).

Uma maneira de aumentar o ganho (a diferença de população entre o estado excitado e o fundamental) de um laser é o chamado *Q-switching* (literalmente "chaveamento-Q")¹⁸. O fator Q é um fator de qualidade, que mede a capacidade de uma cavidade laser emitir fótons com grande intensidade a partir de um bombeio moderado. Q é

dado pela relação entre a energia estocada na cavidade e a potência dissipada na mesma cavidade¹⁸.

A técnica de *Q-switching* é usada para se obter um intenso e curto pico de oscilação do laser. Durante o processo de bombeamento, o fator de qualidade Q degrada por alguns meios e o ganho pode atingir um alto valor sem oscilação. A degradação do fator Q é devido a um aumento do limiar de inversão, para um valor maior do que aquele obtido pelo bombeamento. Quando a inversão de população atinge seu pico, Q é restaurado abruptamente para seu alto valor. O ganho a cada passada pelo meio ativo agora é bem acima do limiar de inversão. Isto causa um aumento extremamente rápido da oscilação e, simultaneamente, uma exaustão da população do nível laser. Este processo converte a maior parte da energia que foi armazenada pelos íons excitados no nível laser em fótons.

O laser de YAG:Nd³⁺, assim como o de rubi, é bombeado por uma lâmpada pulsada, que emite pulsos de alta intensidade para que o processo de população do nível metaestável seja eficiente. Nesse caso, tanto a lâmpada como o bastão (*rod*) do meio ativo tem que ser refrigerados (normalmente isso é feito com água circulando por um tubo helicoidal que envolve a cavidade). Devido à essas necessidades técnicas, as dimensões e a infra-estrutura (bombas e filtros de água, salas e mesas) necessárias para a instalação e o funcionamento de um laser daquele tipo, são consideravelmente grandes. Atualmente, já estão disponíveis no mercado lasers que utilizam laser de diodo para o bombeio¹⁹. Um esquema desse tipo de montagem é mostrado na figura 06:

Figura 06 – Esquema de um laser com meio ativo de vidro dopado com Nd^{3+} e bombeado por um laser de diodo em 808nm.

Na figura 06, um laser de semiconductor emite em 808nm e o feixe é focalizado no disco de vidro por uma lente. O cristal de PZT é utilizado para variar o comprimento da cavidade, através da aplicação de uma corrente. A vantagem desse sistema em relação aos bombeados por lâmpadas é evidente, e mesmo em termo de potência de bombeio, atualmente já estão disponíveis lasers de semicondutores com potências de até 40W.

1.2 – Acadêmica

Além da motivação tecnológica, o interesse acadêmico nessas novas matrizes está no estudo das transições $f-f$ dos íons Nd^{3+} e Pr^{3+} , através da teoria semi-empírica de Judd-Ofelt.

Em 1937, van Vleck, et al²⁰, discutiam sobre a origem das transições intensas observadas experimentalmente em compostos de terras-raras. Concluíram que essas transições eram intraconfiguracionais, isto é, entre níveis de uma mesma configuração (4f no caso), e também que o mecanismo pelo qual elas ocorriam era predominantemente por dipolo-elétrico. Entretanto, pelas leis da mecânica quântica, transições via mecanismo de

dipolo-elétrico entre estados $4f$ puros (sem mistura com outros estados), dentro de uma mesma configurações são proibidas (Regra de Laporte). Essa proibição ocorre porque todos os níveis dentro de uma mesma configuração possuem mesma paridade para suas funções de onda, e como foi afirmado, transições entre estados de mesma paridade são proibidas. Porém, as transições eram observadas experimentalmente e tentou-se construir um modelo teórico para explicá-las. Somente em 1962 dois pesquisadores, Bryan R. Judd²¹ e G. S. Ofelt²², independentemente, chegaram a um modelo que reproduzia satisfatoriamente os resultados experimentais, utilizando nos cálculos funções de onda que continham as misturas de estados $4f$ e $5d$. Este ficou conhecido como a Teoria de Judd-Ofelt, e se aplica a quase todos os casos dos íons terras-raras. Para alguns íons como o Pr^{3+} e o Tm^{3+} , dependendo da matriz, são obtidos resultados que não tem significado físico. Para tentar solucionar este problema, atualmente existem novas propostas com algumas alterações no modelo de Judd-Ofelt que fornecem resultados satisfatórios.

Como citado acima, neste trabalho a teoria de Judd-Ofelt foi empregada no estudos do Nd^{3+} e do Pr^{3+} . No caso do Nd^{3+} o objetivo foi obter os parâmetros espectroscópicos (razão de ramificação, eficiência, seção de choque de emissão, etc.) para situar o vidro a base de aluminato com outros da literatura. No caso do Pr^{3+} , o objetivo foi, além de obter os parâmetros espectroscópicos, também verificar a validade da teoria de Judd-Ofelt para o Pr^{3+} nesta nova composição de vidro fluoreto. Além disso, verificar a influência dos termos ímpares do campo cristalino nos valores obtidos dos parâmetros fenomenológicos Ω_λ , para o caso do Pr^{3+} , através da aplicação das aproximações feitas por Florez, et al²³.

CAPÍTULO 2

Vidros

2.1 - Histórico²⁴

Conforme narração do historiador romano Plínio, o vidro foi descoberto acidentalmente devido a alguns mercadores Fenícios que o introduziram por volta do ano 5000 a.C.

— “Desembarcados às margens do rio Belo, na Síria, acenderam um fogo de campo e usaram para apoiar as panelas alguns blocos de nitrato de sódio retirados da carga que transportavam. ... o Natrão, fundindo-se por causa do calor do fogo e misturando-se com a areia da praia, originou um novo líquido transparente formado dessa mistura...”

Trata-se provavelmente de uma lenda, pois muitas vidrarias na antiguidade e ainda nos tempos de Plínio costumavam se abastecer da areia das margens do rio Belo.

Os romanos contribuíram muito, por volta do ano 100 a.C., para o desenvolvimento das indústrias do vidro. Iniciaram a produção de vidro por sopro dentro de moldes, aumentando em muito a possibilidade de fabricação em série das manufaturas. Eles foram os primeiros a inventar e usar o vidro para janelas.

O vidro de janela, é uma solução sólida resultante da solidificação progressiva, sem traços de cristalização, de misturas homogêneas em fusão, formadas principalmente por sílica, soda e cal. Existem outras definições para o vidro sob o ponto de vista termodinâmico, viscosidade, etc., mas que aqui não serão abordados. Para fabricar o vidro, é preciso fundir juntos três elementos básicos:

1º - Um vitrificante- a sílica, introduzida em forma de areia;

2º - Um fundente- soda ou potassa, em forma de sulfato ou de carbonato (abaixa a temperatura de fusão da sílica);

3º - Um estabilizante- o cal em forma de carbonato (atribui ao vidro uma resistência maior aos ataques da água).

Na construção civil, o vidro, devido às suas peculiares características de transparência e dureza superficial, representa a melhor resposta à necessidade de contato com o exterior, ao mesmo tempo em que assegura proteção. Foi no início do século XX que a história tornou protagonista a evolução arquitetônica do vidro. Surgem assim vidros de um alto padrão tecnológico que contribuem para tornar a casa mais confortável. Surgem também as janelas termicamente isolantes, os vidros coloridos filtrantes e refletivos, os vidros temperados e laminados para a segurança, os vidros perfilados, etc.

2.2 - Vidros Ópticos

Embora os vidros ópticos venham sendo estudados e utilizados em aplicações tecnológicas desde o século passado, ainda hoje estes representam a família de vidros que mais desperta interesse tanto do ponto de vista científico quanto de suas aplicações. Esses vidros apresentam como característica principal sua homogeneidade e seletividade em função do comprimento de onda da luz. Para cada aplicação desejada procura-se um tipo de vidro adequado, seja com um índice de refração específico, um determinado coeficiente de absorção óptica, um comportamento térmico específico, etc.

Segundo a literatura o estudo de materiais que transmitem na região do infravermelho²⁵ (comprimento de onda pelo menos até 6µm) foi iniciado devido ao interesse de utilizá-los em sistemas ópticos. Preferivelmente estes materiais deveriam ter as seguintes propriedades: ponto de fusão acima de 500°C, resistência mecânica, resistência

à choque térmico comparável aos vidros silicatos convencionais, e ser possível de produzi-los em escala comercial e a um custo relativamente baixo. Dentre os vários tipos de materiais que transmitem na região do infravermelho os sistemas vítreos se mostraram satisfatoriamente próximos das características desejadas²⁶.

A absorção de energia na região do infravermelho¹⁹ depende essencialmente das vibrações atômicas. Para a absorção estar numa frequência mais baixa (longo comprimento de onda), as forças de atração entre os íons devem ser baixas e a massa dos íons deve ser alta. Idealmente, íons pesados com pouca carga como Cs^+ ou I^- poderiam ser usados. Este raciocínio, entretanto, está limitado às propriedades físicas requeridas do vidro usado, i.e., boa resistência, baixa solubilidade em água, alto ponto de fusão e resistência a choques térmicos.

Abaixo destacam-se alguns dos principais sistemas vítreos pesquisados nas últimas décadas.

1 - *Vidros Óxidos*- Silicatos, Boratos, Fosfatos, Germanatos, Antimonatos, Aluminatos de Cálcio e Teluratos.

2 - *Vidros Elementais*²⁷ -Teluretos e Selenetos

3 - *Vidros Sulfitos*^{4,28} - Variações do Arsênico trissulfito e Sulfito de Germânio

4 - *Vidros Fluorados*^{29,30} - Fluoroberilatos, Fluorozirconatos e Fluorofosfatos

Os grupos (2) e (3) foram desconsiderados no decorrer dos estudos devido as temperaturas de fusão serem inerentemente baixas, a baixa resistência mecânica e ao alto custo de produção.

Visto que os vidros fosfatos e boratos do grupo (1) apresentam propriedades de transmissão na região do infravermelho inadequadas, discute-se a seguir os cinco sistemas remanescentes deste grupo:

Silicatos^{4,5,31,32}: a transmissão máxima na região do infravermelho pode ser atingida em torno de 3 μ m para vidro de espessura razoável. Os silicatos que apresentam transmissão mais satisfatória nesta região espectral são a sílica fundida, silicatos com alto teor de chumbo e silicatos de bário e titânio.

Germanatos^{33,34}: este sistema seria provavelmente o mais razoável para produzir um material com as especificações requeridas. A escassez e o custo extremamente altos dos compostos de germânio sugeriram que um sistema mais econômico deveria ser antes investigado.

Antimonatos³⁵ e teluratos^{36,37}: Apesar destes sistemas serem transparentes na região do infravermelho, estes vidros não podem ser fundidos em recipientes refratários, pois reagem quimicamente com os mesmos, o que os tornam inviáveis para produção em larga escala.

Aluminatos de cálcio³⁸: este sistema tem sido utilizado no desenvolvimento de materiais que transmitem na região do infravermelho, já que apresentam, além de alta transmissão nesta região espectral, excelentes propriedades físicas e podem ser produzidos em larga escala.

2.3 - Vidros Óxidos - Aluminato de Cálcio

Todos os vidros convencionais (silicatos, fosfatos e boratos) que possuem pequenos cátions altamente carregados (*e.g.* Si^{4+} , Ge^{4+}), são conhecidos por absorver energia na região do infravermelho no intervalo de 3.5 a 5.0 μm . Estruturalmente os cátions formadores destes vidros apresentam número de coordenação igual a quatro. O sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra boas propriedades de transmissão na região do infravermelho mas é pobre formador de vidro porque o íon Al^{3+} pode apresentar números de coordenação quatro ou seis. Cátions com alta carga poderiam melhorar a tendência de vitrificação neste sistema, entretanto poderiam também deslocar a absorção de luz para uma frequência mais alta (menores comprimentos de onda).

A energia na região do infravermelho distante é absorvida por uma vibração ou sistema ressonante como por exemplo O-Si-O. Se cada sistema pudesse ser modificado por outros íons a frequência ressonante mudaria, causando assim o deslocamento da banda de absorção. Isto sugere uma concentração elevada de íons modificadores. Óxidos que mostram forte absorção na região do visível (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3) não deveriam necessariamente absorver além de 3 μm , e foram estudados para verificar se eles poderiam melhorar as características de vitrificação sem prejudicar a transmissão.

A formação de vidro num sistema binário simples $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ é conhecida há muito tempo. Todavia este sistema possui a tendência de devitrificar-se facilmente. Este problema é geralmente contornado adicionando-se à composição do vidro, óxidos que permitam uma melhor estabilidade; porém a adição destes óxidos pode causar redução da transmissão na região do infravermelho.

Os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica são transparentes na região do infravermelho aproximadamente até $5\mu\text{m}$. Várias composições e condições de preparo foram desenvolvidas a fim de entender suas propriedades ópticas e estruturais. Estes vidros são de interesse também por serem obtidos a partir de formadores de rede não convencionais.

Como na maioria dos vidros óxidos, pode-se observar no sistema aluminato de cálcio o aparecimento de uma banda de absorção muito pronunciada causada pela presença do grupo hidroxila (OH^-), proveniente do vapor de água absorvido da atmosfera do forno ou durante o resfriamento. Esta banda ocorre em $2.7\mu\text{m}$ reduzindo significativamente a transmissão nesta região espectral (figura 07). Ela pode ser evitada fundindo-se a amostra em um forno a vácuo. Com este procedimento Davy¹⁵ obteve transmissão no infravermelho próxima à da safira.

Figura 07 - Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro aluminato de cálcio com 1mm de espessura preparada em: 1) atmosfera ambiente; 2) 3min. a vácuo; 3) 10 min. a vácuo.

Devido a estas características, este vidro é um forte candidato para aplicações em sistemas ópticos nesta região espectral, tais como: janela óptica para o infravermelho, filtro

de absorção óptica, e como meio ativo para laser de estado sólido, este último através da introdução de íons lantanídios em sua composição.

No caso de vidros dopados com íons lantanídios, é essencial que o vidro base, aluminato de cálcio, apresente absorção óptica muito baixa na região de comprimento de onda onde haverá a emissão do laser, obtendo-se uma melhor eficiência no processo de absorção/emissão e, reduzindo-se assim, a interferência dos efeitos térmicos durante a operação do laser. Por outro lado, foi também mostrado que a adição de lantanídios em vidros induz mudanças estruturais, modificando suas propriedades físicas, como coeficiente de expansão térmica, densidade e volume molar³⁹.

Do ponto de vista tecnológico o desenvolvimento de vidros com íons Ln^{3+} é de interesse para a obtenção de um laser de estado sólido para a região do infravermelho próximo. Os lasers comercializados atualmente operam nas regiões de comprimento de onda de $1.0\mu\text{m}$ a $2.0\mu\text{m}$.

Um desafio ainda a ser vencido é a obtenção de laser para as regiões de comprimento de onda entre $2\mu\text{m}$ e $4\mu\text{m}$ que apresentam grandes perspectivas para aplicações no campo da medicina. Para se obter esses lasers é necessário desenvolver vidros que sejam transparentes nestes comprimentos de onda. Uma vez que o vidro aluminato de cálcio é transparente nessa região espectral, parece bastante promissora a hipótese de desenvolvimento destes lasers a partir dessa matriz.

A grande limitação de se trabalhar próximo ao limite de composição do diagrama de fase do sistema aluminato de cálcio com pouca sílica, está no fato de que pequenas quantidades de íons lantanídios na sua composição podem causar devitrificação e, conseqüentemente, significativas mudanças nas suas propriedades estruturais.

Um outro problema a ser considerado é a eficiência quântica, que é desejável ser alta, e que decresce com o aumento do teor de lantanídeo. Este decréscimo é usualmente chamado supressão (*quenching*). Para vidros fosfatos com teor de 6% em peso de Nd_2O_3 a redução na eficiência quântica é muito pequena. Usualmente a supressão pode ser observada monitorando o tempo de vida da fluorescência da amostra. Uma queda neste valor indica uma interação entre metal-metal (lantanídeos), processos de relaxação multi-fônon e relaxação-cruzada, induzindo uma redução na intensidade da fluorescência. Portanto, a quantidade de lantanídeos a ser introduzida na composição é controlada tanto pelo limite de vitrificação quanto pela supressão da fluorescência.

2.4 - Vidros Halogenetos - Fluoretos

Vidros de halogenetos (X) já são conhecidos a um século. A primeira observação de um vidro de fluoreto foi feita por Lebeau^{40,41} em 1896. Ele preparou fluoreto de berílio (BeF_2), notando que o sal fundido não cristalizava durante o resfriamento.

Estudos foram realizados nos vidros de composições BeF_2 , ZnCl_2 e AlF_3 , mas devido a algumas desvantagens específicas, tais como produtos químicos de partida de alta pureza, toxicidade do BeF_2 , alta higroscopicidade do BeF_2 e ZnCl_2 , dificuldade de preparação e facilidade de cristalização do ZnCl_2 e falta de estabilidade do AlF_3 , não foram largamente desenvolvidos.

Em 1974, uma nova classe de materiais halogenetos baseados principalmente nos vidros ZrF_4 - BaF_2 foi descoberta por Poulain e colaboradores⁴². Em relação aos vidros de BeF_2 , ZnCl_2 e AlF_3 , estas composições apresentaram menor toxicidade, menor higroscopicidade e maior facilidade de preparação. Apresentando uma extensa transparência no infravermelho, comparada com a dos silicatos, implicando em perdas

intrínsecas mínimas por absorções menores, estas composições indicaram a possibilidade de uso destes vidros em telecomunicações a longa distância.

2.5 - HMF

A sigla *HMF* (*Heavy Metal Fluoride*) significa fluoretos de metais pesados. Esta terminologia refere-se aos vidros nos quais o ânion é um halogeneto (Cl^- , Br^- , F^- e I^-), e o cátion um metal pesado (In, Pb, etc).

Existem três fatores intrínsecos que limitam o desenvolvimento tecnológico destes vidros e nos quais eles são inferiores aos vidros de óxidos:

- os vidros são corroídos pela água, afetando as propriedades óticas;
- a fraca ligação metal-halogeneto origina temperaturas de transição vítrea (T_g) baixas, o que dificulta o puxamento de fibras;
- devido às eletronegatividades dos ânions (Cl^- , Br^- , F^- e I^-) serem grandes, há uma forte tendência de cristalização destes vidros, o que também afeta as propriedades óticas.

Apesar dos fatores citados anteriormente, um dos maiores estímulos para o desenvolvimento dos vidros de fluoretos de metais pesados tem sido a perspectiva de uso em sistemas de telecomunicações a longa distância, baseados em fibras de fluoretos de ultra baixas perdas na região espectral do infravermelho próximo, e amplificadores óticos baseados no mesmo tipo de vidros, só que dopados com elementos lantanídeos.

A principal característica óptica dos vidros de fluoretos é a sua transparência no infravermelho, com limites entre 7 e $10\mu\text{m}$, e também no visível até a região do ultravioleta, onde a borda de absorção aparece em $0,25\mu\text{m}$, além de energias de fônons da ordem de $300\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

Na figura 08 temos os espectros de transmissão ótica de alguns vidros fluoretos comparados ao vidro de SiO_2 ⁴³:

Figura 08- Espectros de transmissão ótica de alguns vidros de fluoreto e SiO_2 .

Para empregar os vidros de fluoretos como fibras de ultra-baixas perdas em telecomunicações é necessário reduzir as perdas por absorção, espalhamento, etc. Na região do visível e ultravioleta a transmissão é limitada pelas absorções devido às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução do sistema que compõe o vidro. Existem outras transições abaixo da banda de condução correspondendo à formação de um par elétron-buraco, chamado de *exciton*. O aumento resultante na absorção na região de menores comprimentos de onda é conhecido como cauda de Urbach⁴⁴. Como as ligações Si-O, Be-F são mais fortes que as ligações Zr-F, são necessários fótons com energias maiores para promover elétrons da banda de valência para a de condução na SiO_2 e no BeF_2^* , fazendo com que a transmissão destes vidros sejam deslocadas para

* O BeF_2 forma vidro sem a necessidade de se adicionar outros compostos (assim como a sílica), enquanto que os vidros a base de zircônio são multicomponentes.

comprimentos de onda menores do que nos vidros de fluoretos. As perdas por espalhamento surgem das composições químicas aleatórias e de flutuações da densidade em escalas microscópicas (1^{os}. vizinhos), que provocam mudanças no índice de refração dos vidros. O período espacial destas flutuações é pequeno quando comparado ao comprimento de onda da luz, e induz perdas por espalhamento que decrescem com λ^{-4} .

Na região do infravermelho, a margem de multifônons nos sólidos transparentes resulta das combinações e sobretons (2ν , 3ν , ...) das frequências de vibrações fundamentais (bandas de absorção no infravermelho) das ligações entre ânions e cátions. A posição da frequência fundamental é governada pela dependência da frequência vibracional ν com a massa reduzida μ dos átomos e com a constante de força f das ligações entre eles. Portanto, átomos mais pesados e ligações mais fracas possibilitam as transmissões em comprimentos de onda maiores. Os vidros de SiO_2 e BeF_2 , cujas ligações entre os átomos são fortes e possuem átomos mais leves que os vidros baseados em ZrF_4 , por exemplo, tem a margem de transmissão do infravermelho mais curta. Este fato faz com que os vidros de fluoretos de metais pesados sejam mais interessantes por apresentarem transmissão mais extensa no infravermelho.

CAPÍTULO 3

Íons Terras-raras

&

A Teoria de

Judd-Ofelt

Neste capítulo serão abordados um breve histórico (suas origens e descobridores) e algumas características dos íons terras-raras, como ocorrência na natureza, número de oxidação e propriedades espectroscópicas. Além disso, serão introduzidos os princípios da teoria de Judd-Ofelt e as aproximações propostas por Kornienko e por Florez/Malta para o caso dos cálculos onde a aplicação da teoria de Judd-Ofelt resulta em valores negativos de Ω_2 (Pr^{3+} e Tm^{3+} são dois casos conhecidos).

3.1 - Lantanídeos ou Terras-raras

3.1.1 - Histórico

O termo lantanídeo é usado para se referir coletivamente aos elementos do lantânio ao lutécio, com os correspondentes números atômicos de 57 a 71. O termo terras-raras se deve, em grande parte, à tardia descoberta no final do século 18 de um novo e incomum minério⁴⁵ e às dificuldades iniciais na sua separação. Deste minério uma nova “terra” ou óxido chamado *gadolinita* foi isolado. Anos mais tarde um outro óxido foi obtido, recebendo o nome de *cerita*. O tratamento da *gadolinita* conduziu ao isolamento dos elementos ítrio, gadolínio, itérbio, lutécio, túlio e disprósio. A subsequente análise da *cerita* resultou nos elementos cério, lantânio, gadolínio, samário, európio, praseodímio e neodímio. Somente em 1947 deu-se a descoberta do Promécio.

As figuras 09 e 10 apresentam os cronogramas das descobertas e seus autores.

Figura 09 –obtenção dos elementos terras-raras a partir da *cerita*⁴⁵.

Na figura 09 é apresentado o quadro da história das descobertas dos elementos terras-raras que compõem o minério *Cerita*. Este minério foi descoberto em 1751 por *A.F. Cronstedt*, também na Suécia. Diferentemente da *Gadolinita* que levou somente 7 anos para ser dado início à separação de seus componentes, o *Cerita* aguardou por 52 anos (1751-1803), até que os químicos *M.H. Klaproth*, *J.J. Berzelius* e *W. Hisinger* obtiveram dele o *Ceria*. Deste último o próprio *J.J. Berzelius* extraiu o elemento Cério (nome atribuído em homenagem ao planetóide *Ceres*, recém descoberto) em 1814. Vinte e cinco anos depois, em 1839, *C.G. Mosander* trabalhou durante três anos para conseguir obter o Lantânio (que significa "ficar escondido") e um outro minério chamado *Didimia* (que significa "gêmeo"), a partir do *Ceria*. Desse novo minério, *L. de Boisbaudran* conseguiu em 1879 obter um novo minério chamado *Samaria* e, em 1885, obteve o elemento Gadolínio (nome em homenagem a *J. Gadolin*). No mesmo ano de 1879, *de Boisbaudran* conseguiu extrair o Samário (nome dado a partir do mineral *Samaraskita*) do *Samaria*. Do *Samaria* ainda foi obtido o Európio (nome em homenagem ao continente), em 1901, depois de cinco anos de tentativas realizadas por *E.A. Demarçay*. Do minério *Didimia* também foram obtidos os elementos Praseodímio (que significa "gêmeo verde") e Neodímio ("novo gêmeo") por *C.A. Welsbach* em 1885. Faltava ainda um elemento entre o Nd e o Sm para completar a família dos novos elementos. Esse era o Promécio, que foi previsto em 1902 e obtido somente em 1947 originado da fissão nuclear do ^{235}U , pelos cientistas da Oak Ridge, Tennessee⁴⁶, *Marinsky*, *Glendenin* e *Coryell*. O nome Promécio vem do personagem mitológico *Prometeu*, que roubou o fogo dos Deuses e ensinou aos homens como fazê-lo.

Figura 10 – obtenção dos elementos terras-raras a partir da *gadolinita*⁴⁵.

Depois da descoberta da *Gadolinita* pelo tenente do exército sueco *C. A. Arrhenius* em 1787, *J. Gadolin* separou daquele minério um novo minério chamado de *Ytria*. Deste último foi extraído o primeiro elemento terra-rara, o Ítrio. Da *Ytria* *Gadolin* também separou dois novos minérios, o Velho Érbia e o Velho Térbia. Do Velho Térbia, em 1860, *N.J. Barlin* separou o Novo Érbia e, em 1878, *Delafontaine* separou o Novo Érbia do Velho Érbia. No mesmo ano, *M. Delafontaine* e *J-C.G. de Marignac* conseguiram extrair o elemento Térbio do minério Novo Térbia e, em 1880, *de Marignac* conseguiu extrair o elemento Gadolínio do mesmo minério. Os nomes dos minérios e dos elementos referem-se à localidade onde foram encontrados ou, a cientistas que os separaram ou descobriam. Assim, tanto o Ítrio como o Térbio receberam seus nomes em homenagem à cidade de *Ytterby* na Suécia. Já a *Gadolinita* foi uma homenagem à *J. Gadolin*, que era um importante cientista na época. *N.J. Barlin*, além de obter o Novo Érbia, separou deste o *Yterbia* e o *Erbia*. Do *Yterbia* foram obtidos o Itérbio (nome em homenagem a *Ytterby*) em 1878 por *de Marignac*, o Escândio (nome em homenagem à Escandinávia) em 1879 por *L.F. Nilson*, e o Lutécio (que era o antigo nome de Paris) em 1907 por *G. Urbain*, *C.A. von Welsbach* e *C. James*. Em 1879, *P.T. Cleve* extraiu o Érbio do *Erbia*, e do processo de separação restou um outro minério chamado *Holmia*. Deste foram obtidos o Hólmio (nome em homenagem a Estocolmo) e o Túlio (de *Thule*, antigo nome da Escandinávia), ambos por *P.T. Cleve* no mesmo ano de 1879. Do *Holmia* ainda foi extraído o Disprósio em 1886 por *de Boisbaudran*. O nome Disprósio significa "de difícil acesso". Deve-se destacar que, da descoberta da *Gadolinita* (1787) até a total separação de seus compostos (1907), mais de um século se passou.

As terras-raras não são elementos escassos quando considerados em termos de sua abundância na crosta terrestre. O mais abundante, cério, é tão comum quanto o zinco e o

estanho, enquanto que o mais raro, túlio, está presente no mesmo nível que a prata. Abundância, no entanto, não significa disponibilidade industrial, necessariamente. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo terras-raras, bem poucos podem ser processados industrialmente, sendo a *monazita* e a *bastnazita* os mais importantes.

Composição			Depósitos Significantes
Nome	Idealizada	Generalizada	
Grupo dos Minerais Céricos			
Monazita	$(Ce)PO_4$	49-74% terras Ce 1-4% terras Y 5-9% ThO_2 1-2% SiO_2 traços de U	Travancore, Índia, Brasil, África do Sul, Flórida, Carolinas do Norte e do Sul, Idaho.
Bastnaesita	$(Ce)FCO_3$	60-70% terras Ce < 1% terras Y	Califórnia, novo México, Suécia.
Cerita	$(Ce)_3M^{II}H_3Si_2O_{10}$ (M = Ca, Fe)	51-72% terras Ce traços- 7.6% terras Y traços de Th, U e Zr	Suécia e Cáucaso.
Grupo dos Minerais Ítricos			
Euxenita	$(Y)(Nb, Ta)TiO_6 \cdot x H_2O$	13-35% terras Y 2-8% terras Ce 20-23% TiO_2 25-35% $(Nb, Ta)_2O_5$	Austrália e Idaho.
Xenotima	$(Y)PO_4$	54-65% terras Y 0.1% terras Ce acima de 3% ThO_2 acima de 3.5% U_3O_8 2-3% ZrO_2	Noruega e Brasil.
Gadolinita	$(Y)_23M^{II}Si_2O_{10}$ (M = Be, Fe)	35-48% terras Y 2-17% terras Ce acima de 11.6% TiO_2 traços de Th	Suécia, Noruega, Texas, Colorado.

Elemento	Abundância (g/ton. métrica)	Elemento	Abundância (g/ton. métrica)
Nd	23.9	N	46.3
Pr	5.53	Co	23
Er	2.47	Cd	0.15
Yb	2.66	Ga	18
Ce	46.1	Ge	7
Y	28.1	As	5
Eu	1.06	Pb	16

Terras não
tão raras!

Tabela 01 – Fontes de obtenção, localização dos depósitos e abundância das terras-raras⁴⁵.

A tabela 01 apresenta as principais fontes de obtenção dos óxidos *céricos* e *ítricos*, a ocorrência dos principais depósitos e a massa de terra-rara extraída por tonelada de minério.

Na década de 90, o consumo anual dos elementos terras-raras no mundo é de aproximadamente 25.000 toneladas, em óxido, que é um bom indicador da disponibilidade industrial destes elementos⁴⁷. O Brasil é considerado o segundo maior depósito de areia monazítica do mundo. Os depósitos estão localizados principalmente nas praias do estado de Espírito Santo e, quando da descoberta desses depósitos, vários navios europeus que aportavam naquele estado, pediam para retirar areia para usar como lastro no navio. Na volta para seus países de origem, a areia era vendida a altos preços para as indústrias. Vários anos se passaram até que o governo brasileiro descobrisse o fato e proibisse novas retiradas.

3.1.2 - Propriedades Gerais dos Elementos

Todas as características específicas das terras-raras derivam da sua estrutura eletrônica. Esta estrutura é muito particular, na medida em que, apesar da presença de três elétrons nas camadas mais externas, passar do lantânio ao lutécio envolve o preenchimento progressivo da camada interna 4f para se obter a configuração eletrônica $(Xe) 4f^n 5d^1 6s^2$ ($0 < n < 14$). Devido à blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons dos orbitais 5d e 6s, os níveis eletrônicos 4f são apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino, fazendo com que o íon de terra-rara trivalente tenha um comportamento próximo daquele do íon livre na maioria dos casos. Devido às semelhanças na sua configuração eletrônica externa, as

terras-raras possuem propriedades químicas muito semelhantes, dificultando a sua separação. A tabela 02 mostra as configurações eletrônicas dos elementos terras-raras.

Elemento	No. Atômico	Configuração	
		Proposta	Observada
Sc	21	$3d^1 4s^2$	$3d^1 4s^2$
Y	39	$4d^1 5s^2$	$4d^1 5s^2$
La	57	$4d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$ (ou $4f^8 5d^1 6s^2$)
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Tabela 02 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. As configurações propostas foram obtidas por Hund (1927), enquanto que a observada vem da referência 49.

O preenchimento da camada 4f resulta numa contração progressiva dos raios iônicos. Esta “contração lantanídica” ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, as características direcionais dos orbitais 4f fazem com que ocorra apenas uma leve blindagem dos elétrons 4f da carga nuclear⁴⁵, além disso, a blindagem de um elétron 4f por outro 4f também é ineficiente⁴⁸. Isto causa um aumento na atração de toda a nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente

contraído. Esta contração induz a uma pequena diferença na basicidade de um elemento para outro, tornando possível a sua separação.

SÍMBOLO	<u>Configuração</u>		
	2+	3+	4+
La		$4f^0$ (La ³⁺)	
Ce	$4f^2$ (CeCl ₂)	$4f^1$ (Ce ³⁺)	$4f^0$ (Ce ⁴⁺)
Pr		$4f^2$ (Pr ³⁺)	$4f^1$ (PrO ₂ , Na ₂ PrF ₆)
Nd	$4f^4$ (NdI ₂)	$4f^3$ (Nd ³⁺)	$4f^2$ (Nd ⁴⁺)
Pm		$4f^4$ (Pm ³⁺)	
Sm	$4f^6$ (Sm ²⁺)	$4f^5$ (Sm ³⁺)	
Eu	$4f^7$ (Eu ²⁺)	$4f^6$ (Eu ³⁺)	
Gd		$4f^7$ (Gd ³⁺)	
Tb		$4f^8$ (Tb ³⁺)	$4f^7$ (Tb ⁴⁺)
Dy		$4f^9$ (Dy ³⁺)	$4f^8$ (Dy ⁴⁺)
Ho		$4f^{10}$ (Ho ³⁺)	
Er		$4f^{11}$ (Er ³⁺)	
Tm	$4f^{13}$ (TmI ₂)	$4f^{12}$ (Tm ³⁺)	
Yb	$4f^{14}$ (Yb ²⁺)	$4f^{13}$ (Yb ³⁺)	
Lu		$4f^{14}$ (Lu ³⁺)	

Tabela 03 – Estados de oxidação mais estáveis para os íons terras-raras.⁴⁵

A tabela 03 mostra os íons dos terras-raras encontrados até o momento⁴⁵. Observa-se que todos apresentam um estado de oxidação 3+ e que somente alguns possuem estados 2+ e 4+. Essa preferência é atribuída ao gasto energético para a formação do composto onde o íon está inserido⁴⁵.

3.1.3 - Propriedades Óticas dos íons Ln³⁺

Como citado acima, os elétrons dos orbitais 4f sofrem uma forte blindagem pelos elétrons dos orbitais 5s² e 5p⁶ do ambiente químico pela perturbação do campo cristalino. Isto geralmente se manifesta em termos de transições discretas entre os níveis 4f, dando

origem a emissão ou absorção de luz fortemente monocromáticas. Esta propriedade dá a certas terras-raras trivalentes linhas de absorção muito características, produzindo colorações específicas com vantagens na indústria de vidro e cerâmicas. Quando no estado tetravalente, as terras-raras podem também ter um caráter específico, devido à posição da banda 5d e da banda de transferência de carga. Assim, o praseodímio IV pode ser usado numa matriz de zircônio para dar coloração amarela e aumentar a resistência de cerâmicas a altas temperaturas. O cério IV é usado como captor de elétrons em vidros sujeitos a radiações de alta energia. Deste modo, $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, evitando a formação de outros centros coloridos, responsáveis pelo amarelamento de vidros. Pequenas quantidades de Ce^{4+} são utilizadas em tubos de imagem de televisores para evitar o escurecimento devido ao bombardeamento catódico⁴⁵.

3.1.4 - Propriedades Espectroscópicas dos Ln^{3+} : Luminescência

As propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} , como linhas finas de absorção e emissão (dependendo da matriz elas se apresentam alargadas), são devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Devido à blindagem da camada, as variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como pequenas variações nas energias características das suas linhas espectrais.

As transições 4f são, em princípio, rigidamente proibidas por mecanismos de dipolo-elétrico - regra de seleção de Laporte, que proíbe transições entre estados com a mesma paridade de suas respectivas funções de onda⁴⁹. Muitas delas também são proibidas por *spin*, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidades de *spin* diferentes não são permitidas por dipolo-magnético^{50,51}. O relaxamento desta proibição se dá devido ao acoplamento *spin*-órbita, visto que não existem estados 4f puros, ou seja, há

uma mistura entre a configuração 4f e as demais do íon. Por exemplo, os estados 7F do Eu^{3+} são compostos por um estado 7F puro com uma ligeira mistura do estado 5D puro. O relaxamento da proibição de paridade pode se dar por meio da rede cristalina ou por colisões em sistemas gasosos. Devido aos termos ímpares do campo cristalino, a configuração 4f pode ser misturada com configurações de paridade diferente.

As propriedades de emissão das terras-raras, estudadas desde o começo do século, encontraram importantes aplicações nas áreas industriais, desenvolvidas a partir da década de sessenta. Dentre as aplicações mais importantes destacam-se o televisor em cores, a lâmpada fluorescente, a radiologia médica e os lasers. Estas aplicações se devem, essencialmente, às intensas e quase monocromáticas emissões por parte destes elementos quando se encontram diluídos em redes hospedeiras apropriadas. Estes hospedeiros são, muito freqüentemente, compostos simples de terras-raras que possuem zero, sete ou quatorze elétrons na camada 4f, que compreende, respectivamente, o ítrio e lantânio, gadolínio e lutécio. O televisor em cores, cuja imagem é produzida através da excitação catódica seletiva de três luminóforos (com emissões no azul, verde e vermelho) depositados na superfície interior da tela, emprega principalmente o oxissulfeto de ítrio dopado com európio trivalente ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) para o vermelho, no lugar do $(\text{Zn}_{0,13}\text{Cd}_{0,87})\text{S}:\text{Ag}$, utilizado previamente. Apesar deste último ser mais barato, o composto com terra-rara o substituiu devido ao intenso brilho que oferece⁴⁵. A aplicação industrial de materiais luminescentes de terras-raras visando à reconstituição da luz do dia (luz fluorescente), tem permitido uma realização quase que total das previsões teóricas. A combinação em proporções definidas das três emissões primárias em 450, 550 e 610nm permite tal resultado.

Figura 11 - Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes na matriz de LaCl₃. Os semicírculos em preto correspondem aos níveis metaestáveis⁶⁶.

A maioria dos níveis de energia dos lantanídeos 3+ está dentro do intervalo de transparência dos vidros comuns, entre 4.000 e 35.000cm⁻¹. A figura 11 mostra os níveis de energia para os lantanídeos 3+:

As transições inter-configuracionais também são importantes, principalmente aquelas para níveis provenientes da configuração 4f^{N-1} 5d. No caso do Ce³⁺, os níveis 5d são excepcionalmente tão baixos que atingem a região do visível. Os lantanídeos divalentes, obviamente possuem um elétron a mais que os trivalentes e seus espectros se assemelham aos dos metais de transição como mostrado na figura 12:

Figura 12 – Espectros de absorção dos lantanídeos 2+ em diferentes matrizes.¹⁵

Isso ocorre porque, a inclusão de mais um elétron faz com que os valores das energias dos níveis da configuração $4f^{N-1} 5d$ diminuam para, em média, 20.000cm^{-1} . A figura 13 apresenta um diagrama de níveis de energia de alguns lantanídeos com estado de oxidação $2+$. Na figura, os níveis grisados representam a configuração $4f^{N-1} 5d$.

Figura 13 – Diagrama de níveis de energia dos lantanídeos $2+$. Os semicírculos representam níveis emissores ¹⁵.

A influência do ambiente químico nas propriedades luminescentes tem sido objeto de muitos estudos⁵²⁻⁵⁶, dando uma dimensão do interesse pela pesquisa destes elementos.

No estudo das propriedades luminescentes das terras-raras podemos obter informações a respeito do ambiente em que elas se encontram analisando os seus espectros de absorção, emissão e de excitação e os tempos de decaimento dos níveis emissores. A transferência de energia de um íon para outro também nos dá informações valiosas, visto que esta transferência depende da distância entre eles. A teoria que envolve a análise dos espectros de emissão e de excitação já é bastante conhecida da literatura⁵⁹⁻⁶¹.

3.1.5 - Neodímio

A 18 de julho de 1885, em informação apresentada na reunião da Academia de Ciências de Viena, o químico austríaco *C. Auer von Welsbach* declarou que havia conseguido obter o praseodímio (“gêmeo verde”) e o neodímio (“novo gêmeo”) a partir do didímio (mistura de óxido de lantânio, samário, neodímio e praseodímio)⁶³.

O neodímio tem número atômico 60 e apresenta configuração eletrônica $4f^4 6s^2$. Ele pode ser encontrado em três estados de oxidação: $2+$ ($4f^4$, no NdI_2), $3+$ ($4f^3$, na maioria dos compostos) e $4+$ ($4f^2$, no CS_3NdF_7).

O interesse pelo neodímio vem dele apresentar um sistema laser de quatro níveis quando em matrizes vítrea ou cristalina. Num sistema de três níveis, pode ocorrer a reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, já num sistema de quatro níveis a probabilidade de reabsorção é pequena, pois a transição ocorre entre dois níveis metaestáveis. Outro fato que justifica o interesse por novas matrizes com Nd^{3+} é a possibilidade de se empregar lasers de diodo em 800nm ou outros comprimentos de onda, para o bombeio do meio ativo, possibilitando assim a construção de um laser com

dimensões pequenas e com baixo consumo de energia. Atualmente, estão disponíveis comercialmente lasers de diodo em 800nm e 980nm com potência de até 40W. O primeiro laser de Nd^{3+} no estado sólido que operou continuamente a temperatura ambiente foi o de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, em 1961⁶⁴. Durante a década de 70, houve um grande impulso na utilização de lasers de alta potência, que empregavam como meio ativo o Nd^{3+} em matriz vítrea⁶⁵, o que elevou o interesse em estudar esse íon em outros sistemas.

Um diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} é apresentado na Figura 14⁶⁶:

Figura 14 - Diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} .

O estado fundamental apresenta uma configuração $^4I_{9/2}$ e a absorção de luz ocorre do estado fundamental para os vários níveis excitados. O íon excitado relaxa via transições

radiativas ou não-radiativas para o nível laser $^4F_{3/2}$ em um tempo curto ($1\mu s$)⁶⁷, se comparado com o tempo de vida radiativo ($300-600\mu s$)⁶⁶. O nível $^4F_{3/2}$ decai radiativamente através de quatro transições lasers: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\cong 1.500nm$); $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\cong 1.350nm$); $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ($\cong 1.060nm$) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ($\cong 880nm$), sendo que a primeira dificilmente é observada, devido a um processo de relaxação-cruzada no Nd^{3+} ⁶⁸.

De uma matriz para outra podem ocorrer deslocamentos, alargamentos ou estreitamentos das bandas de emissão ou absorção do íon. Isso é devido ao desdobramento e deslocamento dos níveis de energia do íon luminescente pelo campo ligante no qual ele está inserido. A Figura 15 mostra esse desdobramento em três tipos de simetria¹⁵:

Figura 15 - Níveis de energia do Nd^{3+} (esquerda); o desdobramento destes níveis em três tipos de simetrias (centro); os espectros de absorção (direita e acima) e emissão (direita e abaixo) resultantes do íon Nd^{3+} em matriz vítrea¹⁵.

Em matrizes vítreas, parâmetros macroscópicos como a seção eficaz de emissão estimulada e o tempo de vida são na realidade, médias estatísticas determinadas pela superposição das contribuições dos íons luminescentes em diferentes sítios de simetria.

Enquanto que as posições da maioria das bandas de absorção e emissão do íon são muito semelhantes na maioria das matrizes, as intensidades e os desdobramentos das bandas dependem fortemente da interação íon-matriz, e não podem ser considerados como uma propriedade intrínseca do íon. Esse fato explica-se por todas as transições entre as linhas da Figura 13 serem proibidas para o caso do íon livre onde não são consideradas as misturas entre os outros estados, apresentando assim probabilidades de transição muito pequenas. Essa proibição é quebrada pelo efeito de perturbação do campo ligante da matriz vítrea, de natureza essencialmente eletrostática. O aumento na probabilidade de transição, e consequentemente na intensidade das bandas, depende da força e da forma do campo eletrostático da matriz. Sendo assim, vemos que a composição e a estrutura (simetria local) da matriz é muito importante, pois um mesmo íon pode apresentar boas propriedades em uma matriz e praticamente nenhuma em outra. Por exemplo: Cr^{3+} é um melhor emissor laser em uma matriz de Alexandrita (BeAl_2O_4) do que em uma matriz de Safira, sendo que atualmente o melhor meio ativo para Cr^{3+} é o LiSGaF^{69} , por outro lado, o Nd^{3+} é um melhor emissor em tungstato de cálcio (CaWO_4) ou em granada (*garnet*) de alumínio e ítrio (YAG) do que em outros cristais⁶⁶.

Estudos de matrizes com diferentes composições contendo Nd^{3+} foram realizados no intuito de otimizar as emissões lasers desse íon. Um sistema que mereceu atenção foi o $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, por ser isomorfo ao $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Alguns trabalhos se dedicaram à determinação teórica e experimental dos níveis de energia do Nd^{3+} ^{70,71}, e também do estudo de excitação em dois passos (*two-step excitation*) e da fluorescência azul desse íon

neste cristal⁷². Já em matrizes vítreas, os vidros de fluoreto com metais pesados (*HMF*) despertaram interesse por serem transparentes ao infravermelho, alguns entre 6 e 7 μ m e outros entre 0,2 e 8 μ m, dependendo da composição⁷³. Estes vidros podem ser usados como lentes, filtros, janelas de lasers e lasers de alta potência, dopados com Pr^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+} ⁷³.

3.1.6 - Praseodímio

O praseodímio, assim como o neodímio, foi obtido do didímio(a) em 1885. Seu nome vem do fato das soluções de seus sais apresentarem cor verde com diferentes tonalidades⁶³.

O praseodímio tem número atômico 59 e apresenta configuração eletrônica $4f^3 6s^2$. Ele pode ser encontrado em dois estados de oxidação: $3+$ ($4f^2$, na maioria de seus compostos) e $4+$ ($4f^1$, no PrO_2 e no Na_2PrF_6).

O interesse pelo praseodímio $3+$ vem dele também apresentar emissões lasers em sistemas de quatro níveis nos comprimentos de onda de 890nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 1080nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 1300nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$), tanto em matrizes vítreas como cristalinas. Outro fato que justifica o interesse por novas matrizes com Pr^{3+} é a possibilidade de se empregar lasers de diodo entre 980 -1000nm ou outros comprimentos de onda (588nm), para a obtenção de lasers na região do infravermelho (1300nm) ou do visível por processo de conversão ascendente de energia. Mais do que um laser com emissão em 1300nm, o interesse nesse comprimento de onda está na construção de amplificadores ópticos para utilização nas redes de telecomunicação via fibras ópticas de SiO_2 . Uma outra aplicação do Pr^{3+} é a utilização do efeito de foto-avalanche, que ocorre quando esse íon está dopando

cristais de LaCl_3 ou LaBr_3 , como um contador quântico (*quantum counter*) para comprimentos de onda de $\cong 4,5\mu\text{m}^{74}$.

3.2 – A Teoria de Judd-Ofelt

Judd e Ofelt foram os primeiros a propor um modelo para se explicar as intensas emissões dos íons Ln^{3+} . O modelo de *JO* considera que os estados *4f* não são puros, mas sim que suas funções de onda são representadas por misturas entre eles e os demais estados do íon. Partindo dessa consideração, a seguir será apresentado um esquema do modelo de Judd-Ofelt.

A quebra da degenerescência da configuração *4f* nos íons Ln^{3+} é devida a três efeitos. Os dois primeiros aparecem no íon livre e são a interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita. Quando o íon é incorporado em uma matriz sólida aparece o terceiro efeito, que é a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros). A figura 16 mostra a ação dos três efeitos na da quebra de degenerescência de um íon Ln^{66} :

Figura 16 – Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido às interações eletrostática, spin-órbita e do campo cristalino.

A interação Coulombiana (elétron-elétron) resulta em termos ^{2S+1}L multipletos com separações típicas $\geq 10^4 \text{cm}^{-1}$. A interação spin-órbita desdobra os termos L em estados J, com separações de $\cong 10^3 \text{cm}^{-1}$. O campo cristalino, quando presente, remove a degenerescência dos estados J, que resultará em $2J+1$ (se J for inteiro) ou $J + \frac{1}{2}$ (se J for semi-inteiro) níveis Stark, dependendo da simetria do campo. A separação desses níveis é da ordem de $\cong 100 \text{cm}^{-1}$. Nos íons lantanídeos, a interação com o campo cristalino é fraca devido ao efeito de blindagem dos elétrons das camadas mais externas (*e.g.* $5s^2$, $5p^6$, etc.). Assim, o potencial do campo cristalino pode ser tratado como uma perturbação e expandido em uma série de harmônicos esféricos:

$$V_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (1)$$

onde os coeficientes B_q^k são parâmetros que descrevem a força do campo cristalino e os coeficientes C_q^k são operadores tensoriais que atuam sobre as funções de onda do $i^{\text{ésimo}}$ elétron. A soma é feita sobre todos os elétrons i do íon. Os parâmetros B_q^k contêm as integrais radiais que são difíceis de serem obtidas exatamente, sendo frequentemente tratados como parâmetros ajustáveis. Estes podem ser determinados a partir de dados experimentais. Para a camada f, k só pode assumir valores ≤ 6 . A partir da teoria de grupos e simetria é possível conhecer quais os termos tomarão parte na equação (1) (*e.g.* B_0^4 , B_2^4 , etc.) e a relação entre eles (*e.g.* B_0^4/B_2^4 , etc.).

As transições ópticas nos lantanídeos ocorrem predominantemente via mecanismo de dipolo-elétrico. Embora as transições via mecanismos de dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico sejam permitidas, suas contribuições são muito pequenas (de 10 a 100

vezes menor do que as de dipolo-elétrico). A probabilidade de transição de um estado aJJ_z para um estado bJJ'_z , é dada por:

$$A = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J+1)hc^3} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ') + \chi_{DM} S_{DM}(aJ; bJ')] \quad (2)$$

onde $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ (também chamado de fator de correção de Lorentz);

$\chi_{DM} = n^3$, λ é a energia da transição,

$$- S_{DE}(aJ; bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

é a força de linha para transições via mecanismo de dipolo-elétrico forçado e;

$$- S_{DM}(aJ; bJ') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (4)$$

é a força de linha para transições via mecanismo de dipolo-magnético.

onde, m é a massa do elétron, n é o índice de refração da amostra (considerado invariável p/ qualquer E), E é a energia da transição, J é o número quântico do estado fundamental, J' é o número quântico do estado excitado, c é a velocidade da luz e $L + 2S$ vem do operador

de dipolo-magnético $\mu = -\frac{e}{2mc} \sum_i L_i + 2S_i$.

As transições via dipolo-elétrico entre estados 4f (intra-configuracional), são proibidas pela regra de Laporte, pois são transições entre estados com a mesma paridade. Entretanto, essas transições são observadas experimentalmente com intensidades significativas. Isso ocorre como consequência da mistura das funções de onda da configuração $4f^n$, com as outras funções de paridades opostas presentes no íon, pelos termos (ou harmônicos) ímpares do campo cristalino. A exceção é para um sítio com

simetria que apresente centro de inversão. As regras de seleção para as transições via dipolo-elétrico obtidas pela teoria convencional (considerando os estados $4f$ como puros), são: $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta S = 0$, e $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2$, onde para o caso da camada f , $\ell = 3$. Entretanto experimentalmente observa-se transições com $\Delta J > 2$, como por exemplo $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ($\Delta J=3$) no Nd^{3+} ; $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ ($\Delta J=4$) no Pr^{3+} ; $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\Delta J=6$) no Er^{3+} . Para resolver este problema, Judd²¹ e Ofelt²², independentemente em 1962, propuseram uma forma de incluir as configurações no cálculo.

Se o potencial dado pela equação (1) possui uma componente com paridade par e outra com paridade ímpar, os termos ou componentes ímpares do campo cristalino são responsáveis pela mistura de configurações $4f$, com as demais configurações de paridades opostas presentes no íon. Como consequência, as transições via dipolo-elétrico agora seriam permitidas, corroborando com as observações experimentais.

Para obter a nova expressão para a probabilidade de transição, vamos definir dois estados: $|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \gamma SLJJ_z) |f^n \gamma SLJJ_z\rangle$ e $|\phi_b\rangle = \sum \eta(b; \gamma' S' L' J' J'_z) |f^n \gamma' S' L' J' J'_z\rangle$ de uma configuração nl^N , que sofrem uma mistura pelo campo cristalino com estados de paridades opostas do tipo $|\phi_\beta\rangle = \eta(\beta; \lambda_l S_l L_l J_l J_{zl}) |f^{n-1} \gamma_l S_l L_l J_l J_{zl}\rangle$, com configuração $nl^{N-1}n'l'$, que resulta em dois estados de paridade não definidas:

$$\langle A | = \langle \phi_a | - \sum_{\beta} (E_a - E_{\beta})^{-1} \langle \phi_a | V_{cc} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \quad (5)$$

$$\langle B | = \langle \phi_b | - \sum_{\beta} (E_b - E_{\beta})^{-1} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | V_{cc} | \phi_b \rangle \quad (6)$$

onde E_a , E_b e E_{β} são as energias dos estados $|\phi_a\rangle$, $|\phi_b\rangle$ e $|\phi_{\beta}\rangle$, respectivamente.

O operador de dipolo-elétrico é dado por :

$$\mathbf{P} = -e \sum_i r_i (C_{\rho}^1)_i \quad (7)$$

onde, ρ é a polarização da luz e C_{ρ}^1 são operadores tensoriais. O potencial do campo ligante pode ser escrito na forma:

$$V_{CC} \quad {}^q_k = (i)^k A_k^q C_q^k + (i)^k B_k^q C_{-q}^k \quad (8)$$

Considerando as funções de onda na forma das equações (5) e (6), o elemento de matriz para o operador dipolo-elétrico será:

$$\langle A | \mathbf{P} | B \rangle = - \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | \mathbf{P} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | V_{cc} | \phi_b \rangle}{E_b - E_{\beta}} - \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | V_{cc} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \mathbf{P} | \phi_b \rangle}{E_b - E_{\beta}} \quad (9)$$

onde a somatória é feita sobre todos os estados da perturbação.

Além dos valores de B_q^k , os níveis de energia E_{β} das configurações excitadas também são difíceis de calcular, assim como os elementos de matriz da equação (9). Para os cálculos, também as integrais radiais $\int R(4f)R(n'l')r^k dr$ devem ser boas funções de onda em R. Assim sendo, a equação (9) não pode ser calculada. Para solucionar esse problema, Judd e Ofelt, propuseram algumas aproximações na equação (9). A primeira é a troca de $C_q^k | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | C_{\rho}^{(1)}$ pelo operador tensorial $U_{p+q}^{(t)}$, onde (t) é par. A Segunda, as configurações excitadas de paridades opostas e a $4f^n$ são consideradas como degeneradas,

com um valor médio de separação de energia, ou seja, a diferença de energia interconfiguracional é aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^n - 4f^{n-1} 5d$, ou seja $(E_a - E_b) = (E_b - E_\beta) = E_{med}$. Essa aproximação é chamada Método do Denominador de Energia Média. A terceira aproximação considera que todos os níveis M_j do estado fundamental são igualmente populados. Depois dessas aproximações, a equação (9) fica:

$$\langle A | \mathbf{P} | B \rangle = \sum_{\lambda, q} Y(\lambda, q, \rho) \langle l^N \gamma SL J J_z \| U_{\rho+q}^\lambda \| l^N \gamma' S L' J' J'_z \rangle \quad (10)$$

onde, $U_{\rho+q}^\lambda$ é o operador tensorial que liga os estados e;

$$Y(\lambda, q, \rho) = -\frac{2}{E_{med}} \sum_k (-1)^{q+\rho} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho - (q+\rho) & q & \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix}^n \quad (11)$$

$$\langle l | C^i | l' \rangle \langle l' | C^k | l \rangle B_q^k e \langle nl | r | n' l' \rangle$$

onde, $\begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho - (q+\rho) & q & \end{pmatrix}$ são os símbolos 3-J e $\begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix}$ são os símbolos 6-J⁷⁵.

Assim, obtém-se uma expressão considerada de fácil solução, pois os parâmetros do campo cristalino, as integrais radiais ($\langle nl | r | n' l' \rangle = \int R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) dr$) e a energia média de separação estão todas incluídas nos parâmetros fenomenológicos $Y(\lambda, q, \rho)$.

As regras de seleção decorrentes da teoria de Judd-Ofelt para os íons lantanídeos são obtidas a partir das condições de triangulação $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$ da teoria convencional⁷⁶. Um dos fatos mais importantes do êxito da teoria de Judd-Ofelt é a obtenção de regras de seleção, que estão de acordo com os resultados experimentais.

Resumidamente temos: Transições via dipolo-elétrico;

$$\Delta L = \pm 1; \Delta S = 0; \Delta L \leq 2 \text{ e } \Delta J \leq 6$$

Terras-raras com número par de elétrons;

$$J = 0 \rightarrow J' = 0 \quad (\text{proibida})$$

$$J = 0 \rightarrow J' = \text{ímpar} \quad (\text{transição fraca})$$

$$J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6 \quad (\text{a transição pode ser forte})$$

$$J = 1 \rightarrow J' = 2 \quad (\text{permitida apenas com polarização circular da luz – cristais})$$

As regras de seleção para as transições por dipolo-magnético são :

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1$$

não sendo permitidas as transições de $J = 0 \rightarrow J'=0$.

A expressão para a força de oscilador definida por Judd é dada por:

$$f_{ED} = \sum_{\lambda=\text{par}} T_{\lambda} \nu \left| \langle l^N aJ \| U^{\lambda} \| l^N bJ' \rangle \right|^2 \quad (12)$$

onde,

$$T_{\lambda} = \frac{8\pi^2 m(2\lambda+1)}{3h(2J+1)} \chi_{ED} \sum_k (2k+1) B_k \Xi(k, \lambda)^2 \quad (13)$$

com

$$\Xi(k, \lambda) = \frac{2}{E_{med}} \sum_{n'l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^k|n'l' \rangle \quad (14)$$

em termos dos símbolos 3-j e 6-j e $\chi_{ED} = (n^2 + 2)^2 / 9n$ é o fator de correção de Lorentz para um meio dielétrico na aproximação *tight binding*.

Sendo $\nu = c\sigma$, a equação (13) pode ser escrita em termos do número de onda σ como:

$$f_{DE} = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J+1)} \chi_{ED} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \quad (15)$$

onde os $\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_k (2k + 1) B_k \Xi(k, \lambda)^2$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e $U^{(\lambda)}$ são os operadores tensoriais unitários, calculados na aproximação do acoplamento intermediário. Os parâmetros fenomenológicos Ω_λ contém os denominadores de energia, os termos ímpares devido à simetria do campo cristalino e as integrais radiais. Os valores de $U^{(\lambda)}$ são tabelados e não variam significativamente de matriz para matriz⁷⁷.

Assim, a força de linha para as transições via dipolo-elétrico (equação 3), transforma-se em:

$$S_{DE}(aj, bj') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle aJ \| U^\lambda \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (16)$$

A força de linha S pode ser relacionada com a absorção integrada, $\int k(\lambda) d\lambda$, de uma transição via dipolo-elétrico pela expressão:

$$\begin{aligned} \frac{mc}{\pi e^2 N} \int k(\lambda) d\lambda = & \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{3nhe^2 9} \frac{\nu}{(2J + 1)} \left[e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle aJ \| U^\lambda \| bJ' \rangle \right|^2 + \right. \\ & \left. + n^3 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) \left| \langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle \right|^2 \right] \quad (17) \end{aligned}$$

onde, m é a massa do elétron; c a velocidade da luz; e a carga do elétron; N o número de íons por cm^3 e o termo na integral $k(\lambda)$ é o coeficiente de absorção para um comprimento de onda λ (a área sob a banda da transição); ν é a frequência (s^{-1}) da transição; h é a constante de Planck; J o número quântico do nível fundamental e n é o índice de refração do meio. O primeiro termo dentro dos colchetes representa a intensidade de linha para mecanismos de dipolo-elétrico e o segundo termo, representa a intensidade de linha para o mecanismo de dipolo magnético. Ω_λ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, com

λ valendo 2, 4 e 6. Esses parâmetros podem ser determinados experimentalmente, através das forças de oscilador obtidas a partir do espectro de absorção. A matriz que é obtida da equação (16), quando diagonalizada dá como resultados os valores dos Ω_λ .

A expressão para a probabilidade de transição entre dois estados $|(S, L)J\rangle \rightarrow |(S', L')J'\rangle$, obtida da teoria de Judd-Ofelt é a mesma da equação (2).

Diferente das transições $f-f$ por dipolo-elétrico, as transições por dipolo-magnético são permitidas. No caso do Nd^{3+} , as transições por dipolo-magnético são fracas, sendo que somente a $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ foi observada nas matrizes estudadas. Nesse caso, a sua contribuição foi calculada segundo a equação proposta por Carnall⁷⁷:

$$F_{dm} = F' n \quad (18)$$

onde, n é o índice de refração do meio e F' é a força de oscilador por dipolo-magnético, calculada para íons lantanídeos em solução aquosa.

A partir das probabilidades de transição de um certo nível, pode-se calcular o tempo de vida radiativo para este através da expressão:

$$\tau_0 = \frac{1}{\sum_{S, L, J} A(aJ; bJ')} \quad (19)$$

onde o termo no denominador é a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor.

Outro parâmetro importante é a razão de ramificação (*branching ratio*). Este parâmetro mede a relação entre as intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível. A razão de ramificação depende das probabilidades de transição,

as quais dependem do índice de refração e dos valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, e é dado pela expressão:

$$\beta(bJ'; \overline{aJ}) = \frac{A(bJ'; \overline{aJ})}{\sum_j A(bJ'; aJ)} \quad \tau_{rad} \cdot A' = \beta \quad (20)$$

onde, $A(bJ'; \overline{aJ})$ é a probabilidade de transição do nível $bJ' \rightarrow \overline{aJ}$ e $\sum_j A(bJ'; aJ)$ é a probabilidade de transição total.

Um parâmetro que pode ser obtido a partir dos tempos de vida experimental (τ) e calculado (τ_0) é a eficiência quântica calculada de uma dada transição. Ela depende da relação entre τ , onde são considerados processos radiativos e não radiativos, e τ_0 .

$$\eta_{calc.} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (21)$$

Finalmente, a seção eficaz de emissão que é proporcional ao comprimento de onda e a intensidade do pico da fluorescência e, inversamente proporcional à largura de linha efetiva:

$$\sigma(J; J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe.}} A[(bJ'; aJ)] \quad (22)$$

onde, λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{efe.}$ a razão entre a área do pico e sua intensidade.

A teoria de Judd-Ofelt tem colaborado para um estudo qualitativo e quantitativo dos espectros dos íons lantanídeos em fase líquida, sólida e gasosa. Entretanto, o significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ainda hoje é assunto de controvérsias. Alguns autores consideram que tais parâmetros relatam a interação entre o

campo ligante e os níveis eletrônicos, enquanto outros afirmam que eles são característicos de um determinado sistema, não podendo ser comparados e nem considerados com o mesmo significado⁷⁸. Apesar disso, a maioria dos autores atribuem as variações nos valores dos parâmetros à mudanças no ambiente químico ao redor do íon lantanídeo.

Reisfeld e Jorgensen⁷⁹ consideram que Ω_2 indica tanto a covalência da ligação entre o íon Ln^{3+} e a rede, como a simetria local. Quanto maior o valor de Ω_2 maior será a covalência da ligação e menor a simetria ao redor do íon.

Uhlmann, et al.⁴³, afirmam que nem sempre para vidros aluminatos estas regras são observadas, sem que para isso atribuíssem uma causa.

Como será visto a seguir, a teoria de Judd-Ofelt possui limitações. Uma delas, decorrente do método do Denominador de Energia Média, é que para íons lantanídeos cujos espectros de absorção apresentam transições acima de $40.000\text{--}50.000\text{cm}^{-1}$, os resultados muitas vezes não tem significado físico (*e.g.* parâmetros negativos). Além disso, para simplificação dos cálculos, nos mesmos não são considerados os processos de transferência de energia ou mecanismos de excitação ou decaimento via fônons.

3.3 - A Teoria de Judd-Ofelt para o caso do Pr^{3+}

Como citado anteriormente, Judd e Ofelt propuseram algumas aproximações na teoria convencional para facilitar a resolução da equação (9), considerando que a diferença de energia entre as configurações $4f$ e $5d$, é de até quatro vezes maior do que as energias envolvidas em transições $f\text{--}f$. Sendo assim, $E_A - E_B \cong E_{A'} - E_B \cong E_{4f} - E_{5d} = \Delta E \cong 10^5\text{cm}^{-1}$ como ilustrado na figura 17:

Figura 17 - Esquema representativo das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$, para ilustrar a aproximação do Método do Denominador de Energia Média.

A exposição feita até aqui é para mostrar que se o sistema [íon lantanídeo trivalente + matriz hospedeira] não satisfizer as aproximações entre as diferenças de energia, os valores dos Ω_λ 's podem ser negativos ou mal determinados. Um exemplo é o caso do íon Pr^{3+} que possui o nível 1S_0 em $\cong 50.000\text{cm}^{-1}$ e os valores de Ω_2 podem ser negativos^{80,81}. Quando isso acontece são considerados, além dos Ω_λ 's pares, também aqueles com λ ímpares para se efetuar os cálculos. Quem provoca a mistura das funções de onda dos estados f com as demais configurações é a parte ímpar do campo cristalino (CC), justamente aquela que é desprezada quando da aproximação do Denominador de Energia Média e como consequência, todos os níveis M_j eram tidos como degenerados. Como o Pr^{3+} possui um nível com energia de aproximadamente metade do valor do ΔE inter-

configuracional, a parte ímpar do CC deve ser considerada. Alguns autores^{23,82} vem propondo diferentes metodologias para os cálculos dos parâmetros Ω_λ 's para o Pr^{3+} .

Uma das propostas foi feita por Kornienko, et al. (1990)⁸², que estudou Pr^{3+} em $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$. Kornienko afirma que na teoria convencional as funções de onda eletrônicas não são ortogonais⁸³. Sendo assim, ele propõe um método para ortogonalizar as funções de onda. Todo o formalismo está descrito nas referências 82 e 83.

Resumidamente, Kornienko considerou a força de linha para transição por DE como:

$$S_{JJ'} = \sum_{MM'} \left| \langle \gamma JM \| D_{eff} \| \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (23)$$

onde D_{eff} é o operador DE para uma transição entre J e J' , e chegou a uma nova expressão para $S_{JJ'}$ dada por:

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k (1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)) \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2 + \quad (24)$$

$$+ e^2 \sum_{\lambda=1,3,5} \beta_\lambda (E_J - E_{J'})^2 \langle \gamma J \| U^\lambda \| \gamma' J' \rangle^2 + \quad (25)$$

$$+ 2e^2 \sum_{k=2,4} D_k \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle \langle \gamma J \| V^k \| \gamma' J' \rangle \quad (26)$$

onde;

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{pt} \left| S_i^{(1k)p}(eq2) + S_i^{(1k)p}(eq4) \right|^2, \quad (27)$$

$$R_k = \frac{\alpha}{2} \frac{\sum_{pt} \left[S_i^{(1k)p}(eq2) (S_i^{(1k)p}(eq2) + S_i^{(1k)p}(eq4))^* + h.c. \right]}{\sum_{pt} \left| S_i^{(1k)p}(eq2) + S_i^{(1k)p}(eq4) \right|^2}, \quad (28)$$

$$\beta_\lambda = \frac{\alpha^2}{(2\lambda + 1)e^2} \sum_{pt} \left| S_i^{(1k)p} (eq2) \right|^2, \quad (29)$$

$$D_k = \frac{1}{2(2k + 1)e^2} \sum_{pt} \left[\left(S_i^{(1k)p} (eq2) + S_i^{(1k)p} (eq4) \right) \Lambda_i^{(1k)p*} (eq4) + h.c. \right] \quad (30)$$

Avaliando os parâmetros Ω_k , R_k , β_k e D_k , Kornienko observou que:

- $R_k \cong \alpha = 1/(2\Delta_{5d})$
- $\Delta_{5d} \cong 50000\text{cm}^{-1} \Rightarrow \alpha = 0.1 \times 10^{-4}\text{cm}$ (para Pr^{3+} em $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$)
- $\beta_\lambda(E_J - E_{J'})$ não excede 0.01
- D_k só são usados p/ transições hipersensivas*, onde devem ser considerados os efeitos de correlação de elétrons entre o lantanídeo e os ligantes.

A partir dessas considerações, a expressão da força de linha proposta por Kornienko, et al. para o caso do Pr^{3+} será:

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_k \Omega_k \left(1 + 2\alpha(E_J + E_{J'} - 2E_f^0) \right) \left(\gamma J \| U^k \| \gamma' J' \right)^2 \quad (31)$$

onde $E_J = 10000\text{cm}^{-1}$ e $E_f^0 = 9940\text{cm}^{-1}$ para o íon Pr^{3+} e $\alpha = 10^{-4}\text{cm}$. Os resultados obtidos por Kornienko empregando tanto o método tradicional de Judd-Ofelt, como a equação (31) são mostrados na tabela 04.

<i>Parâmetros (pm^2)</i>	<i>Judd-Ofelt (tradicional)</i>	<i>Judd-Ofelt (Kornienko)</i>
Ω_2	0,34	0,20
Ω_4	4,36	4,34
Ω_6	1,81	6,22
<i>r.m.s. error</i>	1,15	0,62

Tabela 04- Parâmetros de intensidade para o íon Pr^{3+} em $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$

* aquelas que, apesar da blindagem da camada 4f, tem suas intensidade e estrutura modificadas pela matriz.

Outra proposta foi feita por Florez e Malta (1997)²³, que estudaram Pr^{3+} em vidros fluoretos. Segundo Carnall, et al⁸⁴, aos níveis $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$ e $^3\text{P}_2$ são atribuídas as energias de 21390; 22211 e de 23160 cm^{-1} . Florez e Malta obtiveram o espectro de absorção do Pr^{3+} a 77K e observaram que existia um desdobramento da banda em 23160 cm^{-1} . Assim, eles propuseram que a atribuição seria aquela onde o nível $^1\text{I}_6$ estivesse mais próximo do nível $^3\text{P}_2$, para a matriz de ZBLAN. Isso altera o valor dos elementos de matriz correspondente a banda da transição ($^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$), e consequentemente os valores dos Ω_t 's. Além dessa mudança na atribuição, eles incluíram os Ω_λ com λ ímpares e verificaram a contribuição de cada um nos cálculos. Essa avaliação foi feita combinando diferentes conjuntos de Ω_t e seguindo dois princípios para avaliar os resultados:

- (1) Um conjunto de parâmetros só será aceitável se todos os Ω_t forem positivos;
- (2) O melhor conjunto será aquele que apresentar o menor valor para o *rms error* (*root mean square error*)

O resultado por eles considerado foi o do conjunto com $\lambda = 3, 4, 5$ e 6, atribuindo Ω_1 e Ω_2 como valores mal determinados. Além disso, eles calcularam a contribuição dos λ ímpares na força de oscilador das transições, e encontraram um valor em média de 80% para os pares e 20% para os ímpares.

A proposta de Florez, et al. foi escolhida para ser aplicada nas amostras com Pr^{3+} usadas neste trabalho.

CAPÍTULO 4

Conversão

Ascendente

&

Transferência de

Energia

Neste capítulo serão discutidos os mecanismos de conversão ascendente de energia para o Nd^{3+} e para o Pr^{3+} , assim como os processos de transferência de energia e o modelo que foi empregado para os cálculos dos parâmetros microscópicos de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$.

4.1 - Conversão Ascendente de Energia

A conversão ascendente de energia (ou *upconversion*) em íons terras-raras é um fenômeno importante devido a possibilidade de converter luz infravermelha em luz visível ou luz visível em luz ultra-violeta⁸⁵. A conversão ascendente pode ocorrer por dois processos: absorção do estado excitado (ESA - do inglês *Excited State Absorption*) e por transferência de energia (TE). Dependendo do sistema, os dois processos ocorrem separados ou simultaneamente. No processo ESA, um íon é excitado do estado fundamental E_0 para um estado de maior energia E_1 pela absorção de um fóton de frequência ω . A partir desse estado E_1 o sistema pode decair não-radiativamente para um nível logo abaixo com um tempo de vida maior ou permanecer no próprio estado E_1 . Desse ou daquele estado excitado, um outro fóton de mesma frequência é absorvido, levando o sistema para um estado excitado E_2 com maior energia que E_1 . A figura 18 ilustra o processo de ESA para o caso do Nd^{3+} bombeado por laser de diodo (800nm) em vidro

fluoreto⁸⁶ e para o Pr^{3+} , bombeado por um laser de titânio-safira (1000nm) em vidro telureto⁸⁷.

Figura 18 - Conversão ascendente de energia em Nd^{3+} e Pr^{3+} por mecanismo de ESA.

No mecanismo *ESA*, o nível excitado ($2H_{9/2} + 4F_{5/2}$ do Nd^{3+}) decai para um nível intermediário que possui um tempo de vida maior do que aquele ($4F_{3/2}$). A partir desse nível, outro fóton será absorvido, atingindo o nível $2D_{5/2}$ que emitirá com um comprimento de onda menor do que o utilizado para o bombeio. No caso do Pr^{3+} , o próprio nível excitado possui um tempo de vida longo e é a partir dele que ocorre a absorção do segundo fóton.

O número de fótons envolvidos no processo pode ser obtido pela expressão:

$$I = P^{nf} \quad (32)$$

onde, I é a intensidade da emissão (área integrada da banda de emissão), P é a potência do laser de excitação da amostras e nf é o número de fótons envolvidos no processo. Para determinar nf , obtém-se um gráfico de $\log I \times \log P$, sendo n dado pelo coeficiente angular da reta formada pelos pontos do gráfico.

Do ponto de vista do mecanismo de transferência de energia, a conversão ascendente de energia é um caso particular, chamado de transferência cooperativa de energia, onde a energia absorvida por íon(s) terra(s)-rara(s) (doadores) é transferida para um outro íon TR vizinho (receptor)⁸⁸. Como resultado da soma das energias recebidas dos vizinhos, o íon receptor emitirá luz com energia maior do que aquela utilizada na excitação. O processo é representado na figura 19:

Figura 19 - Esquema simplificado que representa a transferência de energia para o processo de conversão ascendente de luz. * (estado excitado); $\circ$ (estado fundamental); $\uparrow$ (absorção); --- (transferência de energia); D (doador); A (receptor).

Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Livanova et al.⁸⁹ em fluoreto de cálcio e fluoreto de estrôncio dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} . A energia foi transferida dos

níveis 2F_5 de dois íons Yb^{3+} para o nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , resultando na luminescência desse nível do Tb^{3+} . A figura 20 ilustra o processo:

Figura 20 - Processo cooperativo de transferência de energia. Dois íons Yb^{3+} transferem simultaneamente seus estados excitados para um íon Tb^{3+} não excitado.

Lee, et al.⁹⁰, observaram conversão ascendente de energia envolvendo três íons Pr^{3+} em $LaF_3:Pr^{3+}$. A figura 21 ilustra o processo:

Figura 21 - Processo cooperativo de transferência de energia envolvendo três íons Pr^{3+} em $LaF_3:Pr^{3+}$.

Um outro processo do tipo conversão ascendente de energia é o que envolve uma transferência seqüencial de energia. Este foi observado pela primeira vez por Auzel⁹¹ e está representado na figura 22:

Figura 22 - Processo de Auzel. Dois estados excitados do Yb^{3+} são transferidos seqüencialmente para um íon Er^{3+} .

Dois estados excitados do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$) são transferidos seqüencialmente para um íon Er^{3+} . Neste esquema é possível usar uma alta concentração de íons receptores. Auzel⁹² também reportou outro processo de conversão ascendente de energia num sistema que transferia energia de níveis excitados $^4\text{I}_{13/2}$ de cinco íons Er^{3+} para um único Er^{3+} .

O processo de conversão ascendente de energia de radiação vem sendo estudado com mais interesse recentemente, pela possibilidade da obtenção de lasers nas regiões do UV e visível bombeados por lasers de corante, de diodo ou até mesmo de Ar^+ ⁹³. Tanto matrizes vítreas como vidros fluoretos⁹⁴, cloretos⁹⁵, óxidos^{96,97}, fluoroaluminato⁹⁸, teluretos⁸⁷; fosfatos⁹, como cristais CsCdBr_3 ⁹⁹; Y_2O_3 (íttria)¹⁰⁰; $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (melilita)¹⁰¹; LiFY_4 ¹⁰²; YAlO_3 ¹⁰³; $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ¹⁰⁴; YAG ⁷², tem sido usados como hospedeiros de íons TR nos ensaios de obtenção daqueles lasers.

Nos exemplos acima foram usados os íons lantanídeos Pr^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} e também o metal de transição Mn^{2+} (numa matriz de vidro fosfato). Dentre eles destaca-se o Pr^{3+} como um emissor de interesse para lasers de regimes contínuo (CW) ou pulsado. Seu diagrama de energia apresenta vários níveis multipletos metaestáveis ($^1\text{G}_4$, $^1\text{D}_2$ e o conjunto $^3\text{P}_{0,1,2}$ e $^1\text{I}_6$), que representam a possibilidade de emissões simultâneas no azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho. Além desses, a banda larga da transição inter-configuracional $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d$ também apresenta potencial para ser usada em lasers sintonizáveis no UV próximo. Já no infravermelho, a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ em 1300nm recebe muita atenção dos pesquisadores que buscam construir amplificadores ópticos para a janela de transmissão das fibras ópticas de sílica, que representam a maioria dos sistemas terrestres atuais de comunicação.

Para aumentar a eficiência das transições tanto no UV-Visível como em 1300nm do Pr^{3+} , as matrizes vítreas ou cristalinas são co-dopadas com outros íons. Na maioria dos casos esses íons co-dopantes são os próprios lantanídeos. Porém, como já citado anteriormente, íons de metais de transição também podem ser usados, pois apresentam uma banda de absorção larga e um significativo recobrimento com o espectro de emissão do receptor. A escolha do íon dependerá do comprimento de onda de bombeio, da proximidades dos níveis de energia entre o receptor e o doador e da estabilidade da matriz frente a adição destes íons. Se o Pr^{3+} é bombeado com lasers de corante (588nm), diodo (980nm) ou outros na região de $\cong 1000\text{nm}$, as transições decorrentes do processo de conversão ascendente de energia e no infravermelho, dependem da seção eficaz de absorção das transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ou $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$, que normalmente são muito pequenas (vide figura 46). Dentre os lantanídeos os íons Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} ,

Tm^{3+} e Yb^{3+} apresentam níveis que, dependendo da matriz, podem transferir energia para o Pr^{3+} .

4.2 - Transferência de Energia

A transferência de energia é um processo ressonante, e pode ser tratada usando o modelo de Dexter da Interação Multipolar sobre transferência de energia não-radiativa entre impurezas em sólidos¹⁰⁵. Este modelo trata da sensibilização de luminescência por impurezas em um cristal isolante. Assume-se que as concentrações dos sensibilizadores e ativadores são pequenas, para não ocorrer superposição das funções de onda do doador e do receptor e nem a formação de agregados (*clusters*).

Considerando um sistema com dois íons separados por uma distância L , cada um possuindo um elétron, como no esquema da figura 23.

Figura 23 - Esquema de um sistema onde ocorre transferência de energia entre um sensibilizador e um ativador. R_s e R_a são suas respectivas coordenadas relativas.

As funções de onda dos estados inicial e final deste sistema, podem ser separadas em produtos de funções de onda de S e de A . Além disso, as coordenadas dos elétrons podem ser separadas das coordenadas dos núcleos através da aproximação:

$$\begin{aligned}\phi_i &= (rs, ra; Rs, Ra) = \phi_s^*(rs; Rs)\phi_a(ra; Ra) \\ \phi_f &= (rs, ra; Rs, Ra) = \phi_s(rs; Rs)\phi_a^*(ra; Ra)\end{aligned}\quad (33)$$

onde, $\phi_{s,a}$ e $\phi_{s,a}^*$ são as funções de onda do sensibilizador (S) e do receptor (A) no estado fundamental e excitado (*), respectivamente, as quais possuem energias $\varepsilon_{s,a}$ e $\varepsilon_{s,a}^*$. O índice a se refere ao elétron e o índice s corresponde ao núcleo. A probabilidade de transferência por unidade de tempo é dada pela regra de ouro de Fermi:

$$p_{fi} = \frac{2\hbar}{\pi} \left| \langle \phi_f | H_{sa} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (34)$$

onde, $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais, E_f é a energia do estado final e E_i é a energia do estado inicial. O Hamiltoniano de interação (H_{sa}) é devido à interação Coulombiana e é dado por¹⁰⁶:

$$H_{sa} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{|\vec{L} + r\vec{a} - r\vec{s}|} - \frac{1}{|\vec{L} + r\vec{a}|} - \frac{1}{|\vec{L} - r\vec{s}|} + \frac{1}{|\vec{L}|} \right\} \quad (35)$$

onde $|\vec{L} + r\vec{a} - r\vec{s}|$ é o único termo que proporciona a mistura de S e A. Expandindo este potencial em série de potências de $1/L$, obtém-se para a segunda ordem, o termo de interação dipolo-dipolo, dado por:

$$H_{s-a} = \frac{e^2}{\varepsilon^2 L^5} \left(L^2 (\vec{r}_a \cdot \vec{r}_s) - 3(\vec{L} \cdot \vec{r}_a)(\vec{L} \cdot \vec{r}_s) \right) \quad (36)$$

Fazendo a média sobre todos os estados finais na equação (34), temos:

$$\begin{aligned}P_{f-i} &= \frac{2\pi}{\hbar} \int dE d\varepsilon_s d\varepsilon_a^* \left| \langle \phi_f | H_{s-a} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \rho_s \cdot \\ &\quad \cdot (\varepsilon_s^* - \Delta E) \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_s^*(\varepsilon_s) W_a(\varepsilon_a)\end{aligned}\quad (37)$$

onde $W_s^*(\varepsilon_s)$ e $W_a(\varepsilon_a)$ são funções de normalização e $\rho_s(\varepsilon_s^* - \Delta E)$ $\rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) = \rho(E)$.

Substituindo (36) em (37) e fazendo a média sobre todas as orientações possíveis de L e de r obtemos:

$$P = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \varepsilon^2 L^6} \int d(E) \left\{ \int d\varepsilon_a \left[\left| \langle \varepsilon_a + \Delta E | ra | \varepsilon_a \rangle \right|^2 \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_a(\varepsilon_a) \right]^* \right. \\ \left. \int d\varepsilon_s^* \left[\left| \langle \varepsilon_s^* - \Delta E | rs | \varepsilon_s^* \rangle \right|^2 \rho_s(\varepsilon_s^* - \Delta E) W_s^*(\varepsilon_s^*) \right] \right\} \quad (38)$$

onde o termo dentro do primeiro colchete refere-se à absorção de um fóton via dipolo-magnético com energia ΔE pelo ativador e, o termo dentro do segundo colchete refere-se à probabilidade de emissão de um fóton com energia ΔE pelo sensibilizador via mecanismo de dipolo-elétrico. Definindo as funções forma de linha de emissão e absorção normalizadas:

$$f_{s^*}(\Delta E) = \tau_{s^*} \int d\varepsilon_s W_s^*(\varepsilon_s) P_{s^*}(\Delta E) \\ f_a(\Delta E) = (1/Q_a) \int d\varepsilon_a W_a(\varepsilon_a) P_a(\Delta E) \quad (39)$$

onde P_{s^*} e P_a são as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo sensibilizador e pelo ativador respectivamente, τ_{s^*} é o tempo de vida do sensibilizador sem a presença do ativador e Q_a é a seção eficaz de absorção do ativador. Substituindo a equação (39) na equação (38) têm-se:

$$P_{s-a} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 L^6} \frac{Q_a}{\tau_{s^*}} \int \frac{f_{s^*}(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^4} dE \quad (40)$$

onde P_{s-a} é a probabilidade de transferência de energia entre o sensibilizador e o ativador, n é o índice de refração do meio e L é a distância entre os íons. A equação (40) pode ser escrita em termos da seção eficaz de emissão do sensibilizador:

$$P_{s-a} = \frac{3\hbar c^2 Q_a Q_s}{4\pi^3 n^2 L^6} \int \frac{f_s^*(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^2} dE \quad (41)$$

onde n é o índice de refração, L é a distância entre os íons sensibilizador e ativador, Q_a e Q_s são as seções eficazes de absorção e emissão do ativador e sensibilizador, respectivamente, f_a e f_s são as funções de forma de linha normalizadas do espectro de absorção e emissão dos mesmos íons. A integral na equação (41) representa o recobrimento (*overlap*) entre o espectro de emissão do sensibilizador e o espectro de absorção do ativador. A seção eficaz de emissão (Q_s) pode ser obtida usando o método proposto por McCumber¹⁰⁷, para descrever a emissão de um sistema de dois níveis considerando a presença de bandas de absorção e emissão largas. Este método foi generalizado por Miniscalco¹⁰⁸ para ser usado em sistemas vítreos. De acordo com esses dois trabalhos, a seção eficaz de emissão pode ser calculada através da seção eficaz de absorção pela expressão:

$$\sigma_e = \sigma_a \frac{Z_e}{Z_g} \exp[(E_{ZL} - h\nu) / kT] \quad (42)$$

onde E_{ZL} é a média entre os picos de emissão e absorção, σ_a é a seção eficaz de absorção, ν é a frequência do fóton incidente e Z_e/Z_g é a razão entre a função partição do estado excitado e fundamental, respectivamente. A razão entre as funções de partição dos estados fundamental e excitado, a dada por¹⁰⁸:

$$\frac{Z_e}{Z_g} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej} / kT)}{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{gj} / kT)} \quad (43)$$

onde n representa a degenerescência do estado em questão.

Dois parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{s-a} (constante de transferência de energia) e R_c (raio crítico de interação) são definidos por:

$$C_{s-a} = P_{s-a} * L^6 \quad R_c = (C_{s-a} * \tau_s)^{1/6} \quad (44)$$

onde, τ_s é o tempo de vida do sensibilizador.

O raio crítico é a distância onde a probabilidade de transferência de energia é igual a do decaimento radiativo do sensibilizador. São esses parâmetros microscópicos, também chamados de microparâmetros, que servirão para avaliar os processos de transferência e retrotransferência de energia entre dois íons. Através das equações (41) e (44) pode-se obter os microparâmetros de transferência de energia no sistema $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$, estudados neste trabalho.

CAPÍTULO 5

Parte Experimental

Neste capítulo serão abordadas as técnicas de preparação e caracterização das matrizes dos vidros CASM e PbF, e também das respectivas amostras dopadas. As amostras dos vidros CASM foram preparadas nos laboratórios do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física Gleber Watagin da Universidade de Campinas (UNICAMP). As amostras dos vidros PbF foram preparadas nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos (USP).

5.1 - Preparação e Composição das Amostras

5.1.1 - Vidros CASM

A composição de partida dos vidros (% em massa), foi baseada na proposta por Davy et al³⁸ : (47,4%)CaO - (41,5% - x%)Al₂O₃ - (7,0%)SiO₂ - (4,1%)MgO - x%Nd₂O₃ , onde x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0. A inserção do íon Nd³⁺ é feita em substituição ao Al₂O₃ . Para concentrações acima de 5,0% ocorreu cristalização. Atribuiu-se a sigla CASM para designar as amostras destes vidros, sendo citada quando necessário a concentração de neodímio referente.

As amostras foram preparadas em um forno a vácuo utilizado para crescimento de cristais, marca Varian/NRC, modelo 2835. A fusão das mesmas foi feita em cadinho de grafite a temperatura de 1500°C por aproximadamente 5 horas. O choque térmico foi realizado movendo-se o cadinho para uma câmara à temperatura ambiente, localizada na parte superior do forno.

5.1.2 - Vidros PbF

A síntese dessas amostras baseou-se no processo ABF^{109} . As matérias-primas são sais de fluoretos tais como CaF_2 , CdF_2 , PbF_2 , ZnF_2 , NdF_3 , e óxidos como In_2O_3 e Ga_2O_3 , sendo empregado o bifluoreto de amônio como agente de fluoração. A mistura contida em um cadinho de platina é então aquecida à 300°C , em forno tubular, para que se processe a fluoração. A etapa seguinte é a eliminação do excesso de bifluoreto de amônio por aquecimento a 500°C . Um tempo de afinamento de 60 minutos, a 750°C , é necessário para obter-se uma boa homogeneidade do fundido. Após isso, a temperatura é reduzida a 650°C e o líquido é vertido em um molde de latão pré-aquecido a aproximadamente 240°C . Em seguida, o vidro é submetido a um recozimento por 2 horas, obtendo-se amostras de composições molares dadas por: $(100-x)(20\text{CdF}_2 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{InF}_3 - 30\text{PbF}_2 - 15\text{ZnF}_2)$. Essa composição mostrou ser muito higroscópica, e para minimizar essa característica houve a substituição do CdF_2 por CaF_2 , aumentando também a estabilidade mecânica. A composição após essa mudança é dada por: $30\text{PbF}_2-20\text{GaF}_3-15\text{InF}_3-15\text{ZnF}_2-(20-x)\text{CaF}_2-x\text{PrF}_3$, onde $x = 0,5; 1; 2$ e 4 ; e $30\text{PbF}_2-20\text{GaF}_3-15\text{InF}_3-15\text{ZnF}_2-(20-x-y)\text{CaF}_2-y\text{YbF}_3-x\text{PrF}_3$, onde $x = 1$ e $y = 0, 1, 2, 4$ e 6 . Atribuiu-se a sigla PbF para designar as amostras destes vidros.

5.2 - Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada utilizando-se os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro Cary 17; Espectrômetro Nicolet Magna FT-IR, mod. 850; Laser Ar^+ Coherent Innova 400; Laser de Corante (Rodamina) Coherent; Monocromador Thermo Jarrel Ash 82497 0,30m; Monocromador Duplo Spex 1403 0,85m; Lock-in EG&G PARC mod. 124A 2Hz- 20kHz; Monocromador Triplo Spex 1877 0,60m; Detector EGG de Ge (refrigerado); Fotomultiplicadora RCA mod. 31034; Modulador (*Chopper*) SRS mod. SR540 40Hz-4kHz; Criostato para N_2 líquido construído nas oficinas

do Instituto de Física de São Carlos; Criostato para He líquido Janis Research Co. Inc. modelo ST-100; Refratômetro de Abbe, Carl Zeiss Jena mod. Universal.

5.2.1 - Absorção

Os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotômetro Cary-17, cujo sistema óptico é mostrado na figura 25:

Figura 24 - Esquema do equipamento Cary usado para medidas de absorção (UV, Visível e IV)

A lâmpada halógena de tungstênio é empregada como fonte de luz infravermelha e visível na região de 3000 a 350nm. Para comprimentos de onda menores que 350nm é utilizada a lâmpada com vapor de deutério. O fotodetector de Pbs é empregado na faixa de 3000 (limite superior) a 800nm, enquanto que a fotomultiplicadora cobre a região do visível (800-350nm) até o ultravioleta próximo (200nm), que é o limite inferior do

aparelho. As faixas de comprimento de onda de trabalho, tanto das lâmpadas assim como dos detectores não são rígidas e a troca destes pode variar de $\pm 30\text{nm}$, devido às curvas de sensibilidade dos mesmos.

Como pode ser visto na figura 24, a luz é colimada por duas fendas posicionadas logo à frente das lâmpadas após ser refletida por um espelho côncavo. O feixe então é modulado por um *chopper* para que o sistema eletrônico de aquisição (*lock in*) possa filtrar ruídos. A seleção dos comprimentos de onda desejados é feita por um monocromador duplo composto pelo prisma, pela fenda intermediária, pela grade de difração, pela fenda de saída do feixe e pelos espelhos localizados antes dessa última fenda. Não são empregadas duas grades para evitar efeitos de segunda ordem da própria grade. O feixe é então separado, ora passando através do compartimento da referência, ora pelo compartimento da amostra, sendo em seguida enviado ao detector através da reflexão em um conjunto de espelhos como apresentado na figura 24. Sua resolução espacial, ou seja, o menor passo possível entre cada ponto coletado é de $0,005\text{nm}$. O espectrofotômetro CARY 17 fornece a escala Y como $\log(I_0/I)$, e deve-se proceder com a mudança de base para obter-se o coeficiente de absorção (α) (vide Anexo B). Este espectrofotômetro passou por uma atualização (*upgrade*) de seu sistema eletrônico de aquisição e implantação de servomotores controlados por computador para as trocas de lâmpadas e detectores, assim como para a seleção do comprimento de onda.

Os espectros de absorção dos vidros CASM e PbF foram obtidos usando o ar como referência, tanto na região do infravermelho como na região do visível e ultravioleta. Eles foram utilizados na identificação das transições dos íons Nd^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} , assim como também na determinação da força de oscilador experimental das transições do Nd^{3+} e Pr^{3+} para os cálculos de Judd-Ofelt.

5.2.2 - Transmitância

Os espectros de transmitância das amostras dos vidros CASM e PbF a 300K, foram obtidos no Espectrômetro Magna FT-IR Nicolet mod. 850, cujo esquema é mostrado na figura 25:

Figura 25 - Esquema do equipamento Nicolet usado para medidas de transmitância no IV e absorção no visível.

Além dos espectros de transmitância, o equipamento também foi usado para a obtenção do espectro a 4K da amostra de vidro PbF com 4% de Pr^{3+} (contida em um criostato para He líquido), e de espectros de absorção na região do visível.

Na região do infravermelho empregou-se o detector DTGS e um separador de feixe de KBr ($400\text{-}6000\text{cm}^{-1}$).

Na região do visível empregou-se um detector de Si e um separador de feixe de quartzo. Nessa região também foram empregados filtros para evitar a saturação do detector e melhorar sua sensibilidade para transições pouco intensas. Os filtros usados foram: vermelho e *screen save A* para a região de 9000 a 16000cm^{-1} ; azul de banda larga de 16000 a 23000cm^{-1} e azul de banda estreita de 21000 a 26000cm^{-1} .

5.2.3 - Luminescência

O processo de luminescência envolve transições entre níveis de energia eletrônicos, com emissões radiativas características do íon emissor. Uma transição se origina em algum nível eletrônico excitado, no qual o elétron se encontra, e pela emissão de um fóton, ocupa um nível de mais baixa energia. Na figura 26 é considerado um processo de excitação e luminescência de um material hipotético.

Figura 26 - Diagrama de níveis de energia de um material hipotético mostrando um processo de excitação e emissão envolvendo transições não-radiativas.

Por algum mecanismo de excitação, o material é levado do estado fundamental E_0 ao estado E_4 . A diferença de energia entre os níveis E_4 e E_2 são consideradas pequenas, enquanto que entre E_2 e E_1 é considerada grande. Assim, quando a diferença de energia entre o estado excitado e um nível adjacente mais baixo é pequena, a emissão tende a ser não-radiativa, ocorrendo pela emissão de um ou mais fônons e elevando a temperatura do material.

Os decaimentos radiativos, desde os níveis eletrônicos mais altos até os mais baixos, estão acompanhados da emissão de um fóton e ocorrem quando a diferença de energia para o nível logo abaixo, é maior que um determinado valor crítico. Pode-se mostrar que se na diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição, couber um número de fônons ≤ 4 , a probabilidade da transição ser não-radiativa é alta. Se o número estiver entre 4 e 6, ela poderá ou não ocorrer de forma radiativa e, se for > 6 , a probabilidade de ocorrer de forma radiativa será grande.

Quando os elétrons do sistema são levados ao estado E_4 (excitado) e as diferenças de energia entre os estados E_4 e E_3 , E_3 e E_2 são menores que o valor crítico, a energia até E_2 é levada por fônons (decaimento não-radiativo), aumentando a temperatura do material e finalmente decaindo radiativamente, emitindo um fóton até E_1 ou E_0 . Se o decaimento é para E_1 , então decairá não-radiativamente ao estado fundamental E_0 . Assim, as duas possíveis transições luminescentes que ocorrerem terão as frequências:

$$h\nu_1 = E_2 - E_1 \quad \text{ou} \quad h\nu_0 = E_2 - E_0$$

O espectro de emissão será então um gráfico da intensidade de emissão $I(\nu)$, que depende do número de estados excitados, os quais são populados em função do comprimento de onda ou energia para uma dada intensidade e excitação. Neste trabalho, para se obter os espectros de luminescência no infravermelho dos vidros CASM dopados com Nd^{3+} , foram empregadas como fontes de excitação a linha 514nm do laser de Ar^+ e 800nm de um laser de diodo. Para os vidros PbF com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, foi empregada a linha em 980nm de um laser de diodo. A figura 27 mostra o diagrama do sistema utilizado para a obtenção dos espectros de luminescência nas regiões do infravermelho e visível.

Figura 27 - Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência no IV e visível, com laser de Ar^+ .

Para os experimentos empregando laser de diodo, o esquema da montagem é o mesmo da figura 27, sendo o laser de Ar^+ (LA) substituído pelo de diodo (800 ou 980nm) e o bombeio é perpendicular à amostra.

A geração de luz laser dentro do tubo de gás Ar induz a formação de um plasma de Ar^+ . Além das principais emissões características desse laser (457, 476, 514nm, etc.), o plasma também emite em comprimentos de onda no azul e ultravioleta próximo. Para eliminar essas linhas indesejáveis, após a saída do feixe, ele passa por um prisma (P) e só então é levado pelos espelhos (E_1 , E_2 e E_3) até uma lente convergente (Lc_1) cujo foco será a posição onde se encontra a amostra. Esta sempre estava acondicionada no interior de um criostato (SC) para N_2 líquido ou He líquido. A luz emitida pela amostra é focalizada por outra lente convergente (Lc_2) na fenda de entrada (Fe) de um monocromador (MN) (Czemir-Tuner) Thermo Jarrel Ash 82497 0,30m. Antes de entrar no monocromador, a luz passa por um *chopper* (CH e seu controlador CC) SRS mod. SR540 40Hz-4kHz, que está conectado a um sistema eletrônico composto por um *Lock-in* (LK), EG&G PARC mod. 124A 2Hz-20Hz, para amplificação e filtragem do sinal, e um microcomputador (MC) PC 286, que possui um programa de interfaciamento com o *Lock-in*, e que também controla o motor de passo (MP) do monocromador. O feixe que emerge da grade de difração do monocromador passa pela fenda de saída (Fs) e é direcionado a um detector de germânio (D) EG&G, que dependendo do experimento pode ou não ser refrigerado com nitrogênio líquido. Antes de ser enviado ao *Lock-in*, o sinal proveniente do detector é pré-amplificado (PA e sua fonte FD).

No caso da luminescência na região do visível, o detector de germânio, juntamente com sua fonte e o pré-amplificador, são substituídos por uma fotomultiplicadora RCA mod. 31034.

5.2.4 - Tempo de Vida

As medidas dos tempos de vida dos níveis $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e 1G_4 do Pr^{3+} , foram realizadas usando a montagem apresentada na figura 28:

Figura 28 - Esquema da montagem para medidas de tempo de vida no IV.

A maior parte dos componentes da montagem para as medidas do tempo de vida (figura 29), são os mesmos da figura 27. Porém, no caso do tempo de vida, o *chopper* (CH) é posicionado antes da amostra, para "informar" ao sistema de aquisição quando a amostra está sendo excitada e quando está emitindo. O detector de Ge (D) empregado nessa montagem possui uma área menor do que aquele da luminescência, além de um tempo de resposta menor ($\cong 60\mu\text{s}$). Agora, tanto o detector como o *chopper*, estão conectados a um *box car* (BX) e a um osciloscópio digital (OC) HP 54501A 100MHz, respectivamente. O *box car* também está conectado com o osciloscópio, e este último a um microcomputador (MC) PC 386, que possui um programa que captura os dados registrados pelo osciloscópio. Esses dados serão usados na obtenção de uma curva, que será ajustada por uma exponencial que representa o decaimento da luminescência da amostra em função do tempo.

Os valores dos tempos de vida são obtidos a partir do ajuste da exponencial. O ajuste é feito considerando-se a exponencial como sendo de 1ª. ordem.

5.2.5 - Espectroscopia Resolvida no Tempo

A medida do tempo de vida do nível 3P_0 do Pr^{3+} nos vidros PbF foi realizada por Espectroscopia Resolvida no Tempo. Essa montagem apresenta um sistema de detecção mais sensível do que uma fotomultiplicadora. Além disso, somente com um pulso do laser é possível obter o espectro completo da região de interesse, podendo assim serem analisados os tempos de decaimento de outras transições.

O esquema da montagem do experimento é apresentado na figura 29.

Figura 29 - Esquema da montagem para medidas de espectroscopia resolvida no tempo.

Os espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos utilizando-se um laser de corante Cumarina 540 da *Laser Science Inc*, modelo DLM-120, bombeado por um laser pulsado de nitrogênio modelo VSL-337ND *Laser Science Inc* em 337nm. A taxa de

repetição foi de 5Hz e com uma largura de pulso de 10ns. O feixe proveniente do laser de corante é dividido em dois por um separador de feixe de quartzo. Um dos feixes dirige-se para o detector de silício e o outro é responsável por excitar a amostra. O sinal da luminescência da amostra é filtrado por um monocromador triplo SPEX modelo 1877 de 0,6 m e coletado por um detector multicanal OMA (*Optical Multichannel Analyzer*), do tipo *Diode Array*, de 1024 canais da *EG&G Parc* modelo 1460. O tempo de duração do pulso foi medido com o auxílio de um osciloscópio digital Hewlett Packard 5450A de 100 MHz.

5.2.6 - Conversão Ascendente de Energia

As medidas de conversão ascendente de energia foram feitas usando a montagem da figura 30:

Figura 30 - Esquema da montagem para medidas de conversão ascendente de energia. O laser de bombeio e o de corante são substituídos por um laser de diodo (980nm) para as medidas com Pr^{3+}

As amostras com Nd^{3+} foram excitadas com a linha de 588nm do laser de corante (Rodamina) (LC) da *Coherent*, o qual era bombeado pela linha de 514nm de um laser de Ar^+ (LB). A solução de laser de corante é bombeada através de um tubo com a extremidade

afilada, e a parte do fluxo que fica exposta é o local aonde incide o feixe do laser de bombeio. As amostras com Pr^{3+} foram bombeadas com laser de diodo em 980nm, em substituição ao sistema Ar^+ e laser de corante.

CAPÍTULO 6

Resultados

e

Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais de absorção, luminescência, conversão ascendente de energia e tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} na matriz CASM, do 1G_4 e 3P_0 do Pr^{3+} na matriz PbF. Também serão discutidos os resultados dos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para o Nd^{3+} e para o Pr^{3+} , assim como as consequências da inclusão do Yb^{3+} na matriz PbF dopada com Pr^{3+} .

6.1 - VIDROS CASM

6.1.1 - Índice de Refração

As medidas do índice de refração foram realizadas empregando o comprimento de onda correspondente a uma das linhas D do sódio ($\lambda = 588,32\text{nm}$). O valor obtido foi de 1,656, e considerado invariante com a concentração de neodímio (na realidade a variação se dava na terceira casa depois da vírgula, valor este que está dentro do erro da medida). Uma mudança no índice de refração pode ocorrer se forem alteradas as concentrações dos outros componentes da matriz. Isto foi observado por OPREA et al.¹¹⁰, que obtiveram valores de 1,671 a 1,649 devido principalmente à variação na concentração de CaO e MgO.

O valor do índice de refração usado nos cálculos de Judd-Ofelt foi de 1,656. O índice de refração varia com o comprimento de onda que está sendo usado para excitar a amostra. Dessa maneira, em princípio seria necessário obter os valores do índice em função do comprimento de onda, para cada amostra. Porém, observou-se através de

simulações realizadas pelo autor deste trabalho que, variações de até $\pm 0,300$ no valor de 1,656 não causam mudanças significativas nos resultados dos Ω 's.

6.1.2 - Transmissão e Absorção

A matriz do vidro CASM apresenta uma transmissão no IV até $4,5\mu\text{m}$. O critério usado para a escolha desse número foi aquele onde, o valor da transmissão fosse de 50%, como mostrado na figura 31:

Figura 31 - Espectro de transmissão da matriz do vidro CASM (300K).

A transmissão no infravermelho está relacionada com a energia máxima de fônons da rede, que por sua vez depende da composição do material. O componente determinante do valor final da energia de fônons é aquele que está presente em maior quantidade e com maior massa molecular. Quanto mais pesado este componente e mais fraca o tipo de interação (ligação química) entre os componentes, menor será a energia de fônons da matriz. No caso dos vidros CASM, o alumínio e o oxigênio são os elementos que determinam a energia máxima de fônons, que é de 800cm^{-1} . A transmissão de uma matriz

vítrea pode se estender mais na região do IV, como no caso dos vidros fluoretos a base de metais pesados (*HMF*), onde elementos como o índio, chumbo, cádmio, etc, diminuem a energia de fônons da rede para valores de aproximadamente 500cm^{-1} ¹¹¹.

A figura 32 mostra o espectro de absorção UV-Vis.-IV de uma amostra do vidro CASM com 5% de Nd_2O_3 a 300K. Observam-se as transições características do íon Nd^{3+}

84

Figura 32 – Espectro de absorção do vidro CASM com 5% de Nd_2O_3 (300K)

Os espectros de todas as amostras apresentam bandas mais largas do que em cristais devido à presença dos íons TR em uma matriz vítrea. Neste caso há ordem apenas de curto alcance e o alargamento das linhas é do tipo inomogêneo.

As áreas integradas sob as bandas de absorção em $590\text{nm } 4\text{I}_{9/2} \rightarrow (4\text{G}_{5/2} + 2\text{G}_{7/2})$ e $800\text{nm } 4\text{I}_{9/2} \rightarrow (4\text{F}_{5/2} + 2\text{H}_{9/2})$ foram analisadas em função da concentração e as mesmas apresentam uma variação linear. A banda em 590nm é a mais intensa e apresentou um coeficiente de absorção 1,6 vezes maior que a banda em 800nm (figura 32). Essa banda

representa uma transição hipersensiva ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$), ou seja, apesar da blindagem das camadas mais externas, essa transição é sensível à mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon TR e sua intensidade e estrutura variam de matriz para matriz. O interesse sobre essas duas bandas vem do fato de quanto mais intensas, melhor para o bombeio com lasers de diodo (808nm) e corante (588nm), visando as emissões em 1076nm e aquelas no UV-Vis. provenientes da conversão ascendente de energia, respectivamente.

6.1.3 - Luminescência no Infravermelho

Os espectros de luminescência na região do IV, a 300 e 77K, para uma amostra com 1% de Nd_2O_3 , são apresentados na figura 33. As transições observadas são aquelas do nível emissor $^4F_{3/2}$ para: $^4I_{9/2}$ (920nm); $^4I_{11/2}$ (1076nm); $^4I_{13/2}$ (1350nm), e estão esquematizadas na figura 34.

Figura 33 - Espectros de luminescência na região do IV a 300 e 77K para a amostra com 1% de Nd_2O_3 . No destaque, a variação da área integrada sob a banda da transição em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm.

Figura 34 - Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} no vidro CASM, construído a partir dos espectros de absorção, mostrando as transições no IV, da conversão ascendente de energia e os processos de relaxação-cruzada no Nd^{3+} . Os diagramas estão em escala, ou seja, a largura dos níveis corresponde à largura a meia altura das bandas de absorção correspondentes. A largura do $^4\text{I}_{9/2}$ foi obtida da referência 77.

A transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, esperada em $\approx 1580\text{nm}$ não foi observada. Isso também ocorre em outras matrizes vítreas e fibras⁶⁸ e é atribuído à processos de relaxação-cruzada (ou auto-supressão) entre os níveis $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ (figura 34)¹¹². A relaxação-cruzada é um processo no qual um íon em um estado excitado, transfere parte de sua energia para um íon vizinho. No caso da figura 34, se um Nd^{3+} excitado até o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ interage com um Nd^{3+} vizinho, que está no estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$), o primeiro íon pode transferir parte de sua energia para o segundo e ambos passam para o estado intermediário $^4\text{I}_{15/2}$. Como as diferenças de energia entre o nível $^4\text{I}_{15/2}$ e os outros abaixo dele são pequenas, ambos decaem de maneira rápida e não-radiativamente para os estados fundamentais. O resultado desse processo é a conversão da energia de excitação original em calor, num tempo curto se comparado com o tempo de vida radiativo do nível

metaestável. Além da relaxação-cruzada, pode-se também argumentar com base nos resultados da tabela 07 que, a probabilidade de transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é aproximadamente 100 vezes menor que aquelas para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, e até 30 vezes menor que aquela para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (vide tabela 07).

A intensidade da luminescência do íon Nd^{3+} no IV, bombeado em 514nm, depende da concentração deste íon e da composição da matriz. No primeiro caso (concentração), ocorre relaxação-cruzada entre os íons a partir do nível ($^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$) (vide figura 34). Isso causa a diminuição da população do nível $^4F_{3/2}$ e consequentemente, das intensidades das emissões em 900, 1076 e 1350nm e do tempo de vida deste nível. A eficiência desses processos de transferência de energia (TE) varia com o inverso da potência da distância $(1/R^r)^{113}$, onde o valor de r pode ser 6, 8 ou 10, dependendo da natureza do mecanismo da TE. No destaque da figura 33 vemos a variação da área integrada sob a banda de emissão em 1076nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), em função da concentração, que diminui a partir de 1,0% de Nd_2O_3 . Isso é atribuído aos processos de relaxação-cruzada e decaimento via fônons.

A dependência com a matriz será de acordo com a energia de fônon máxima que esta apresentar. No caso dos vidros CASM esta energia é de $\cong 800cm^{-1}$ e sua influência é observada nas emissões na região do visível. Os espectros na região do Vis.-IV (520 até 1000nm - não mostrados aqui), foram obtidos pela excitação do nível ($^4G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$) com a linha de 514nm do laser de Ar^+ . Na região do visível, entre 520 e 760nm, as emissões foram 125 vezes menos intensas que aquela no infravermelho (920nm). A população deste nível decai rapidamente via fônons para os níveis abaixo dele. Segundo Buisson, et al¹¹⁴, o tempo de vida para o $^4G_{5/2}$ em LaF_3 é de $\cong 100ns$ e os íons excitados levam menos que 1 μs para atingir o nível metaestável $^4F_{3/2}$. No caso do vidro CASM isso

fica evidente se observarmos na figura 34 que, a diferença de energia entre a maioria dos níveis abaixo do ($^4G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$) é de $\approx 1000\text{cm}^{-1}$.

A luminescência no IV com bombeio de laser de diodo em 800nm foi realizada complementando os estudos da emissão em 1076nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) do íon Nd^{3+} . Um aspecto importante desse estudo é que quando essa emissão é eficiente a partir do bombeio com laser de diodo, não é mais necessário o uso de lâmpadas para excitar o meio ativo, diminuindo consideravelmente as dimensões do equipamento e o custo energético para sua operação. O espectro da figura 32 mostra que o Nd^{3+} possui uma banda de absorção intensa em 800nm, referente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow (^4F_{5/2} + H_{9/2})$. As emissões observadas são as mesmas encontradas nos espectros com bombeio em 514nm (figura 33) e estão esquematizadas no diagrama de energia da figura 34. A figura 35 mostra os espectros de emissão obtidos com bombeio por laser de diodo em 800nm.

Figura 35 – Espectros de emissão no IV para as concentrações de 0,5; 2,5 e 5,0% de Nd_2O_3 a 300 e 77K. Bombeio com laser de diodo em 800nm.

Quando bombeado em 800nm, o Nd^{3+} nos vidros CASM praticamente não apresenta variação das intensidades das emissões entre 300 e 77K, diferentemente do que foi observado no bombeio em 514nm. Além disso, a variação das áreas sob a transição em 1076nm em função da concentração do íon TR, apresenta um comportamento diferente daquele encontrado para o bombeio em 514nm, como pode ser visto comparando-se o gráfico de variação de área no detalhe da figura 33 com o gráfico da figura 36.

Figura 36 – Variação da área integrada da emissão em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . A mesma variação foi observada para as emissões em 900 e 1350nm. Laser de bombeio – diodo 800nm.

Quando excitado em 514nm a área sob a banda em 1076nm aumenta até a concentração de 1,0% de Nd_2O_3 , decaindo proporcionalmente com o aumento da concentração. No bombeio em 800nm essa mesma área cresce até a concentração de 2,5% , diminuindo para as concentrações superiores. Isso indica que, devido a processos de relaxação-cruzada e decaimento via fônons, envolvendo as transição em 900 e 1076nm

(vide figura 34 para relaxação-cruzada), a concentração de supressão para o bombeio em 514nm é menor do que a aquela para o bombeio em 800nm. Além disso, o bombeio em 514nm envolve uma probabilidade maior de perdas por decaimentos via fônons, pois as separações entre os níveis abaixo do nível excitado possuem energias próximas à energia de fônons da matriz, e isto pode estar também contribuindo para a diferença observada entre as concentrações.

6.1.4 - Judd-Ofelt

O primeiro estudo aplicando a teoria de Judd-Ofelt para Nd^{3+} em vidros, foi realizado por Krupke, em 1974¹¹⁵. A partir dos parâmetros de intensidade Ω_λ , ele calculou a seção eficaz de emissão, os tempos de vida radiativos e as razões de ramificação para quatro vidros comerciais (3669A, ED-2, LSG-91H, S-33). O objetivo foi avaliar a qualidade de cada matriz em relação às emissões no infravermelho do Nd^{3+} . Com o mesmo objetivo, neste trabalho foram obtidos os parâmetros espectroscópicos do Nd^{3+} , para serem comparados com outros de vidros com composições semelhantes encontrados na literatura. Esses parâmetros são o tempo de vida radiativo (τ_0), eficiência quântica (η), a razão de ramificação (β) e seção eficaz de emissão (σ). A tabela 05 mostra os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 obtidos para as amostras de vidro CASM com diferentes concentrações de Nd^{3+} .

[Nd ₂ O ₃]	N . 10 ⁻²⁰ (íons.cm ⁻³)	Ω ₂ (pm ²)	Ω ₄ (pm ²)	Ω ₆ (pm ²)
0,5%	0,63	3,1 ± 0,2	4,2 ± 0,3	1,9 ± 0,1
1,0%	1,27	3,2 ± 0,2	4,0 ± 0,3	2,0 ± 0,1
1,5%	1,92	3,2 ± 0,2	4,5 ± 0,3	2,0 ± 0,1
2,0%	2,58	3,1 ± 0,2	4,6 ± 0,3	2,0 ± 0,1
2,5%	3,24	3,3 ± 0,2	4,4 ± 0,3	2,0 ± 0,1
3,0%	3,90	3,0 ± 0,2	4,5 ± 0,3	2,0 ± 0,1
3,5%	4,57	3,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1
4,0%	5,25	3,5 ± 0,2	4,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1
4,5%	5,77	3,5 ± 0,2	4,3 ± 0,2	2,0 ± 0,1
5,0%	5,93	3,0 ± 0,2	4,2 ± 0,3	2,1 ± 0,1

Tabela 05 - Parâmetros de intensidade e densidade de dopante no vidro CASM com diferentes concentrações de neodímio. Para os cálculos destes parâmetros foram utilizados os espectros de absorção, como o da Figura 32.

Não há uma variação significativa dos valores dos parâmetros, com a mudança da concentração do íon lantanídeo. Binnemans, et al.¹¹⁶, argumentam que o método de Judd-Ofelt não é suficientemente sensível para detectar pequenas variações de composição ao redor do íon lantanídeo, pois as variações nos valores dos Ω_λ estariam dentro do erro experimental (de até 10-20%). No caso, a variação seria o aumento da concentração de Nd³⁺ nas amostras. Além disso, a razão [área da banda/densidade de íons Nd³⁺] é independente da concentração, fazendo com que a força de oscilador seja praticamente a mesma para qualquer concentração.

Para situar as qualidades espectroscópicas da matriz do vidro CASM frente à outras, a tabela 06 a compara com matrizes vítreas semelhantes e com YAG¹¹⁷ e ED-2¹¹⁸, que são meios ativos comerciais para lasers. Os valores do tempo de vida experimental, seção eficaz de emissão e eficiência quântica são muito semelhantes àqueles do vidro

silicato ED-2, qualificando espectroscopicamente a matriz do vidro CASM como semelhante ao meio ativo comercial.

Matriz	Ω_2 (pm)	Ω_4 (pm)	Ω_6 (pm)	$\lambda(\text{nm})$ $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	τ_{exp} (μs)	$\sigma (\text{cm}^2)$ ($\times 10^{-20}$)	η_{calc}
CANB ⁴³ (0,5% Nd ³⁺)	4,5 $\pm 0,4$	5,2 $\pm 0,5$	2,7 $\pm 0,2$	1068	277	1,3 $\pm 0,2$	0,80
CANS ⁴³ (0,5% Nd ³⁺)	3,7 $\pm 0,3$	5,0 $\pm 0,5$	2,9 $\pm 0,2$	1075	260	1,3 $\pm 0,2$	0,75
CASM (0,5% Nd ₂ O ₃ – massa)	3,1 $\pm 0,2$	4,2 $\pm 0,2$	1,9 $\pm 0,1$	1076	320	2,1 $\pm 0,1$	0,95 $\pm 0,05$
Cristal CaZn ₂ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂ (1% Nd ³⁺ mol) ¹¹⁹	0,98	3,20	3,63	1058	285 ± 10	-----	-----
YAG:Nd ³⁺ (0,8% mol) ¹²⁰	0,20	2,70	5,00	1064	240 ± 10	28,0	0,91-0,99
ED-2 ⁴³	3,30	4,68	5,18	1064	310	2,71	0,83

Tabela 06 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para diferentes matrizes :CANB (vidro composto por Ca, Al, Na e Ba); CANS (vidro composto por Ca, Al, Na e Sr); CASM (o vidro em estudo neste trabalho); YAG (*yttrium aluminium garnet*); ED-2 é um vidro laser comercial a base de silicato.

Para o cálculo do tempo de vida radiativo e da razão de ramificação, além dos parâmetros de intensidade, também são necessárias as probabilidade de transição para todos os níveis abaixo daquele de interesse. No caso do Nd³⁺ trata-se do nível $^4F_{3/2}$.

A probabilidade de transição é dada pela expressão:

$$A = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J+1)hc^3} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ') + \chi_{DM} S_{DM}(aJ; bJ')] \quad (45)$$

onde E é a energia da transição (em cm^{-1}); n o índice de refração da amostra; J o número quântico do nível emissor; h a constante de Planck; Ω_λ os parâmetros de intensidade e U^λ os elementos de matriz reduzidos.

Se a transição radiativa será ou não observada num espectro dependerá dos diferentes caminhos de desativação do nível em questão. Esta pode apresentar uma alta probabilidade radiativa, mas podem também ocorrer uma desativação via fônons, relaxação-cruzada ou transferência de energia, dependendo da composição matriz. Os valores calculados de A para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Nd^{3+} no vidro CASM estão na tabela 07. Observa-se que as probabilidades de transição calculadas praticamente não variam com a concentração do íon neodímio, pois também aqui, não são considerados os processos não radiativos e como citado anteriormente, o método não possui sensibilidade suficiente para detectar tal variação.

A partir das probabilidades de transição de um certo nível, pode-se calcular o tempo de vida radiativo para este através da expressão:

$$\tau_0 = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(aJ; bJ')} \quad (46)$$

onde, o termo no denominador é a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor (no caso, foi calculado para o $^4F_{3/2}$). Na maioria dos casos, τ_0 é maior ou igual ao tempo de vida experimental (τ), pois ele corresponde à um sistema aonde não ocorre TE e o decaimento multifônons é desprezível. Para os vidros CASM, os valores dos tempos de vida experimentais do nível $^4F_{3/2}$, a 300 e 77K, apresentam uma diminuição com o aumento da concentração de neodímio (figura 37). Na mesma figura são

Figura 37 - Variação do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (1076nm) em função da temperatura e da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm

mostrados os valores do tempo de vida (τ_0) calculados pelo modelo de Judd-Ofelt. A diferença entre os valores dos tempos de vida a 300 e 77K, assim como a diminuição destes valores com o aumento da concentração de Nd^{3+} , são atribuídas a processos de desativação não-radiativos (via fônons, transferência de energia, etc.).

Stokowski, et al¹²¹, estudaram os processos de TE entre íons Nd^{3+} e estabeleceram uma relação empírica para o tempo de vida:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^a} \quad (47)$$

onde τ é o tempo de vida esperado para uma determinada concentração de TR (ρ); τ_0 é o tempo de vida para um sistema diluído onde não há TE; Q é a concentração de supressão

(para a qual o tempo de vida experimental foi reduzido à metade de τ_0 - no caso 4% de Nd_2O_3 ou $5,25 \cdot 10^{20}$ íons. cm^{-3}); e α é um parâmetro que dá o número de íons TR envolvidos

[Nd ₂ O ₃]	τ (μ s)		A (s^{-1})				β_{calc}				η_{calc} (%)	σ_{calc} (10^{-20}) $^4I_{11/2}$
	rad	exp	$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$		
0,5%	320	320	1114	1706	305	13	0,36	0,54	0,09	0,006	95 ± 7	2,08
1,0%	323	300	1083	1765	307	13	0,34	0,56	0,09	0,006	93 ± 7	2,19
1,5%	312	282	1156	1726	296	12	0,39	0,52	0,08	0,005	90 ± 6	2,13
2,0%	309	260	1192	1769	304	12	0,42	0,49	0,08	0,005	84 ± 6	2,21
2,5%	311	242	1138	1750	302	12	0,35	0,55	0,09	0,006	78 ± 5	2,17
3,0%	313	215	1152	1730	298	12	0,32	0,57	0,10	0,006	69 ± 4	2,15
3,5%	313	190	1072	1784	312	13	0,33	0,56	0,09	0,006	60 ± 4	2,27
4,0%	312	170	1186	1703	290	12	0,33	0,57	0,10	0,006	54 ± 3	2,06
4,5%	315	153	1120	1734	299	12	0,34	0,56	0,09	0,006	48 ± 2	2,05
5,0%	312	137	1080	1792	313	13	0,34	0,56	0,10	0,006	45 ± 2	2,33

Tabela 07 - τ_{rad} (tempo de vida radiativo); A (probabilidade de transição); β (razão de ramificação); η (eficiência quântica); σ (seção eficaz de emissão). A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ não foi detectada e teve sua energia atribuída de acordo com os espectros de absorção.

no mecanismo de supressão ($\alpha = 2$ para o Nd^{3+}). A equação (47) foi usada para o ajuste das curvas dos tempos de vida experimentais da figura 37, e está representada pelas linhas pontilhadas. A boa aproximação do ajuste permite atribuir principalmente à processos de transferência de energia a diminuição do tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$, tanto a 300 como a 77K.

Um parâmetro que pode ser obtido a partir dos tempos de vida experimental e calculado é a eficiência quântica calculada de uma dada transição. Ela depende da relação entre τ , onde são considerados processos radiativos e não radiativos, e τ_0 :

$$\eta_{calc.} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (48)$$

Na figura 38 são mostradas as curvas da eficiência quântica calculada pela equação (48).

Figura 38 - Eficiência quântica calculada da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (1076nm) em função da concentração de Nd^{3+} . A linha pontilhada é só uma guia para os olhos.

Baesso, et al¹²², através da técnica de lente térmica mediram a eficiência quântica das amostras de vidro CASM aqui estudadas, e os resultados obtidos para baixas concentrações de Nd³⁺ estão em boa concordância com os calculados pelo modelo de Judd-Ofelt apresentados neste trabalho.

Outro parâmetro espectroscópico importante é a razão de ramificação ou *branching ratio*. Este parâmetro mede a relação entre as probabilidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível. Neste sistema o nível de interesse é o ⁴F_{3/2}, nível de partida para as transições ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2} (900nm), ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}(1076nm) e ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}(1300nm). A razão de ramificação depende das probabilidades de transição, as quais dependem do índice de refração e dos valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, e é dado pela expressão:

$$\beta(bJ'; \overline{aJ}) = \frac{A(bJ'; \overline{aJ})}{\sum_J A(bJ'; aJ)} \quad (52)$$

onde, $A(bJ'; \overline{aJ})$ é a probabilidade de transição $bJ' \rightarrow \overline{aJ'}$ e $\sum_J A(bJ'; aJ)$ é a probabilidade de transição total.

Figura 39 - Razão de Ramificação ou *branching ratio* (β) para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ em função da relação $\log \Omega_4/\Omega_6$. A linha pontilhada corresponde ao valor obtido para o vidro CASM.

A figura 39 mostra a variação de β em função da razão $\log(\Omega_4/\Omega_6)$ em escalas logarítmicas, para um sistema dopado com Nd^{3+} ¹²³. Em nosso sistema a relação $\log(\Omega_4/\Omega_6) \cong 0,4$, indicando que a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076nm) deve ser a mais intensa. Estas indicações estão de acordo com as observações experimentais (vide figuras 33 e 35). A Razão de Ramificação pode ser usada para estimar as intensidades relativas dos espectros de emissão, sem que para isso seja necessário obtê-los.

A seção eficaz de emissão é proporcional ao comprimento de onda e a intensidade do pico da fluorescência e, inversamente proporcional à largura de linha efetiva:

$$(J; J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{efe.}} A[(^4F_{3/2}; ^4I_j)] \quad (53)$$

onde, λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta \lambda_{efe.}$ a razão entre a área do pico e sua intensidade, que representa o alargamento inhomogêneo devido ao campo ligante que o íon está inserido. Os valores obtidos para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ nas diferentes amostras de vidro CASM são apresentados na tabela 07.

A tabela 08 mostra o comprimento de onda referente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em diversas matrizes vítreas e seus respectivos índices de refração.

Matriz (Vidros)	Fosfato	Borato	Germanato	Aluminato	CASM
$\lambda(\text{nm}) (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2})$	1052	1054	1060	1069	1076
n	1,49	1,51	1,61	1,63	1,66

Tabela 08 – Efeito nefelauxético em diferentes matrizes vítreas. n é o índice de refração. Os valores dos picos de emissão foram obtidos da referência 78 e os dos índices de refração da referência 124. O vidro Aluminato corresponde a uma matriz de Aluminato de Cálcio (somente Al_2O_3 e CaO).

A dependência da posição do pico de emissão com a composição da matriz, é devido ao efeito nefelauxético⁷⁸. Um aumento na covalência da ligação, faz com que a interação entre os elétrons que participam da ligação química seja reduzida, pois estes se “espalham” mais pelos orbitais ligantes. Consequentemente, as transições eletrônicas entre níveis nos quais a diferença de energia é determinada pela interação eletrônica, serão deslocadas para comprimentos de onda maiores (menores energias). Na tabela 08 vemos que o vidro CASM apresenta a maior covalência da ligação Nd-O, dentre os vidros óxidos ali comparados.

A largura de linha depende dessa variação na covalência da ligação Nd-O, pois essa variação é um indicador da força do campo cristalino (CC) ou ligante (CL) ao redor do íon TR^{3+} . Um estreitamento da largura de linha é observado quando íons que geram um CC ou CL fraco estão presentes na matriz. Por outro lado, íons que geram um CC ou CL forte provocam um alargamento da linha, indicando uma assimetria na esfera de coordenação. Portanto, uma linha larga indica a presença de um CC ou CL local forte, ou uma variação deste campo de sítio para sítio do TR^{3+} (grande desordem). Dentro de sistemas formadores de vidros, a largura de linha aumenta com o aumento da carga e com a diminuição do tamanho do cátion modificador.

O índice de refração também pode ser um indicador do grau de covalência da matriz. A covalência das ligações depende da polarizabilidade dos componentes do vidro. Se dois íons A^+ e B^- forem aproximados até a distância de equilíbrio, o tipo de ligação entre eles dependerá do efeito de um íon sobre o outro. O íon positivo atrai os elétrons do íon negativo, e repele o núcleo, provocando uma distorção, ou polarizando o íon negativo. Se a polarização for pequena, resulta uma ligação iônica¹²⁵. Se o grau de polarização for elevado, haverá transferência de elétrons do íon negativo para o positivo, resultando um caráter covalente apreciável¹²⁵. O grau de distorção dos íons depende tanto do poder polarizante, isto é, da capacidade de um íon em provocar uma distorção, como da suscetibilidade do íon em sofrer uma distorção, isto é, da polarizabilidade deste íon. Geralmente o poder polarizante aumenta à medida que os íons se tornam menores e à medida que aumenta sua carga. A polarizabilidade de um íon negativo é maior que a de um íon positivo, pois os elétrons do primeiro são menos atraídos que os do segundo, o que se deve à diferença na carga nuclear efetiva. Íons negativos grandes são mais polarizáveis que íons negativos pequenos. Estas tendências vêm resumidas nas Regras de Fajans¹²⁵, que

dizem que a formação de ligações covalentes é favorecida pela presença de íon(s) positivo(s) pequeno(s), íon(s) negativo(s) grande(s) e cargas elevadas em ambos os íons. Como afirmado no começo desse período, o valor do índice de refração pode indicar se uma matriz é mais covalente que a outra pois, o índice de refração também depende da polarizabilidade dos íons do vidro. Quanto mais polarizáveis, maior será o valor do índice de refração. Na tabela 08 vê-se que o índice de refração aumenta do vidro fosfato para a matriz CASM. Isso pode ser explicado através da consideração da Regra de Fajans e dos raios iônicos dos componentes dos vidros, mostrados na tabela 09:

Íon	B ³⁺	P ³⁺	Ge ²⁺	(Al ³⁺)(Ca ²⁺)	(Ca ²⁺)(Al ³⁺)(Si ⁴⁺)(Mg ²⁺)
raio iônico(Å)	0,23	0,44	0,73	(0,51)(0,99)	(0,99)(0,51)(0,42)(0,72)

Tabela 09 – Raios iônicos dos principais componentes dos vidros da tabela 08. Como todos são vidros óxidos, foi omitido o raio do oxigênio¹²⁶.

Apesar do raio iônico do B³⁺ ser menor do que o do P³⁺, na tabela 08 o vidro borato aparece como mais covalente que o fosfato. Isso pode ser devido à presença de componentes mais polarizáveis na composição do vidro borato, como chumbo por exemplo¹²⁷. No caso da comparação entre o vidro CASM e o outro aluminato, a presença do Mg²⁺ e principalmente de um íon positivo pequeno e com carga elevada (Si⁴⁺) o torna mais covalente e com índice de refração maior.

6.1.5 - Conversão Ascendente de Energia

O interesse de se observar conversão ascendente de energia do Nd³⁺ na matriz CASM, vem da possibilidade de se obter lasers no visível (azul), bombeados por laser de diodo ou lasers no ultravioleta, bombeados por laser de corante. No espectro de absorção da figura 32, pode-se observar que o coeficiente de absorção (α) do Nd³⁺ em 590nm na

matriz CASM é o maior de todo aquele espectro (isso também foi observado para as demais concentrações de Nd^{3+}), o que facilita o bombeio por laser de corante. A figura 40 mostra o espectro de emissão devido à conversão ascendente de energia numa amostra com 2% de Nd^{3+} bombeada em 588nm.

Figura 40 – Espectro de conversão ascendente de energia da amostra com 2% de Nd_2O_3 a 300K. No destaque, a variação da intensidade da emissão em 420nm em função da potência de bombeio do laser de corante (588nm).

As bandas da figura 40 correspondem às transições de altas energias esquematizadas no diagrama de energia da figura 34. Nos processos de conversão ascendente de energia, a excitação de estados metaestáveis de íons terras-raras se dá pela absorção sequencial de fótons por um íon (ESA), por transferência de energia (TE) entre dois ou mais íons ou por ambos os processos. No caso do Nd^{3+} nos vidros CASM, o mecanismo proposto é o da absorção do estado excitado. A partir do nível fundamental $^4I_{9/2}$ um fóton de 588nm é absorvido para realizar a transição até o conjunto de níveis excitados ($^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$). Desse conjunto de níveis ocorre um decaimento não-radiativo para o nível $^4F_{3/2}$. A partir desse último nível, um outro fóton proveniente do laser de bombeio é

absorvido, promovendo a transição para o conjunto de níveis ($^3P_{3/2} + ^2D_{3/2} + ^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$), de onde ocorrerão as transições observadas na figura 40. Esse mecanismo de absorção de dois fótons foi proposto baseado no dados obtidos do gráfico do detalhe da figura 40. O gráfico apresenta a dependência da intensidade de emissão em 420nm com a potência de bombeio do laser de corante para a amostra com 2% de Nd^{3+} a 300K. Da expressão $I = P^{nf}$, tem-se que I é a intensidade de emissão, P a potência de bombeio e nf o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia. Em um gráfico de $I \times P$ com escalas logarítmicas, nf é dado pelo coeficiente angular da reta formada pelos pontos. Na figura 40, $nf = 2.1$, concluindo que o processo envolve dois fótons absorvidos sequencialmente (ESA), como representado na figura 34.

6.2 - VIDROS FLUORETOS COM Pr^{3+}

6.2.1 - Índice de Refração

O índice de refração da matriz PbF, obtido usando a linha D do sódio, é de 1,564. Tanto o índice de refração como as outras propriedades da matriz como microdureza e temperatura de transição vítrea (T_g) não foram alteradas com a incorporação de Pr^{3+} e Yb^{3+} .

6.2.2 - Transmissão e Absorção

A figura 41 mostra o espectro de transmissão na região do infravermelho para uma amostra com 4% Pr^{3+} .

Figura 41 – Espectro de transmissão de uma amostra com 4% Pr^{3+} (300K).

A borda de absorção está localizada em $8,8\mu\text{m}$. Os vidros fluoroindogalatos apresentam um deslocamento ($\cong 1\mu\text{m}$) de sua borda de absorção no IV para comprimentos de ondas maiores, quando comparados com os fluorozirconatos¹²⁸. Esta característica é devida à presença de Pb^{2+} , que possui maior peso atômico e menor valência que o Zr^{4+} , principal componente dos vidros ZBLAN. A figura 42 mostra o espectro de absorção na região de 2500 a 300nm para a mesma amostra, com a transições características do Pr^{3+} .

Figura 42 – Espectro de absorção do vidro PbF com 4% de Pr^{3+} (300K).

O coeficiente de absorção (α) variou linearmente com a concentração de Pr^{3+} . A borda de absorção na região do UV não se alterou com o aumento de concentração de Pr^{3+} , mantendo-se em 250nm. As forças de oscilador experimentais para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, foram obtidas a partir do espectro da figura 42.

6.2.3 - O Tratamento de Judd-Ofelt para o Pr^{3+}

Tem sido observado que para alguns sistemas com Pr^{3+} , a aplicação da teoria padrão de Judd-Ofelt resulta em valores negativos do parâmetro de intensidade Ω_2 . Um valor negativo para qualquer um dos parâmetros não tem significado físico. Argumenta-se¹²⁹ que esse resultado ocorre porque no caso do Pr^{3+} , a diferença de energia entre o primeiro estado excitado de paridade oposta ($4f^1 5d^1$) e a configuração $4f^2$ é pequena (pois

o Pr^{3+} possui o nível $^1\text{S}_0$ em 50.000cm^{-1}), e a aproximação do Denominador Médio de Energia não pode ser mais considerada. Além disso, para as transições por dipolo-elétrico forçado, devem ser consideradas importantes as contribuições de maior ordem em seus elementos de matriz reduzidos. Isso significa introduzir operadores de ordem par e ímpar.

Outras aproximações para resolver o problema do Pr^{3+} tem sido propostas^{130, 131}.

A aproximação utilizada neste trabalho foi a de Florez & Malta (vide final do Capítulo 3), adicionando a ela uma nova contribuição, que foi a influência da presença ou ausência da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ nos cálculos. Essa transição é hipersensitiva, ou seja, apesar da blindagem das camadas externas, sua intensidade é influenciada pelo campo ligante e influi no valor de Ω_2 .

A contribuição dos termos ímpares é pequena quando comparada a dos termos pares dos íons lantanídeos, com exceção do Pr^{3+} e do Tm^{3+} . Os elementos de matriz usados nos cálculos foram os mesmos empregados por Florez, et al. e podem ser encontrados nas referências 23 e 132.

A tabela 09 mostra os resultados obtidos para a amostra com 4% de Pr^{3+} . A tabela está dividida em quatro blocos: o primeiro considera as transições mais energéticas com a atribuição $^3\text{P}_0$, ($^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$), $^3\text{P}_2$ e inclui a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$; o segundo bloco considera a mesma atribuição do primeiro mas exclui a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ dos cálculos. No terceiro bloco troca-se a atribuição do nível $^1\text{I}_6$ para próximo ao nível $^3\text{P}_2$, ficando a nova atribuição representada por $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, ($^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$). Essa troca é baseada na figura 43, que mostra os espectros a 300 e 4K daquelas transições do Pr^{3+} na matriz PbF. Na figura pode ser observado um desdobramento da banda em 440nm a 4K (a 77K esse desdobramento não foi observado). Dessa forma, concluiu-se que na matriz PbF, a atribuição mais correta do nível $^1\text{I}_6$ é próximo ao nível $^3\text{P}_2$ e assim, o conjunto ($^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$) foi incluído nos cálculos.

No quarto bloco da tabela, a atribuição das transições é a mesma do terceiro, porém, como a transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ teria de ser excluída dos cálculos, essa exclusão foi feita juntamente com a $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$, ou seja, excluiu-se o conjunto ($^3P_2 + ^1I_6$). A inclusão ou a exclusão da transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ ou $^3H_4 \rightarrow (^3P_2 + ^1I_6)$, foi considerada como necessária para se obter resultados mais precisos, pois ela é uma transição hipersensiva e tem influência no sinal de Ω_2 . Ao lado direito da tabela 09, os conjuntos de Ω_λ foram numerados de 1 à 28, sendo que aqueles que aparecem em negrito correspondem aos conjuntos com todos os valores positivos.

Figura 43 – Espectro de absorção do vidro PbF com 4% de Pr^{3+} a 300 e 4K .

Além disso, como argumentou-se sobre a importância dos termos ímpares no valor e sinal dos Ω_λ , a escolha da melhor combinação e do melhor conjunto destes levou em conta também que, quanto mais parâmetros de intensidade a combinação possuir, mais os resultados estarão descrevendo o sistema.

Na tabela 09 pode ser observado que a inclusão de todos os Ω_λ ($\lambda = 1, 2, 3, 4$ e 5) nos cálculos, resulta em valores negativos para Ω_1 e Ω_2 para todas as combinações (conjuntos 1, 8, 15 e 22) e, para o caso da atribuição ($^3P_1 + ^1I_6$), incluindo a 3P_2 (primeiro bloco, conjunto 1), Ω_3 também apresenta sinal negativo. A exclusão dos Ω_1 , Ω_3 e Ω_5 (conjuntos 7, 14, 21 e 28), somente resulta em valores positivos dos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 no caso da atribuição ($^3P_1 + ^1I_6$), excluindo a 3P_2 (segundo bloco, conjunto 14). Esse artifício é o mais comum de ser encontrado na literatura, pois elimina a transição da região de alta energia (3P_2), região na qual a teoria de Judd-Ofelt falha. Ainda no segundo bloco, observa-se que a ausência dos Ω_1 e Ω_3 também resulta em valores positivos dos demais Ω_λ .

Da análise dos dois primeiros blocos da tabela 09 conclui-se que, considerando a atribuição 3P_0 , ($^3P_1 + ^1I_6$) e 3P_2 , somente com a exclusão da 3P_2 é que se obtém resultados com Ω_λ positivos (conjuntos 12 e 14 do segundo bloco).

Analisando o terceiro bloco da tabela 09, onde a atribuição ($^3P_2 + ^1I_6$) foi considerada e incluiu-se essa mesma nos cálculos, observa-se que quando Ω_1 é removido, os demais Ω_λ apresentam resultados positivos e um *r.m.s. error* de 6,4. Se Ω_1 e Ω_2 são removidos, há um aumento no valor do *r.m.s. error* para 8,5, sendo que os valores dos demais Ω_λ permaneçam positivos. Um aumento significativo do *r.m.s. error* (28,1) ocorre quando Ω_1 e Ω_3 são removidos (conjunto 19), indicando que Ω_3 tem uma influência maior que Ω_2 nos valores dos demais Ω_λ . A exclusão de Ω_1 nos cálculos é justificada pela maioria de seus elementos de matriz apresentarem valores igual a zero. Dos sete elementos de matriz usados somente um apresenta valor não nulo, a saber 0,0043, referente ao conjunto de transições ($^3F_3 + ^3F_4$).

Ω_1 (pm ²)	Ω_2 (pm ²)	Ω_3 (pm ²)	Ω_4 (pm ²)	Ω_5 (pm ²)	Ω_6 (pm ²)	rms error (%)	
primeiro bloco (³P₁ + ¹I₆) incluindo (³P₂)							
-1410	-1,65	-78,42	2,96	5,49	9,97	0,6	1
-----	0,86	-121,4	2,97	8,17	5,02	4,2	2
-762,3	-----	-97,75	2,83	6,74	7,69	2,4	3
-----	-----	-122,1	3,19	8,14	5,04	4,7	4
-----	2,45	-----	-1,32	3,54	6,78	42,7	5
-3181	-----	-----	1,03	1,51	16,4	14,9	6
-----	-2,42	-----	4,46	-----	6,17	66,2	7
segundo bloco (³P₁ + ¹I₆) excluindo (³P₂)							
-3015	-3,79	185,2	2,96	-10,24	14,22	1,2	8
-----	0,24	-304,4	2,96	18,97	6,21	2,2	9
-215,6	-----	-267,7	2,95	16,80	6,77	1,9	10
-----	-----	-313,8	3,01	19,53	6,28	2,4	11
-----	1,28	-----	2,93	1,03	4,26	10,6	12
-1117	-----	-----	2,74	0,97	8,37	5,8	13
-----	0,18	-----	4,63	-----	3,79	18,1	14
terceiro bloco (³P₂ + ¹I₆) incluindo (³P₂ + ¹I₆)							
-1501	-1,21	103,6	2,96	8,69	9,09	0,7	15
-----	2,24	246,9	2,76	9,44	2,66	6,4	16
-1155	-----	136,5	2,82	9,02	7,60	1,9	17
-----	-----	247,7	3,28	8,57	2,74	8,5	18
-----	2,40	-----	0,46	19,23	5,87	28,1	19
-2110	-----	-----	2,02	11,15	12,20	8,6	20
-----	-2,51	-----	6,25	-----	5,38	55,1	21
quarto bloco (³P₂ + ¹I₆) excluindo (³P₂ + ¹I₆)							
-3327	-1,21	1581	2,96	8,69	9,09	31,8	22
-----	-1,21	-734,8	2,96	8,69	9,09	2,6	23
-3336	-----	1236	2,82	9,02	7,60	12,7	24
-----	-----	-508,6	2,82	9,02	7,60	3,4	25
-----	1,36	-----	2,84	9,15	4,26	7,4	26
-910,8	-----	-----	2,82	9,02	7,6	3,1	27
-----	-0,44	-----	5,35	-----	3,56	25,1	28

Tabela 10 – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos para a amostra com 4% de Pr³⁺.

No quarto bloco da tabela 06 observa-se que somente quando os Ω_1 e Ω_3 estão ausentes dos cálculos (conjunto 26), os demais Ω_λ apresentam valores positivos. Da análise deste e do terceiro bloco, conclui-se que diferentemente dos dois primeiros blocos, a presença da transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ faz com que sejam obtidos mais resultados com valores positivos. Como a única diferença entre os dois primeiros blocos e os dois últimos é somente a atribuição do nível 1I_6 , os resultados obtidos vem corroborar com a proposta de que a atribuição mais correta é $^3P_0, ^3P_1, (^3P_2 + ^1I_6)$.

Após a avaliação dos resultados, a combinação escolhida que contém as considerações preestabelecidas (todos os parâmetros positivos, menor *rms error* e maior número de parâmetros) foi aquela com os $\Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \Omega_5$ e Ω_6 (do terceiro bloco da tabela 09, conjunto 16). Esse resultado mostra que no caso da matriz PbF, os termos ímpares (decorrentes da mistura das configurações pelo campo ligante) tem uma contribuição importante nos valores dos parâmetros pares. Essa contribuição é avaliada nas tabelas 10, 11 e 12, que mostram a influência dos Ω_λ ímpares nas forças de oscilador das transições *f-f* do Pr^{3+} .

$\Omega = 2, 3, 4, 5, 6$				
Transição $^3H_4 \rightarrow$	Força de Osc. Experimental ($\cdot 10^{-6}$)	Força de Osc. Calculada ($\cdot 10^{-6}$)	Contribuição dos Termos Pares/ (%)	Contribuição dos Termos Ímpares/ (%)
$^3H_6 + ^3F_2$	2.51	2.506	2.501 (99.8)	0.005 (0.2)
$^3F_3 + ^3F_4$	7.09	7.204	5.050 (70)	2.154 (30)
1G_4	0.29	0.080	0.080 (100)	0 (0)
1D_2	1.75	0.883	0.522 (59)	0.361 (41)
3P_0	1.79	1.671	1.671 (100)	0 (0)
3P_1	4.76	4.882	1.727 (35.4)	3.155 (64.6)
$(^3P_2 + ^1I_6)$	11.07	11.03	2.53 (23)	8.50 (77)
média (%)			69.6	30.4

Tabela 11 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 3, 4, 5 e 6 e incluem a transição $(^3P_2 + ^1I_6)$. Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+} .

$$\Omega = 2, 4, 5, 6$$

Transição $^3H_4 \rightarrow$	Força de Osc. Experimental ($\cdot 10^{-6}$)	Força de Osc. Calculada ($\cdot 10^{-6}$)	Contribuição dos Termos Pares/ (%)	Contribuição dos Termos Ímpares/ (%)
$^3H_6 + ^3F_2$	2.51	2.505	2.503 (99.9)	0.002 (0.1)
$^3F_3 + ^3F_4$	7.09	7.195	7.195 (100)	0 (0)
1G_4	0.29	1.093	1.093 (100)	0 (0)
1D_2	1.75	0.791	0.751 (95)	0.04 (5)
3P_0	1.79	1.77	1.77 (100)	0 (0)
$(^3P_1 + ^1I_6)$	4.76	4.77	2.66 (56)	2.11 (44)
		média (%)	92	8

Tabela 12 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 4, 5 e 6 e foi excluída a transição 3P_2 . Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+} .

$$\Omega = 2, 4, 5, 6$$

Transição $^3H_4 \rightarrow$	Força de Osc. Experimental ($\cdot 10^{-6}$)	Força de Osc. Calculada ($\cdot 10^{-6}$)	Contribuição dos Termos Pares/ (%)	Contribuição dos Termos Ímpares/ (%)
$^3H_6 + ^3F_2$	2.51	2.509	2.504 (99.8)	0.005 (0.2)
$^3F_3 + ^3F_4$	7.09	7.163	7.163 (100)	0 (0)
1G_4	0.29	0.109	0.109 (100)	0 (0)
1D_2	1.75	1.098	0.747 (68)	0.351 (32)
3P_0	1.79	1.717	1.717 (100)	0 (0)
3P_1	4.76	4.83	1.77 (37)	3.06 (63)
		média (%)	84	16

Tabela 13 – Comparação entre as forças de oscilador calculada e experimental e entre a contribuição dos Ω_λ 's com λ ímpares e pares nas respectivas forças de oscilador. Os Ω_λ 's usados nos cálculos foram 2, 4, 5 e 6 e excluem a transição $(^3P_2 + ^1I_6)$. Os resultados são para a amostra com 4% de Pr^{3+} .

Na tabela 11 observa-se que as presenças do conjunto $(^3P_2 + ^1I_6)$ e de Ω_3 , aumentam consideravelmente a influência dos termos ímpares nos resultados obtidos. Comparando as tabelas 12 e 13, observa-se que a transição $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$ tem uma considerável influência dos termos ímpares. Somente variando sua atribuição, houve um aumento de duas vezes na contribuição dos termos ímpares nas forças de oscilador. Os parâmetros de intensidade Ω_λ , não apresentaram variações significativas em seus valores com a variação da concentração

de Pr^{3+} . Outro fato observado nas três tabelas é que a contribuição dos termos ímpares é maior para transições de mais alta energia. Embora neste trabalho fosse necessário incluir os Ω ímpares, isto não é regra para todos os sistemas com Pr^{3+} 133, 134.

6.2.4 - Emissão e Tempo de Vida do Nível $^1\text{G}_4$

Os espectros de luminescência no infravermelho do Pr^{3+} em função da concentração do mesmo, são mostrados na figura 44.

Figura 44 – Espectros de emissão no infravermelho do vidro PbF com diferentes concentrações de Pr^{3+} a 300K. No detalhe, é mostrada a variação da área integrada de emissão em função da concentração de Pr^{3+} . Bombeio – 980nm.

Observam-se as bandas correspondentes a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, centradas em 1325nm e com uma largura a meia altura de $\cong 570\text{cm}^{-1}$ ($\cong 100\text{nm}$). Nos vidros de sílica essa

transição sofre supressão devido a uma alta taxa de decaimento não radiativo para o nível 3F_4 , que fica logo abaixo do 1G_4 (vide figura 51). Nas amostras de vidro PbF aqui estudadas, a supressão ocorre por transferência de energia pois as energias de fônons são menores do que nos vidros de sílica. No detalhe da figura 44, observa-se que a supressão para concentrações acima de 1%(molar) de Pr^{3+} . Na temperatura de nitrogênio líquido (TNL), observa-se uma diminuição da luminescência em 1300nm para todas as amostras. Isso é atribuído aos processos de relaxação-cruzada característicos do Pr^{3+} , esquematizados na figura 51. O aumento desses processos é atribuído ao aumento do tempo de vida do nível 1G_4 , na TNL, aumentando a probabilidade de ocorrer a relaxação-cruzada¹³⁴. Além disso, esse aumento do tempo de vida do 1G_4 também aumenta a probabilidade de conversão ascendente de energia pela absorção de mais um fóton de 980nm, que levaria o sistema até o nível 3P_0 . Isso também provocaria uma diminuição na intensidade da emissão em 1300nm. O tempo de vida medido para o 1G_4 foi de 250 μ s, enquanto que o calculado (τ_0) foi de 7ms. A diferença significativa entre os tempos de vida experimental e calculado do 1G_4 é atribuída aos processos de relaxação-cruzada, que não são incluídos nos cálculos de Judd-Ofelt.

6.2.5 - Luminescência no Visível e Conversão Ascendente de Energia

A figura 45 mostra os espectros de emissão na região do visível para a amostra com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K. Esses espectros mostram a razão do interesse nessa matriz dopada com Pr^{3+} para obtenção de lasers no visível ou até mesmo um laser branco, bombeados por laser de diodo. Observam-se nos espectros, emissões no azul (20800 cm^{-1}), no verde (19000 cm^{-1}) e vermelho (16550 cm^{-1}). Na TNL há uma diminuição do decaimento via fônons e inibição da transição em 19000 cm^{-1} , provavelmente uma transição indireta, que

faz com que ocorra um aumento nas intensidades de emissão das demais. No detalhe da figura 46 observa-se que assim como para a luminescência no infravermelho e conversão ascendente de energia, aqui também os processos de relaxação-cruzada atuam mais efetivamente a partir da concentração de 1% de Pr^{3+} .

Figura 45 – Espectros de emissão na região do visível para vidros PbF com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K. No detalhe, a variação da área integrada sob a banda em 20800cm^{-1} . Bombeio – Ar^+ 457nm.

Entretanto a variação no tempo de vida do conjunto dos níveis emissores ($^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2+^1\text{I}_6$) não tem o mesmo comportamento da luminescência. A figura 46 mostra os espectros resolvidos no tempo para a amostra com 0,5% de Pr^{3+} , que foram utilizados para determinação do tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$.

Figura 46- Espectros resolvidos no tempo da amostra com 0.5% de Pr^{3+} . No destaque, a variação da área da banda em 481nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) utilizada para a determinação do tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$. O bombeio foi feito com laser pulsado de corante. A duração do pulso foi de 10ns com uma taxa de repetição de 5Hz.

Na figura 47 observa-se uma diminuição do tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ já a partir da concentração de 0,5%.

Figura 47- Variação do tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ em função da concentração de Pr^{3+} .

Nos processos de conversão ascendente de energia, a excitação de estados metaestáveis de íons terras-raras se dá pela absorção sequencial de fótons por um íon (ESA) ou por transferência de energia (ET), envolvendo dois ou mais íons no estado excitado (veja Capítulo 4 – Transferência de Energia). Lasers compactos bombeados por laser de diodo em $\approx 980\text{nm}$, e dopados com Pr^{3+} , podem ser obtidos com emissão na região do azul, verde e vermelho.

Apesar de ter sido atribuído à diminuição da emissão em 1300nm , o processo de conversão ascendente de energia com bombeio em 980nm não é tão eficiente quanto o que ocorre quando do bombeio em 588nm . Isso se deve à pequena seção eficaz de absorção da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$. A figura 48 mostra os espectros de conversão ascendente de energia da amostra com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K.

Figura 48 – Espectros de conversão ascendente de energia para vidros PbF com 1% de Pr^{3+} a 300 e 77K. No detalhe, a variação da área integrada sob a banda em 20800cm^{-1} . Bombeio- 588nm .

O nível de bombeio foi o 1D_2 (vide figura 51), usando para isto um laser de corante de Rodamina (588nm). O detalhe na figura 48 mostra a variação da área integrada em função da concentração de Pr^{3+} . Como observado para a luminescência no infravermelho, há uma diminuição da intensidade de emissão a partir de 1% de Pr^{3+} . Isso evidencia que os processos de relaxação-cruzada que ocorrem no Pr^{3+} tem uma contribuição significativa na supressão das emissões.

Outros resultados que confirmam que ocorre relaxação-cruzada entre íons vizinhos são os que foram extraídos dos espectros resolvidos no tempo (figura 46) e são mostrados na figura 49:

Figura 49 - Variação do *log* da área integrada da banda referente à transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ em função do tempo de atraso, para as amostras com 0,5% e 4 % de Pr^{3+} .

O primeiro gráfico da figura 49 (0,5% de Pr^{3+}) é o mesmo do detalhe da figura 46, porém sua escala Y foi transformada em *log*. Dessa transformação, esperava-se uma variação linear dos pontos, que corresponderia a um decaimento exponencial de primeira ordem (característico de sistemas sem transferência de energia). Entretanto como pode ser observado, mesmo para a concentração de 0,5% de Pr^{3+} já existe transferência de energia, que se mostra bem acentuada no gráfico de 4% de Pr^{3+} .

A figura 51 mostra a dependência da intensidade de emissão em 20800cm^{-1} com a potência de bombeio do laser de corante para a amostra com 1% de Pr^{3+} a 300K.

Figura 50 – Variação da intensidade de emissão de conversão ascendente de energia (20800cm^{-1}) em função da potência de bombeio do laser de corante (588nm). Amostra com 1% de Pr^{3+} , 300K.

Da expressão $I = P^{nf}$, tem-se que I é a intensidade da emissão, P a potência de bombeio e nf o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia. Num gráfico em escalas logarítmicas de $I \times P$, o coeficiente angular da reta formada pelos pontos nos dá nf . Na figura 50, $nf = 2.1$, de onde se conclui que o processo envolve dois fótons absorvidos, sendo o primeiro proveniente da fonte de bombeio e o segundo, de um processo de transferência de energia, como representado na figura 51.

Figura 51 - Diagramas representativos dos níveis de energia do Pr^{3+} no vidro PbF , construído a partir dos espectros de absorção, mostrando os processos de conversão ascendente de energia no Pr^{3+} . (A) e (B) são íons praseodímio vizinhos.

O aumento na intensidade da emissão a 77K é atribuído a uma diminuição dos decaimentos via fônons dos níveis emissores $^3\text{P}_0$ e $^3\text{P}_1$.

6.3 - Vidros PbF com $\text{Pr}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

6.3.1 - Transmissão e Absorção

A inclusão de Yb^{3+} não alterou a transmissão dos vidros PbF, que permaneceu em $8,8\mu\text{m}$.

Na região de 850 a 1100nm há um aumento de doze vezes na área integrada da absorção devido à transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , que se sobrepõe à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ do Pr^{3+} como mostra a figura 52.

Figura 52 - Comparação da absorção na região de 980nm para vidros PbF somente com Pr^{3+} e com Pr^{3+} e Yb^{3+} . As setas indicam os baricentros das respectivas bandas de absorção (960nm p/ a amostra com 1% Pr^{3+} :1% Yb^{3+} e 1004nm para a com 1% Pr^{3+}) (300K).

6.3.2 - Emissão do Nível $^1\text{G}_4$ e Transferência de Energia

A amostra contendo somente Pr^{3+} que apresentou a melhor eficiência da transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ foi aquela com 1% de Pr^{3+} , como pode ser visto na figura 44. Essa concentração foi então escolhida para a preparação das amostras co-dopadas com Yb^{3+} .

A co-dopagem com Yb^{3+} é um método bem conhecido para aumentar a eficiência de algumas emissões via transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$. O Yb^{3+} apresenta uma intensa e larga banda de absorção centrada em $\approx 980\text{nm}$, que pode ser facilmente excitada com laser de diodo.

Na figura 52, o baricentro da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) está localizado em um valor de energia maior ($\approx 960\text{nm}$) do que o da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ do Pr^{3+} ($\approx 1004\text{nm}$). Por essa característica e pelo tempo de vida do $^2\text{F}_{5/2}$ ser maior que o do $^1\text{G}_4$, espera-se que nos vidros PbF a probabilidade de ocorrer o processo de retro-transferência (transferência de energia $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$), seja significativamente reduzida.

No detalhe da figura 53 são mostrados os espectros de emissão no infravermelho para as amostras co-dopadas com Yb^{3+} , bombeadas por laser de diodo (980nm) a 300K . As bandas são centradas em 1325nm e possuem uma largura a meia altura de 100nm , não havendo alterações do centro da banda e da largura em relação aos espectros obtidos das amostras dopadas somente com Pr^{3+} . Na parte principal da figura 53 é apresentado a variação da área integrada sob as bandas de emissão em função da concentração de Yb^{3+} . Observa-se uma variação de ≈ 40 vezes na área integrada de 0 a 4% de Yb^{3+} . Isso é atribuído à eficiência no processo de transferência de energia.

Figura 53 – Comparação da luminescência no IV dos vidros PbF com Pr³⁺ e Pr³⁺ + Yb³⁺. Laser de bombeio – 980nm (250mW), 300K.

A concentração de 1% de Pr³⁺ foi selecionada a partir dos resultados apresentados na figura 44, que mostra uma supressão da luminescência a partir desta concentração. Para confirmar esse resultado, foram usados os resultados do tempo de vida do nível ³P₀ (figura 46), e a equação (47) que nos dá uma relação empírica entre o tempo de vida de um nível e a concentração de supressão, além do número de íons envolvidos no mecanismo de supressão. A partir do nível ³P₀, um mecanismo de relaxação-cruzada ³P₀, ³H₄ → ¹G₄, ¹G₄ pode ocorrer e reduzir a intensidade da emissão ³P₀ → ³H₄. Isto é similar a outro mecanismo de relaxação-cruzada ¹G₄, ³H₄ → ³F₂, ³F₂, que causa a diminuição na intensidade da emissão da transição ¹G₄ → ³H₅. Da aplicação da equação (47), obteve-se $n = 2.2$, como era esperado para uma interação do tipo relaxação-cruzada entre dois íons; e $Q = 1\%$ de Pr³⁺. A figura 54 mostra um diagrama de níveis de energia construído a partir dos espectros de absorção.

Figura 54 – Diagrama de níveis de energia mostrando o processo de conversão ascendente de energia e luminescência no IV nos vidros PbF com Pr^{3+} e Yb^{3+} (laser de bombeio – 980nm, 250mW).

Nele estão representados o bombeio em 980nm, a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, a luminescência no infravermelho e o processo de conversão ascendente de energia. A transferência de energia é um processo ressonante, e pode ser tratada usando a teoria de Dexter sobre transferência de energia não-radiativa entre impurezas em sólido¹³⁵. Através das equações (42) e (44) (vide Capítulo 4), pode-se obter os parâmetros microscópicos de transferência de energia no sistema $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$, sendo os resultados apresentados na tabela 14.

Transferência	$C_{s-a}(\text{cm}^6.\text{s}^{-1})$	$R_c(\text{\AA})$
$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$	3.45×10^{-40}	9.15
$\text{Yb}^{3+} \leftarrow \text{Pr}^{3+}$	4.46×10^{-41}	7.3

Tabela 14 – Parâmetros microscópicos de transferência de energia para um mecanismo do tipo dipolo-dipolo

Os resultados mostram que a probabilidade de transferência de energia direta $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ é aproximadamente oito vezes maior do que a de retro-transferência $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ e que o raio crítico é maior para o processo $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$. Isso pode ser compreendido considerando o recobrimento espectral nos dois casos. As figuras 55 (a) e (b) mostram claramente que praticamente o recobrimento desaparece no caso de retro-transferência (a).

Figura 55 – Recobrimento espectral (*spectral overlap*) entre Pr^{3+} e Yb^{3+} no caso da retro-transferência (a) e no caso da transferência de energia direta (b). Os espectros são normalizados de maneira que a área sob cada curva é igual a 1.

Este fato sustenta a ausência de retro-transferência no sistema PbF, apesar de ser um processo ressonante. Também o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} nesta matriz (1,7ms) é aproximadamente sete vezes maior que o obtido para o nível 1G_4 (0,25ms) do Pr^{3+} .

De acordo com Dexter¹⁰⁵, negligenciando as transições não-radiativas no sensibilizador, a eficiência da transferência de energia pode ser estimada pela expressão:

$$\bar{\eta}_{t(s-a)} = \frac{P_{s-a}}{1 + P_{s-a}} \quad (54)$$

onde P_{s-a} é a probabilidade de transferência de energia do sensibilizador para o ativador e τ_s é o tempo de vida do sensibilizador sem o ativador. A partir dessa expressão, o fator que provavelmente irá definir qual íon será o sensibilizador é o tempo de vida. Para a amostra mais eficiente na emissão em 1300nm (1% Pr^{3+} :4% Yb^{3+}), foi calculada $\bar{\eta}_{t(s-a)}$ considerando o processo de transferência de energia direta (Yb^{3+} como sensibilizador e Pr^{3+} como ativador). Os valores obtidos foram $\bar{\eta}_{t(Yb-Pr)} = 92\%$ e $\bar{\eta}_{t(Pr-Yb)} = 8\%$. Estes números são evidência de que o processo de retro-transferência não é eficiente e vem corroborar com as propostas feitas anteriormente.

6.3.3 - Conversão Ascendente de Energia

A figura 56 mostra os espectros de conversão ascendente de energia para as amostras contendo 1% Pr^{3+} e 1, 2, 4 e 6% de Yb^{3+} , obtidos pela excitação com laser de diodo (980nm) a 300K. Observam-se emissões no azul (481nm), verde (525nm), vermelho (620nm) e infravermelho próximo (700nm). As áreas das bandas em 525 e 620nm são

aproximadamente iguais e três vezes menor do que a da banda em 480nm. Essas emissões tem sua origem nos níveis 3P_0 e 3P_1 , como mostrado no diagrama da figura 54.

Figura 56 – Conversão ascendente de energia nos vidros PbF com Pr^{3+} e Yb^{3+} (laser de bombeio – 980nm, 250mW, 300K).

A figura 58 mostra a variação da área das três principais emissões em função da concentração de Yb^{3+} , a 300 e 77K.

Figura 57 – Áreas integradas sob as bandas de emissão de conversão ascendente de energia em 480, 540 e 600nm.

Como observado no caso a luminescência em 1300nm, a concentração limite de Yb^{3+} para que não ocorra supressão é a de 4%. Após esse valor, o processo de transferência de energia parece não ser mais eficiente devido, provavelmente, a uma reabsorção pelo Yb^{3+} da radiação incidente. Foi observado que a intensidade das emissões decorrentes do processo de conversão ascendente de energia é proporcional ao quadrado da concentração de dopantes ($\text{Yb}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$), como é esperado para um sistema no qual ocorre transferência de energia¹³⁶. Além disso, o coeficiente angular da reta formada pelos pontos da curva de intensidade em função da potência de bombeio, resultou num valor igual a 2, evidenciando um processo que envolve dois fótons.

CONCLUSÕES

Os vidros CASM com baixa concentração de SiO_2 e livres de água, possuem microdureza de 800MPa e temperatura de transição vítrea (T_g) de $\cong 800^\circ\text{C}$ (obtidas pelo preparador das amostras). Essas características são excelentes quando comparados aos vidros ZBLAN, que apresentam microdureza $\cong 200\text{MPa}$ e $T_g \cong 260^\circ\text{C}$. Isso possibilita a utilização desses vidros em ambientes hostis quanto à resistência mecânica, térmica e química. Além disso, os vidros CASM também possuem condutividade térmica ($1,50\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) maior que a da sílica fundida ($1,38\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e que do vidro ZBLAN ($0,70\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)¹³⁷. A condutividade térmica é um dos parâmetros a serem considerados para que o vidro possa ser empregado como meio ativo para laser. Quanto maior a condutividade térmica, melhor a dissipação do calor e menor os efeitos térmicos, como mudanças no índice de refração.

A transparência no IV dos vidros CASM é de $4,5\mu\text{m}$, maior que a dos vidros de sílica ($\cong 3\mu\text{m}$).

Quando os vidros CASM são dopados com Nd^{3+} , são observadas bandas de absorção intensas e largas em 800 e 590nm. Essas bandas são importantes para o bombeio com laser de diodo em 800nm (para a emissão em 1076nm) e para o bombeio com laser de corante em 590nm (para emissões no UV e visível via conversão ascendente de energia). Nos vidros dopados, são observadas as emissões em 900nm($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), 1076nm($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e 1350nm($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), tanto para o bombeio em 800nm como para o bombeio em 514nm. O bombeio em 800nm foi mais eficiente, pois a perda por fônons é menor neste caso. Dentre as amostras analisadas, aquelas que apresentam melhores valores de tempo de vida e maior intensidade da luminescência foram as com 2,5% (no bombeio

em 800nm) e 1,0% (no bombeio em 514nm) de Nd_2O_3 . Quando comparado diretamente com o vidro ED-2, que é um meio ativo comercial para laser de alta potência a base de silicato, ou com o cristal de YAG:Nd^{3+} (0,8% mol Nd^{3+}), observa-se que as características espectroscópicas são bastantes semelhantes. O tempo de vida calculado (via teoria de Judd-Ofelt) para o $^4\text{F}_{3/2}$ no vidro CASM com 1% de Nd_2O_3 é de 323 μs , enquanto que o tempo experimental é de 300 μs . Esse mesmo estado no vidro ED-2 apresenta um tempo experimental de 310 μs e no YAG um tempo de 240 μs . A eficiência quântica da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ no vidro CASM (0,5%) é de $93\% \pm 6,5$, enquanto que no vidro ED-2 é de 83% e no YAG de 91 a 99%. Somente no caso da seção eficaz de emissão é que o YAG apresenta um valor superior ao vidro CASM ($28 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o YAG e $2,19 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o vidro CASM com 1% de Nd_2O_3 e $2,71 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o vidro ED-2).

A matriz CASM é mais covalente que matrizes fosfato, borato, germanato e mesmo vidros aluminatos com composições semelhantes. Essa conclusão vem da observação do efeito nefelauxético para a emissão em 1076nm, que em vidros fosfatos está no comprimento de onda de 1052-1057nm, em vidros boratos em 1054-1062nm, em vidros gemanatos 1060-1063nm e em aluminatos semelhantes em 1069nm.

Nos vidros CASM com Nd^{3+} são observadas emissões na região do UV-próximo e no azul, devido a processos de conversão ascendente de energia. O mecanismo proposto para a conversão ascendente é o da absorção do estado excitado (ESA), envolvendo dois fótons.

Os vidros CASM são promissores para serem utilizados quer como meio ativo para lasers, ou como material para confecção de janelas ópticas na região do infravermelho, principalmente por suas características mecânicas como dureza e resistência à choques térmicos.

Inicialmente, a matriz de vidro PbF foi obtida com CdF_2 em sua composição. Porém, essa composição apresentou alta higroscopicidade e conseqüentemente pontos de corrosão na superfície. Para aumentar a resistência ao ataque pela água, o CdF_2 foi trocado pelo CaF_2 , melhorando significativamente a qualidade das amostras. As amostras dopadas com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são aquelas que contém CaF_2 na composição.

A matriz PbF apresentou transparência no IV até $8,8\mu\text{m}$, maior que os vidros ZBLA ($6,8\mu\text{m}$) e ZBL ($7,5\mu\text{m}$) e semelhante aos vidros BIZYT ($8,5\mu\text{m}$).

O objetivo da dopagem desse vidros com Pr^{3+} era de se obter uma emissão intensa em 1300nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$), com bombeio em 980nm por laser de diodo. Entretanto, o coeficiente de absorção em 980nm do Pr^{3+} nessa matriz é muito pequeno. Apesar disso, foi observada a emissão em 1300nm , com bombeio em 980nm por laser de diodo. Das amostras, a que apresentou a emissão mais intensa foi aquela com 1% de Pr^{3+} , tanto a 300 com a 77K .

Também foram observadas emissões na região do visível (azul, verde e vermelho), após o bombeio em 457nm . Essa característica do Pr^{3+} pode ser empregada na obtenção de um laser com emissão de luz branca.

Emissões na região do azul (480nm) foram observadas via processo de conversão ascendente de energia. O mecanismo proposto envolve transferência de energia entre dois íons Pr^{3+} , via processos de relaxação-cruzada.

Os cálculos de Judd-Ofelt para as amostras com Pr^{3+} foram efetuados empregando as modificações propostas por Florez e Malta, que incluem os Ω_λ com λ ímpares e selecionam conjuntos de parâmetros de intensidade que não apresentam sinais negativos. Os resultados mostraram que a inclusão dos Ω_λ ímpares é importante para reproduzir as

forças de oscilador experimentais, porém, o melhor resultado foi obtido quando Ω_1 foi excluído dos cálculos e a transição hipersensível $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ foi incluída.

A amostra com 1% de Pr^{3+} , que apresentou a emissão mais intensa em 1300nm, foi escolhida para que fosse adicionado Yb^{3+} , para aumentar o coeficiente de absorção na região de 900-1050nm. A inclusão do Yb^{3+} aumentou em até 40 vezes essa emissão (1% Pr^{3+} 4% Yb^{3+}), devido ao processo de transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ ser mais eficiente (92%) do que o processo de retrotransferência. Isso foi confirmado pelos cálculos dos microparâmetros de transferência de energia C_{s-a} que são oito vezes maior para o mecanismo $Yb^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$. A amostra com melhor eficiência da emissão em 1300nm, foi aquela com 1% de Pr^{3+} e 4% de Yb^{3+} , sendo que qualquer concentração acima desta, tanto para Pr^{3+} quanto para Yb^{3+} , apresenta supressão da luminescência. Os resultados de conversão ascendente de energia mostraram emissões no azul, verde e vermelho, tanto no bombeio das amostras com Pr^{3+} por laser de 457nm, quanto das amostras co-dopadas com laser de diodo de 980nm.

Os vidros PbF dopados com Pr^{3+} e Yb^{3+} são promissores para, após o puxamento de fibras, serem empregados em amplificadores ópticos em 1300nm, bombeados por laser de diodo em 980nm.

Referências Bibliográficas

- ¹ HECHT, J. - *Entendendo Fibras Óticas*, Ed. Berkeley, 553pags., (1993).
- ² MEDEIROS NETO, J.A.; TAYLOR, E.R.; SAMSON, B.N.; WANG, J.; HEWAK, D.W.; LAMING, R.I.; PAYNE, D.N.; TARBOX, E.; MATON, P.D.; ROBA, G.M.; KINSMAN, B.E.; HANNEY, R. - *J. of Non-Cryst. Sol.*, 184, p. 292, (1995).
- ³ de ARAÚJO, M.T.; MEDEIROS NETO, J.A.; SOMBRA, A.S.B.; OLIVEIRA, A.S.; GOUVEIA NETO, A.S. - *Optical Materials*, 7, p. 1, (1997).
- ⁴ SAMSON, B.N.; SCHWEIZER, T.; HEWAK, D.W.; LAMING, R.I. - *Optics Letters*, 22(10), p. 703, (1997).
- ⁵ YAMADA, M.; KANAMORI, T.; OHISHI, Y.; SHIMIZU, M.; TERUNUMA, Y.; SATO, S.; SUDO, S. - *IEEE Photonics Technology Letters*, 9(3), p. 321, (1997).
- ⁶ AINSLIE, B.J.; DAVEY, S.T.; SZEBESTA, D.; WILLIAMS, J.R.; MOORE, M.W.; WHITLEY, T.; WYATT, R. - *J. of Non-Cryst. Sol.*, 184, p. 225, (1995).
- ⁷ BARTHOLOMEW, R.F.; AITKEN, B.G.; NEWHOUSE, M.A. - *J. of Non-Cryst. Sol.*, 184, p. 229, (1995).
- ⁸ JOSHI, B.C.; JOSHI, M.C. - *J. of Non-Cryst. Sol.*, 142, p. 171., (1992).
- ⁹ JOSHI, B.C.; JOSHI, M.C.; JOSHI, B.D. - *J. Phys. Chem. Solids*, 52(8), p. 939, (1991).
- ¹⁰ WANG, J.S.; VOGEL, E.M.; SNITZER, E.; JACKEL, J.L.; da SILVA, V.L.; SILBERBERG, Y. - *J. of Non Cryst. Sol.*, 178, p. 109., (1994).

-
- ¹¹ KUMAR, V.R.; VEERAIAH, N.; RAO, B.A. - *J. of Luminescence*, 75, p. 57, (1997).
- ¹² DANGER, T.; BLECKMANN, A.; UBER, G. - *Appl. Phys. B*, 58, p. 413, (1994).
- ¹³ GARAPON, C.; MALINOWSKI, M.; JOUBERT, M.F.; KAMINSKII, A.A.;
JACQUIER, B. - *J. de Physique IV (Paris)*, 4, p. C4-349, (1994).
- ¹⁴ BALLATO, J.; RIMAN, R.E.; SNITZER, E. - *Opt. Lett.*, 22(10), p. 691, (1997).
- ¹⁵ PÁTEK, K - *Glass Lasers* - CRC Press, (1970).
- ¹⁶ AMARANATH, G. and BUDDHUDU, S. - *J. of Non-Crystalline Solids*, 143, pp.
252-256, (1992).
- ¹⁷ DENOÛÉ, E. - *Fibres Optiques et Verres Laser en Fluorures de Métaux Lourds et
Terres Rares*, Tese de Doutorado apresentada à L'Universite de Rennes I - U.F.R.
Structure et Propriétés de la Matière, 132-142, (1995).
- ¹⁸ YARIV, A. - *Introduction to Optical Electronics*, Ed. Holt, Rinehart and Winston,
Second Edition, 136-142, (1976).
- ¹⁹ TACCHEO, S.; LAPORTA, P.; SVELTO, O. - *Appl. Phys. Lett.*, 69(21), p. 3128,
(1996).
- ²⁰ van VLECK, J.H., *J. of Chemical Physics*, 5, p. 320, (1937).
- ²¹ JUDD, B.R.; *Phys. Rev.*, 127(3), p. 750, (1962).
- ²² OFELT, G.S.; *J. Chem. Phys.*, 37(3), p. 511, (1962).
- ²³ FLOREZ, A.; MALTA, O.L.; MESSADDEQ, Y. e AEGERTER, M.A. - *J. of Non-
Cryst. Solids*, 213&214, p. 315, (1997).
- ²⁴ <http://www.provider.com.br/verkauf/>, (1999).
- ²⁵ REID, N.J. - *Investigation of Infrared Transmitting Material*, Bausch & Lomb
Optical Co., Rochester, N.Y. for Materials Laboratory, Wright Air Development

Center, Contrac AF33(616) 2769; Report n° 1, April 1955, Report n° 2, July 1955;
Report n° 3, September, (1955).

²⁶ **HAMER, H.C.; KREIDL, N.J. and WEIDEL, R. A.** - *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(8),
(1958).

²⁷ *Proceedings of Conference on Infrared Optical Material, Filter, and Films.* Engineer
Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Va., (1952).

²⁸ **GLAZE, F.W.; BLACKBURN, D.H. and CAPPS, W.** - *Development of Material
Transmitting Infrared Energy*, National Bureau of Standards for Wright Air
Development Center, Technical Report 54-457, Contract AF33(616)-5316.
March, (1955).

²⁹ **DEUTSCHBEIN, O.; FAULSTICH, M.; JAHN, W.; KROLLA, G. and
NEUROTH, N.** - *Appl. Optics*, 17, 2228, (1978).

³⁰ **SUN, K.H.** - *Glass Technology*, 20, 36, (1979).

³¹ **FLORENCE, J.M.; GLAZE, F.W.; HAHNER, C.H., STAIR, R.** - *J. Am. Ceram.
Soc.*, 31(12), 328-331, 1948; *J. Research Natl. Bur. Standards*, 41(6), 623-626,
1948: RP (1945).

³² **FLORENCE, J.M.; GLAZE, F.W., BLACK, D.H.** - *J. Research Natl. Bur.
Standards*, 50(4), 187-196, RP 2408, (1953).

³³ **BLAU, H.H.** - US Pat. 2,691,599, October 12; *Ceram. Abstr.*, 1955, March,
p. 49d, (1954).

³⁴ **FLORENCE, J.M.; GLAZE, F.W.; BLACK, M.H.** - *J. Research Natl. Bur.
Standards*, 55(4), 231-237; RP 2625, (1955).

³⁵ **HEDDEN, W. A.; KING, W.** - *J. Am. Ceram. Soc.* 39(6), 218-222, (1956).

-
- ³⁶ **STANWORTH, J.E.**- *J. Soc. Glass Technol.*, 36(171), 217-44T, (1952).
- ³⁷ **BLAU, H.H.** - *Glass to Transmit Infrared Radiation*, Ohio State University,
Department of Ceramic Engineering, For Engineer Research and Development
Laboratories, Fort Belvoir, Va., Contract DA 44909 eng 658 Prject 8-23-02-002,
August (1953).
- ³⁸ **DAVY, J.R.** - *Glass Technol.*, 19(2), April (1978).
- ³⁹ **HUANG, C.H.; BEHRMAN, E. C** - ,*J. of Non-Cryst. Sol.*, 128, 310. (1991).
- ⁴⁰ **LEBEAU, P.** -*Compt. Rend.*, 126, 1418, (1896).
- ⁴¹ **LEBEAU, P.** -*Chem. News*, 77, 286, (1898).
- ⁴² **POULAIN, M.; POULAIN, M.; BRUN, P.; LUCAS, J.** - *Mat. Res. Bull.*, 10, 243,
(1933).
- ⁴³ **UHLMANN, D.R.; KREIDL, N.J.** - *Optical Properties of Glass*, p. 45, (1991).
- ⁴⁴ **URBACH, F.** - *Phys. Ver.*, 92, 1324, (1953).
- ⁴⁵ **MOELER, T.**, in : *The Chemistry of the Lanthanides*. Reinhold Publ. Corp., New
York (1963).
- ⁴⁶ **GREENWOOD, N. N.**, Earnshaw, A., in: *Chemistry of the Elements*. Pergamon
Press. Oxford (1984).
- ⁴⁷ **MAESTRO, P.**, in: *Materials: Today and Tomorrow*. Rhône-Poulenc Ed., Paris
p.301, (1991).
- ⁴⁸ **WYBOURNE, B.G.**, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers,
New York, London Sydney (1965).
- ⁴⁹ **SINHA, S.P.**, in: *Europium*. Springer-Verlag, New York (1967).
- ⁵⁰ **RICHARDSON, F.S.**, *Chem. Rev.*, v.31, p.304, (1970).

-
- ⁵¹ **BRILL, A.; WANMAKER, W.L.**, *Philips Tech. Rev.*, v.27, p.22, (1966).
- ⁵² **BLASSE, G.**, *Prog. Solid State Chem.*, v.18, p. 79, (1988).
- ⁵³ **AZAVEDO, W.M.; ANJOS, P.M.N.; MALTA, O.L.; SÁ, G.F.**, *J. of Luminescence*, v. 60&61, p. 493, (1994).
- ⁵⁴ **WRIGHT, J.C.**, *Cryst. Latt. Defects and Amorph. Mat.*, v. 12, p. 505, (1985).
- ⁵⁵ **SERRA, O.A.; ROSA, I.L.V.; MEDEIROS, C.L.; ZANIQUELLI, M.E.D.**, *J. of Luminescence*, v.60&61, p. 112, (1994).
- ⁵⁶ **SERRA, O.A.; ROSA, I.L.V.; SOUZA-AGUIAR, E.F.**, *J. Bras. Chem. Soc.*, v4, p. 154, (1993).
- ⁵⁷ **SERRA, O.A.; NASSAR, E.J.; ZAPPAROLLI, G.; ROSA, I.L.V.**, *J. Alloys Comp.*, v.207/208, p. 454.
- ⁵⁸ **THOMPSON, L.C.; SERRA, O.A.; RIEHL, P.; RICHARDSON, S.; SCHWARTZ, W.**, *Chem. Phys.*, v. 26, p. 393, (1977).
- ⁵⁹ **ROSA, I.L.V.; SERRA, O.A.; SOUZA-AGUIAR, E.F.**, *Química Nova*, v. 16, p.85, (1993).
- ⁶⁰ **RICHARDSON, F.S.; BRITTAIN, H.G.**, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, p. 18, (1981).
- ⁶¹ **DIEKE, G.H.**, In: "*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*". Inters. Pub., New York, (1968).
- ⁶² **CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S.**, *J. Chem. Phys.*, v. 90, p. 3443, (1989).
- ⁶³ **TRIFONOV, D.N.**, "O Preço da Verdade" , Ed. Mir Moscovo, 16-27, 1988.
- ⁶⁴ **YAMADA, M.; KANAMORI, T.; OHISHI, Y.; SHIMIZU, M.; TERUNUMA, Y.; SATO, S.; SUDO, S.** - *IEEE Photonics Technology Letters*, 9(3), p. 321,

(1997).

⁶⁵ HAFNER, H.C.; KREIDL, N.J.; WEIDEL, R.A. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(8), 315,

(1958).

⁶⁶ BROWN, D.C. - "*High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems*", Springer Series in Optical Sciences, Ed. Springer-Verlag, vol. 25, (1981).

⁶⁷ BUISSON, R. ; LIU, J.Q. - *J. Physique*, 45, p. 1523, (1984).

⁶⁸ MINISCALCO, W.J. – *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses – in: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Digonet, M.J.F., Ed. Marcel Dekker, p.44, (1993).

⁶⁹ CASSANHO, A.; JENSSEN, H., *Laser Focus World*, p. 169, May (1997).

⁷⁰ da GAMA, A.A.S.; SÁ, G.F.; PORCHER, P.; CARO, P. - *J. Chem. Phys.* 75(6), 2583-2587, (1981).

⁷¹ SENGUPTA, D. and ARTMAN, J.O. - *J. of Chemical Phys.*, **53**(2), pp. 838-840, (1970).

⁷² FAN, T.Y. and BYER, R.L. - *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**(11), 1519-1525, (1986).

⁷³ AMARANATH, G. and BUDDHUDU, S. - *J. of Non-Crystalline Solids*, 143, pp. 252-256, (1992).

⁷⁴ CHIVIAN, J.S.; CASE, W.E.; EDEN, D.D. – *Appl. Phys. Lett.* **35**(2), p. 124, (1979).

⁷⁵ WYBOURNE, B.G., *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, Ed. John Wiley & Sons Inc. , (1965).

⁷⁶ DETRIO, J.A.; *Phys. Rev.* , 186, p. 339, (1969).

⁷⁷ CARNALL, W.T. - *Argonne National Lab. Report ANL -78-XX-95*, (1978).

-
- ⁷⁸ UHLMANN, E.V.; WEINBERG, M.C.; KREIDL, N.J.; BURGNER, L.L.;
ZANONI, R. e CHURCH, K.H. - *J. Non-Cryst. Sol*, 178, p.15., (1994).
- ⁷⁹ REISFIELD, R. E JØRGENSEN, C.K., in: "Handabook on the Physics and
Chemistry of Rare Earth", ed K. A. Gscheidner and L. Eyring (North Holland,
Amsterdam, (1984).
- ⁸⁰ MACDOUGALL, J.; HOLLIS, D.B. e PAYNE, M.J.B. - *Phys. Chem. Glasses*, 35,
p. 258, (1994).
- ⁸¹ PEACOCK, R.D. - *Molecular Physics*, 25(4), p. 817, (1973).
- ⁸² KORNIENKO, A.A.; KAMINSKII, A.A. e DUNINA, E.B – *Phys. Stat. Sol. (b)*,
157, p. 267, (1990).
- ⁸³ KORNIENKO, A.A., KAMINSKII, A.A.; DUNINA, E.B., *Phys. Stat. Sol. (b)* 157, p
261, (1990).
- ⁸⁴ CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R. e RAJNAK, K. - *J. Chem. Phys.*, 49(10),
p. 4424, (1968).
- ⁸⁵ REISFELD, R., *Strutcture and Bonding*, v.13, p. 53, (1973).
- ⁸⁶ STANLEY, A. T.; HARRIS, E.A.; SEARLE, T.M.; PARKER, J.M., *J. Non
Cryst. Solids*, 161, 235-240, (1993).
- ⁸⁷ WANG, J.S.; VOGEL, E.M.; SNITZER, E.; JACKEL, J.L.; da SILVA, V.L.;
SILBERBERG, Y. - *J. Non-Cryst. Solids*, 178, 109-113, (1994).
- ⁸⁸ YEN, W.M., *Experimental studies of energy transfer in rare earth ions in crystals*, in
Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. North Holland Ed., A.A.
Kaplyanskii and R.M. Macfarlane editors, v.21, p. 185, (1987).

-
- ⁸⁹ LIVANOVA, L.D.; SAIKULOVO, I.G.; STOLOV, A.L., *Soviet Phys.-Sol. State*, **11**, 750, 1969. **Apud** - Optical Spectroscopy of Inorganics Solids. Oxford Science Publications - Clarendon Press, p. 473, (1989).
- ⁹⁰ LEE, L.S.; RAND, S.C. e SCHAWLOW, A.L., *Phys. Review B*, **29**(12), 6901-6906, (1984).
- ⁹¹ AUZEL, F., *Acad. Sci. Paris*, **262**, p. 1016, 1966. **Apud** - Optical Spectroscopy of Inorganics Solids. Oxford Science Publications - Clarendon Press, p. 473, (1989).
- ⁹² AUZEL, F., *J. of Lum.*, **31/32**, 759, 1984b. **Apud** - "Optical Spectroscopy of Inorganics Solids", Oxford Science Publications - Clarendon Press, p. 473, (1989).
- ⁹³ GANEM, J.; DENNIS, W.M.; YEN, W.M., *J. of Luminescence*, **54**, 79-87, (1992).
- ⁹⁴ TAKAHASHI, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y.; TANABE, S.; HIRAO, K., *J. of Non Crystalline Solids*, **168**, 137-143, (1994).
- ⁹⁵ SHOJIYA, M.; TAKAHASHI, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y.; KADONO, K., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(15), 1874-1876, (1994).
- ⁹⁶ REDDY, B.R.; VENKATESWARLU, P. *Appl. Phys. Lett.*, **64**(11), 1327-1329, (1994).
- ⁹⁷ TANABE, S.; HIRAO, K.; SOGA, N., *J. of Non-Crystalline Solids*, **122**, 79-82, (1990).
- ⁹⁸ HIRAO, K.; TAMAI, K.; TANABE, S.; SOGA, N., *J. of Non-Crystalline Solids*, **160**, 261-267, (1993).
- ⁹⁹ MURDOCH, K.M.; COCKROFT, N.J., *Phys. Rev. B*, **54**(7), 4589-4603, (1996).
- ¹⁰⁰ GUYOT, Y.; MONCORGÉ, R.; MERKLE, L.D.; PINTO, A.; McINTOSH, B.; VERDUM, H., *Optical Materials*, **5**, 127-136, (1996).

-
- ¹⁰¹ MALINOWSKI, M.; PRACKA, I.; SURMA, B.; LUKASIEWICZ, T.;
WOLINSKI, W.; WOLSKI, R., *Optical Materials*, 6, 305-312, (1996).
- ¹⁰² MALINOWSKI, M.; JOUBERT; M.F.; JACQUIER, B., *Phys. Rev. B*, 50(17),
12367-12374, (1996).
- ¹⁰³ DANGER, T.; BLECKMANN, A.; HUBER, G., *Appl. Phys. B*, 58, 413-420, (1994).
- ¹⁰⁴ CAPOBIANCO, J.A.; RASPA, N.; MONTEIL, A.; MALINOWSKI, M., *J.*
Phys. Condens. Matter, 5, 6083-6090, (1993).
- ¹⁰⁵ DEXTER, J. D. L., *Chem. Phys.* 21, 836, (1953).
- ¹⁰⁶ Di BARTOLO, B., Energy transfer processes in condensed matter, Nato asi series.
Series b, physics, v.114., Ed. Plenum Press, (1984).
- ¹⁰⁷ D. E. MCCUMBER, *Phys. Rev.* 136, A954, (1964).
- ¹⁰⁸ MINISCALCO, W. J.; QUIMBY, R. S., *Opt. Lett.* 16, 258, (1991).
- ¹⁰⁹ POULAIN M. e MAZE G., *Chemtronics* 3, 77, (1988)
- ¹¹⁰ OPREA, C.; TOGAN, D. e POPESCU, C. - *Thermochimica Acta*, 194, p. 165,
(1992).
- ¹¹¹ POULAIN, M.; POULAIN, M.; BRUN, P.; LUCAS, J. - *Mat. Res. Bull.*, 10, 243,
(1933).
- ¹¹² STOKOWSKI, S.E.; SAROYAN, R.A. and WEBER, M.J. - *Nd-doped laser glass*
spectroscopic and physical properties, Lawrence Livermore National
Laboratory, M-095, Rev.2, November, 1981, in: *Rare earth doped fiber lasers*
and amplifiers, Edited by Michel J.F. Digonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., (1993).
- ¹¹³ DEXTER, D.L. e SCHULMAN, J.H. - *J. of Chem. Phys.* 22(6), p. 1063., (1954).
- ¹¹⁴ BUISSON, R. e LIU, J.Q. - *J. Physique*, 45, p. 1523, (1984).

-
- ¹¹⁵ **KRUPKE, W.F.** – *IEEE J. QE-10*, p. 450, (1974).
- ¹¹⁶ **BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C.**, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 L167, (1998).
- ¹¹⁷ **SARDAR, D.H.; VIZCARRA, S.; ISLAM, M.A.; ALLIK, H.T.; SHARP, E.J. e PINTO, A.A.** - *Optical Mat.*, 3, p.257, (1994).
- ¹¹⁸ **KRUPKE, W.F.** - *IEEE J. Quantum Eletron.*, QE-7 , 4, p. 153, (1971).
- ¹¹⁹ **SARDAR, D.H.; VIZCARRA, S.; ISLAM, M.A.; ALLIK, H.T.; SHARP, E.J. e PINTO, A.A.** - *Optical Mat.*, 3, p.257, (1994).
- ¹²⁰ **KRUPKE, W.F.** - *IEEE J. Quantum Eletron.*, QE-7 , 4, p. 153, (1971).
- ¹²¹ **STOKOWSKI, S.E.; SAROYAN, R.A. e WEBER, M.J.** - *Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties*, Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev.2, November, (1981), *in: Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Edited by Michel J.F. Digonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., 47, (1993).
- ¹²² **BAESSO, M.L.; BENTO, A.C.; ANDRADE, A. A.; CATUNDA, T.; SAMPAIO, J. A. e GAMA, S.** - *J. of Non Cryst. Sol.*, (in press) , (1997).
- ¹²³ **BROWN, D.C.** - “*High-Peak-Power Nd:Glass Laser Systems*” - Springer Series in Optical Sciences; Ed. Springer -Verlag, 25, p. 23, (1981).
- ¹²⁴ **WEBER; M.J.**, *J. Non-Cryst. Solids*, 208-222, 123,(1990).
- ¹²⁵ **LEE, J.D.** - “*Química Inorgânica – um novo texto conciso*” - Editora Edgar Blücher, Tradução da 3ª edição inglesa, p. 104, (1980).
- ¹²⁶ **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Ed. CRC Press, 71st edition, p. 12-1, (1990).
- ¹²⁷ **SAISUDHA, M.B.; RAMAKRISHNA, J.**, *Phys. Rev. B*, 53(10), 6186,(1996).

-
- ¹²⁸ **ZHANG,G.; FRIOT, B.; POULAIN, M. ,** J. Non-Cryst. Solids, 213-214, 6 ,(1995).
- ¹²⁹ **PEACOCK, R.D.,** Struct. Bonding (Berlin), 22, 83, (1975).
- ¹³⁰ **QUIMBY,R.S.; MINISCALCO, W.J.,** J. Appl. Phys., 75(1), 613, (1994).
- ¹³¹ **MEDEIROS NETO, J.A.; HEWAK, D.W.; TATE, H. ,**J. Non-Cryst. Solids, 183, 201, (1995).
- ¹³² **LONDOÑO, A.F.,** Estudo das Propriedades Ópticas dos Vidros Dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} . São Carlos, 1996, 169p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais– Universidade de São Paulo.
- ¹³³ **LUCAS, J. ; CHANTAHANASINH, M.; POULAIN, M.; POULAIN, M.; BRUN, P.; WEBER, M.J.** J.Non Cryst. Solids, 27, 273, (1978).
- ¹³⁴ **REMILLIEUX, A. ; JACQUIER, B. ; LINARÈS, C. ; LESERGENT, C. ; ARTIGAUD, S.; BAYARD, D.; HAMON, L. ; BEYLAT, J.L.,** J. Phys. D: Appl. Phys., 29, 963, (1996).
- ¹³⁵ **DEXTER; D. L.,** J.Chem. Phys. 21, 836, (1953).
- ¹³⁶ **TAKAHASHI, M.; SHOJIYA, M.; KAWAMOTO, Y; KADONO, K. ; OHTSUKI T.; PEYGHAMBARIAN, N.,** J. Appl. Phys. 81, 2940 , (1997).
- ¹³⁷ **ROSMAN, G. -** *J. of Non-Cryst. Sol.*, 140, p. 255, 1992.

Anexo A

Artigos Publicados e
Submetidos à Publicação

-
- **BAESSO, M.L.; BENTO, A.C.; ANDRADE, A.A.; SAMPAIO J. A.; PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T.; GAMA, S.**, Absolute Thermal Lens Method to Determine Fluorescence Quantum Efficiency and Concentration Quenching of Solids, *Physical Review B*, 57 (17), p. 10545-10550, (1998).
- **PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; SAMPAIO J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M.L.**, Spectroscopic Properties of Water Free Nd₂O₃-Doped Low Silica Calcium Aluminate Glasses, submetido ao *Journal of Applied Physics*.
- **PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; SAMPAIO J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M.L.**, Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de cálcio Contendo Nd³⁺, *Química Nova* (aceito – em fase de correção).
- **PECORARO, E. ; LEBULLENGER, R. M.; HERNANDES, A. C.; NUNES, L. A.O.**, Lead Fluoroindogallate Pr³⁺ and Pr³⁺ - Yb³⁺ co-doped Glasses, submetido ao *Journal of Applied Physics*.
- **PECORARO, E.; DE SOUSA, D. F.; NUNES, L. A. O.; LEBULLENGER, R. M.; HERNANDES, A.C.**, Sensitizing Pr³⁺ Ions by Yb³⁺ in Leadfluoroindogallate Glasses, aceito no *Journal of Applied Physics*.

Anexo B

(Cálculo dos Parâmetros
de Judd-Ofelt)

Para ilustrar o procedimento para o cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, será usado o exemplo do Nd^{3+} em vidros CASM. As unidades são expressas no sistema *C.G.S.*.

Para os cálculos dos parâmetros Ω_λ , são necessários o espectro de absorção contendo as transições consideradas (geralmente todas as que o íon Ln^{3+} apresentar), e o índice de refração da amostra em questão. Se houver dificuldade de se medir o índice da amostra, pode-se usar o índice da matriz, pois a variação no valor deste não altera os valores dos Ω_λ . Esses dados são usados para a obtenção de uma matriz que contém as forças de oscilador experimentais e calculadas, e que quando diagonalizada resulta nos valores dos Ω_λ .

A força de oscilador experimental é dada pela expressão:

$$F \text{ exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

onde, m é a massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28} \text{g}$), c é a velocidade da luz ($2,9979 \cdot 10^{10} \text{cm/s}$), e é a carga do elétron ($4,8063 \cdot 10^{-10} \text{stc}$, observando que $\text{stc}^2 = \text{g.cm}^3/\text{s}^2$), N é o número de íons $\text{Ln}^{3+}/\text{cm}^3$ e a integral $\int \alpha(\nu) d\nu$ é dada pela área integrada sob a banda da transição, onde α é o coeficiente de absorção. Segundo Bullock, et al¹, α está relacionado com a seção de choque σ por $\alpha = N \cdot \sigma$.

Como o sistema de unidades utilizado aqui é o C.G.S. e a integral requer o coeficiente de absorção, o espectro de absorção deve ter seus eixos convertidos. Lembrando da Lei de Lambert-Beer para absorção:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

onde, I é a intensidade da radiação após passar pela amostra, I_0 é a intensidade inicial, α é o coeficiente de absorção e x é a espessura da amostra.

O espectrofotômetro CARY 17 usado para obter os espectros de absorção, fornece o eixo Y na base $\log \frac{I_0}{I}$. Portanto para que Y seja expresso em coeficiente de absorção, é necessário a transformação:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \Rightarrow \log \frac{I_0}{I} = \alpha x \Rightarrow \frac{\log \frac{I_0}{I}}{x \cdot 0,434} = \alpha \quad (3)$$

A unidade de α após essa transformação será dada em cm^{-1} .

Sendo assim, é necessário que no espectro de absorção a escala Y seja dividida por $(x \cdot 0,434)$ e a escala X (obtida em nm), transformada em frequência ν (s^{-1}). A transformação da escala X é dada por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

onde, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

Analisando a dimensionalidade da força de oscilador, esta mostra ser uma grandeza adimensional, como pode ser comprovado pelo leitor, realizando os cancelamentos necessários na expressão a seguir:

$$F_{\text{exp}} = g \frac{\text{cm}}{\text{s}} \frac{\text{s}^2}{\text{g}} \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (5)$$

Como exemplo de um espectro de absorção, após terem sido feitas todas as alterações citadas, a figura 01 mostra o espectro do Nd^{3+} na matriz CASM.

Figura 01 - Espectro de absorção do vidro CASM com 2% de Nd_2O_3 (300K), transformado para obtenção das áreas que serão empregadas no cálculo das forças de oscilador experimentais.

A partir do espectro obtém-se uma tabela com os valores das áreas e das frequências de cada transição (que será empregada no cálculo do fator da força de oscilador calculada, que será mostrado adiante). A tabela 01 apresenta os valores obtidos para o espectro da figura 01.

TRANSIÇÃO ($^4I_{9/2} \rightarrow \dots$)	ÁREA ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{13}$	ν (s^{-1}) $\cdot 10^{14}$
01) $^4F_{3/2}$	0,74	3,38
02) $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	2,77	3,69
03) $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	2,44	4,04
04) $^4F_{9/2}$	0,14	4,37
05) $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	12,20	5,09
06) $^4G_{7/2}$	1,60	5,64
07) $^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	0,97	5,82
08) $^2G_{9/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2}$	0,53	6,32
09) $^2P_{1/2}$	0,25	6,93
10) $^4D_{3/2}$	3,44	8,30
11) $^4D_{5/2}$	2,64	8,49

Tabela 01 - Transições do Nd^{3+} em CASM, áreas das bandas e frequências.

Para obter-se as forças de oscilador experimentais ainda falta calcular N , ou seja a densidade de íons dopantes. Na maioria dos casos, a concentração do Ln^{3+} é dada em % de massa ou % molar. Para os cálculos são necessários a fórmula do vidro ou cristal, a densidade de seus compostos (encontrada em tabelas de *handbooks*) e a massa molar de cada componente (encontradas na tabela periódica). A seguir são apresentados os cálculos de N para os dois casos.

(% WT) - massa

Exemplo: VIDRO CASM DOPADO COM 2% DE Nd_2O_3

Composto	Densidade (g/cm^3)	Massa Molar	Concentração (% em massa)	Contribuição na Densidade do Vidro (g/cm^3)
Al_2O_3	3,965	101,96	41,5	1,64
CaO	3,300	56,08	47,4	1,56
SiO_2	2,640	60,08	7,0	0,18
MgO	3,580	40,30	4,1	0,14
Nd_2O_3	7,240	336,48	2	0,14
Densidade do vidro $\rightarrow$				3,68 g/cm^3

Tabela 02 – composição, densidade e massa molar dos componentes do vidro CASM para o cálculo da densidade de Nd^{3+} (2% em massa).

1 cm³ de vidro pesa → 3,68g → 100%

X → 2%

$$X = 73,7 \cdot 10^{-3} \text{ g de Nd}_2\text{O}_3$$

1 mol de Nd₂O₃ (336,48g) possui → 288,48g de Nd³⁺

73,7g → Y

$$Y = 63,2 \cdot 10^{-3} \text{ g de Nd}^{3+}$$

6,02 · 10²³ íons Nd³⁺ pesam → 144,24g

N → 63,2 · 10⁻³g

$$N = 2,63 \cdot 10^{20} \text{ íons Nd}^{3+} / \text{cm}^3 \text{ de vidro}$$

(% at) - mol

Exemplo: VIDRO *PbF* DOPADO COM 1,0% DE Pr³⁺

Fórmula- 30PbF₂-20GaF₃-15InF₃-15ZnF₂-19CaF₂-1PrF₃

Composto	Densidade (g/cm ³)	Massa Molar	Concentração (%)	Contribuição na Densidade do Vidro (g/cm ³)	Contribuição no Mol do Vidro (g)
CaF ₂	3,18	78,07	19	0,60	14,83
GaF ₃	4,47	126,71	20	0,89	25,34
InF ₃	4,39	171,81	15	0,66	25,77
PbF ₂	8,24	245,18	30	2,47	73,55
ZnF ₂	4,95	103,36	15	0,74	15,50
PrF ₃	6,18	178,91	1	0,06	1,7891
				Densidade do vidro 5,42 g/cm³	Mol do Vidro 156,78g

Tabela 03 – composição, densidade e massa molar dos componentes do vidro PbF para o cálculo da densidade de Pr³⁺ (1,0% em mol).

1mol de Vidro pesa 156,78g e contém 1,7891g de PrF_3 (1,0% de um mol de PrF_3)

1mol PrF_3 - 178,91g ----- 100%

1mol Pr^{3+} - 140,91 g ----- X%

X = 78,76% (em massa) de Pr^{3+} em $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas

ou em 178,91g de PrF_3 .

em 1 mol de vidro:

1,7891g de PrF_3 ----- 100%

Y ----- 78,76%

Y = 1,409g de Nd^{3+} em 1 mol de Vidro

$6,02 \cdot 10^{23}$ íons ----- 140,91g de Pr^{3+}

Z----- 1,409 de Pr^{3+}

Z = $6 \cdot 10^{21}$ íons de Pr^{3+} em 1 mol de vidro

em 156,78g de vidro ----- $6 \cdot 10^{21}$ íons de Nd^{3+}

5,42g -----N

$N = 2,07 \cdot 10^{20} \text{ íons/ cm}^3$

O passo seguinte nos cálculos é obter o que aqui foi chamado de fator da força de oscilador calculada, para cada uma das transições consideradas. Para esse cálculo são necessários o índice de refração da amostra, a frequência da transição (vide tabela 01) e o

número quântico J do estado fundamental do íon Ln^{3+} . Obtendo-se esse valor, será montada a matriz juntamente com os valores das forças de oscilador experimentais.

A força de oscilador calculada é dada por:

$$F_{calc.} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)e^2 n^2} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ') + \chi_{DM} S_{DM}(aJ; bJ')] \quad (6)$$

onde,

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} ;$$

$$\chi_{DM} = n^3 ;$$

$$- S_{DE}(aJ; bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2 \text{ é a força de linha para transições via}$$

mecanismo de dipolo-elétrico forçado e;

$$- S_{DM}(aJ; bJ') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle \right|^2 \text{ é a força de linha para transições via}$$

mecanismo de dipolo-magnético.

onde, m é a massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28} \text{g}$), n é o índice de refração da amostra (considerado invariável p/ qualquer λ), ν é a frequência da transição (vide tabela 01), J é o número quântico do nível fundamental (9/2 para o caso do Nd^{3+}), h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27} \text{erg.s}$), Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade a serem determinados e U^{λ} são os elementos de matriz reduzidos (vide tabela 04)².

TRANSIÇÃO ($^4I_{9/2} \rightarrow \dots$)	U^2	U^4	U^6
01) $^4F_{3/2}$	0.0000	0.2293	0.0548
02) $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	0.0102	0.2451	0.5126
03) $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	0.0020	0.0845	0.8491
04) $^4F_{9/2}$	0.0009	0.0092	0.0417
05) $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	0.9736	0.5941	0.0673
06) $^4G_{7/2}$	0.0550	0.1571	0.0553
07) $^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	0.0114	0.0611	0.0718
08) $^2G_{9/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2}$	0.0010	0.0441	0.0364
09) $^2P_{1/2}$	0.0000	0.0367	0.0000
10) $^4D_{3/2}$	0.0000	0.0567	0.0275
11) $^4D_{5/2}$	0.0000	0.0036	0.0080

Tabela 04 – Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} no vidro CASM. As transições que apresentam contribuição de mais de um nível, tiveram seus elementos de matriz somados

Como já foi citado anteriormente, no caso do Nd^{3+} , as transições por dipolo-magnético são muito fracas, sendo que somente a $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ foi observada e considerada. Nesse caso, a sua contribuição foi calculada pela seguinte equação³:

$$F_{md} = F' n \quad (7)$$

onde, n é o índice de refração (1,656 no caso do exemplo), F' é um parâmetro tabelado³ de nível de energia, calculado para íons lantanídeos em solução aquosa e vale $0,20 \cdot 10^{-8}$.

A tabela 05 mostra as transições via dipolo-magnético do Nd^{3+} e os respectivos parâmetros F' .

Transição ($^4I_{9/2} \rightarrow \dots$)	$E_{calc.} (cm^{-1})$	$P' \cdot 10^8$
$^4I_{11/2}$	2 007	14,11
$^2H_{9/2}$	12 738	1,12
$^4F_{9/2}$	14 854	0,20
$^2G_{7/2}$	17 333	0,02
$^2I_{11/2}$	28 624	0,05

Tabela 05 - Energia e parâmetros calculados para transições por dipolo-magnético em Nd^{3+} .

Dessa maneira, para o cálculo das demais transições teremos somente a contribuição do mecanismo de dipolo-elétrico:

A seguir é apresentado o cálculo do fator da força de oscilador calculado para o caso do Nd^{3+} no vidro CASM e a respectiva análise dimensional do mesmo.

$$F_{calc.} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle \right|^2 \quad (8)$$

$$\frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} = 5,4609 \quad (9)$$

$$F_{calc.} = 5,4609 \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle \right|^2 \quad (10)$$

ANÁLISE DIMENSIONAL

A força de oscilador calculada é uma grandeza adimensional, assim como a força de oscilador experimental.

A partir da análise dimensional conclui-se que Ω_{λ} tem unidade de área (cm^2). Na literatura também se encontra Ω_{λ} em pm^2 (picometro quadrado).

A partir dos dados obtidos até aqui, obtêm-se uma matriz que será diagonalizada por um programa de computador (veja a rotina no Anexo C). O programa utiliza o Método dos Mínimos Quadrados para resolver a matriz (veja também no Anexo C). Os resultados serão os parâmetros de intensidade Ω_{λ} . A seguir é apresentada a matriz obtida do exemplo do Nd^{3+} no vidro CASM.

MATRIZ

Transição	F _{exp.}	F _{calc.}	Parâmetros de Judd-Ofelt
01)	1,07 , 10 ⁻⁶	= 1,85 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0000 + Ω ₄ 0,2293 +Ω ₆ 0,0548]
02)	0,98 , 10 ⁻⁶	= 2,02 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0102 + Ω ₄ 0,2451 +Ω ₆ 0,5126]
03)	3,50 , 10 ⁻⁶	= 2,21 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0020 + Ω ₄ 0,0845 +Ω ₆ 0,8491]
04)	,20 , 10 ⁻⁶	= 2,39 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0009 + Ω ₄ 0,0092 +Ω ₆ 0,0417] *
05)	17,47 , 10 ⁻⁶	= 2,78 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,9736 + Ω ₄ 0,5941 +Ω ₆ 0,0673]
06)	2,31 , 10 ⁻⁶	= 3,08 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0550 + Ω ₄ 0,1571 +Ω ₆ 0,0553]
07)	1,39 , 10 ⁻⁶	= 3,18 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0114 + Ω ₄ 0,0611 +Ω ₆ 0,0718]
08)	0,77 , 10 ⁻⁶	= 3,45 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0010 + Ω ₄ 0,0441 +Ω ₆ 0,0364]
09)	0,36 , 10 ⁻⁶	= 3,79 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0000 + Ω ₄ 0,0367 +Ω ₆ 0,0000]
10)	4,93 , 10 ⁻⁶	= 4,54 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0000 + Ω ₄ 0,0567 +Ω ₆ 0,0275]
11)	3 ,78 , 10 ⁻⁶	= 4,64 , 10 ¹⁵	[Ω ₂ 0,0000 + Ω ₄ 0,0036 +Ω ₆ 0,0080]

* - descontada a contribuição por dipolo-magnético.

No caso do exemplo temos uma com três incógnitas (Ω₂, Ω₄ e Ω₆), mas matrizes com até seis incógnitas também foram resolvidas, como no caso do íon Pr³⁺. Os valores encontrados para o exemplo acima foram: Ω₂ = 3,31 . 10⁻²⁰ cm², Ω₄ = 4,91 . 10⁻²⁰ cm² e Ω₆ = 1,44 . 10⁻²⁰ cm².

Para os cálculos dos parâmetros espectroscópicos como probabilidade de transição, tempo de vida radiativo, razão de ramificação, eficiência quântica e seção eficaz de emissão, são necessários o índice de refração da amostra, o valor do tempo de vida experimental para a(s) transição(ões) de interesse e o espectro de emissão que contenha essa(s) mesma(s) transição(ões) (vide figura 02).

A probabilidade de transição é dada pela expressão:

$$A = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J + 1)hc^3} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ') + \chi_{DM} S_{DM}(aJ; bJ')]$$

(11)

onde, J é o número quântico do estado emissor (no caso do exemplo é o nível ${}^4F_{3/2}$ e $J=3/2$), E é a energia da transição (em cm^{-1}), h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$), c é a velocidade da luz, Ω_λ são os parâmetros de intensidade e U^J são os elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas (tabela 06)².

Transição (${}^4F_{3/2} \rightarrow \dots$)	λ (cm^{-1})	U^2	U^4	U^6
${}^4I_{15/2}$	5657	0.0000	0.0001	0.0452
${}^4I_{13/2}$	7575	0.0001	0.0136	0.4557
${}^4I_{11/2}$	9345	0.0194	0.1073	1.1652
${}^4I_{9/2}$	11300	0.0000	0.2293	0.0548

Tabela 06- Energia das transições e elementos de matriz para cálculo de A , para Nd^{3+} em vidro CASM.

Figura 02 – espectro de emissão no infravermelho da amostra de vidro CASM com 2% de Nd^{3+} . Laser de bombeio 514nm (300K).

Após a substituição de algumas constantes, a equação (11) transforma-se em:

$$A = 7,49 \cdot 10^{10} \lambda^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle \right|^2 \quad (12)$$

ANÁLISE DIMENSIONAL

A probabilidade de transição será dada em s^{-1} .

O próximo parâmetro espectroscópico a ser calculado é o tempo de vida radiativo de um dado nível emissor. No caso do exemplo o nível é o $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . Para o cálculo é necessário obter a probabilidade de transição do nível de interesse para todos os níveis abaixo dele, inclusive o fundamental.

A expressão do tempo de vida radiativo é dada por:

$$\tau_{rad.}^{calc.} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(aJ; bJ')} \quad (13)$$

onde, $\sum_{S,L,J} A[aJ; bJ']$ é a somatória das probabilidades de transição de todos os níveis abaixo do nível emissor, inclusive este.

Lembrando que:

$$\tau_{tt}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{n-rad}^{-1} \quad (14)$$

onde, τ_{tt} é o tempo de vida experimental, τ_{rad} é o tempo de vida radiativo obtido pela equação (13), onde ocorre somente transições via processos radiativos e, τ_{n-rad} é o tempo de vida devido às contribuições de processos não-radiativos. Da análise das equações (13) e (14) obtém-se que a unidade do tempo de vida será s.

Obtidos os valores dos tempos de vida experimental e calculado, pode-se calcular a eficiência quântica da transição a qual se referem esses tempos.

A eficiência quântica será dada por:

$$\tau_{calc.} = \frac{\tau_{TT}}{\tau_{rad.}^{calc.}} \quad (15)$$

onde, τ_{TT} é o tempo de vida experimental da fluorescência e $\tau_{rad.}^{calc.}$ é o tempo de vida radiativo calculado pela equação (13).

ANÁLISE DIMENSIONAL:

Geralmente η é expressa em % .

A razão de ramificação ou *branching ratio* é outro parâmetro que pode ser obtido a partir dos valores da probabilidade de transição. Na realidade a razão de ramificação é uma probabilidade de transição relativa, e é mais considerada na literatura do que o próprio valor de A .

A razão de ramificação é dada por:

$$\beta(bJ'; \overline{aJ}) = \frac{A(bJ'; \overline{aJ})}{\sum_J A(bJ'; aJ)} \quad (16)$$

onde, $A(bJ'; \overline{aJ})$ é a probabilidade de transição do nível $J' \rightarrow J$ e $\sum_J A(bJ'; aJ)$ é a probabilidade total de transição, ou seja, é a soma de todas as probabilidades para os níveis abaixo do nível J .

ANÁLISE DIMENSIONAL:

A razão de ramificação ou *branching ratio* é adimensional.

Utilizando os valores obtidos das probabilidades de transição, e o espectro da figura 02 (convertendo o eixo X em cm), pode-se calcular a seção eficaz de emissão de uma determinada transição. No caso da figura 02, o interesse é na transição em 1076nm. Como citado no Capítulo 3, a seção eficaz de emissão é um parâmetro fundamental na obtenção de uma matriz dopada, para ser empregada como meio ativo para um laser de estado sólido. Quanto maior a seção eficaz de emissão melhor para a eficiência do laser.

A seção eficaz de emissão é dada por:

$$\sigma(J; J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe.}} A[(bJ'; aJ)] \quad (17)$$

onde, λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão (em cm), $\Delta\lambda_{efe.}$ é a razão entre a área do pico e sua intensidade. Note que a razão $\frac{\text{área da banda}}{\text{int ensidade}}$ não se altera com a escala do eixo Y. Sendo assim, não importa em qual unidade estará expressa os valores do eixo Y da figura 02.

ANÁLISE DIMENSIONAL:

A seção de choque de emissão é dada em cm^2 . Portanto, λ e $\Delta\lambda_{ef}$ devem ser obtidos em cm. Por essa razão é que deve-se transformar o eixo X do espectro de emissão de nm para cm.

Existem outras maneiras de se fazer os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, nos quais as unidades são diferentes e que se utilizam de outros programas (*e.g.*, *Matchcad*). Porém todos eles resolvem a matriz através do método dos mínimos quadrados, não importando quais unidades foram usadas.

Referências Bibliográficas

¹ **BULOCK, S.R.; REDDY, B.R.; POPE, C.L.; NASSH-STEVENSON, S.K., J.**

Non-Cryst. Sol., 212, p. 85-88, 1997.

² **CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H. and CROSSWHITE, H.M.** - Energy

Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent

Lanthanides in LaF_3 . - *Argonne National Laboratory*, 1979.

³ **CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R. e RAJNAK, K.** - *J. Chem. Phys.*, 49(10),

p. 4424, 1968.

Anexo C

Método dos Mínimos

Quadrados

&

Rotina do Programa Usado

nos Cálculos dos Parâmetros

de Judd-Ofelt

O Método dos Mínimos Quadrados reduz um sistema de n equações com z incógnitas ($n > z$) para um sistema de n equações e n incógnitas.

Para visualizar como ele é aplicado à matriz do anexo B, deve-se considerar as equações (1) e (6) daquele anexo, que serão escritas na forma das equações (1) e (2):

$$P = \frac{\sum \Omega_\lambda \sigma (f^N \Psi_j | U^\lambda | f^{N'} \Psi_j)^2}{2J + 1} \quad (1)$$

$$P = \frac{\bar{\sigma}}{2J + 1} (\Omega_2 U_2^2 + \Omega_4 U_4^2 + \Omega_6 U_6^2) \quad (2)$$

onde, P é a força de oscilador experimental e o lado direito da igualdade representa a força de oscilador calculada. As equações (1) e (2) podem ser vistas como a expressão de cada uma das linhas da matriz do Anexo B. Para facilitar a demonstração do formalismo matemático do método dos mínimos quadrados, serão renomeadas as constantes das equações (1) e (2), como mostrado na equação (3):

$$\underbrace{P}_{\mathbf{ri}} = \underbrace{\Omega_2}_{\mathbf{x}} \underbrace{\left(\frac{\sigma}{2J+1}\right)U_2^2}_{\mathbf{ai}} + \underbrace{\Omega_4}_{\mathbf{y}} \underbrace{\left(\frac{\sigma}{2J+1}\right)U_4^2}_{\mathbf{bi}} + \underbrace{\Omega_6}_{\mathbf{z}} \underbrace{\left(\frac{\sigma}{2J+1}\right)U_6^2}_{\mathbf{ci}} \quad (3)$$

O formalismo matemático é descrito nas equações 4, 5 e 6:

$$x \sum ai^2 + y \sum aibi + z \sum aici = \sum airi \quad (4)$$

$$x \sum aibi + y \sum bi^2 + z \sum bici = \sum biri \quad (5)$$

$$x \sum aici + y \sum bici + z \sum ci^2 = \sum ciri \quad (6)$$

O programa para diagonalização da matriz, tanto para o caso do Nd^{3+} com três parâmetros como para o caso do Pr^{3+} com seis parâmetros, usou o formalismo acima descrito para a elaboração da rotina.

É necessária uma avaliação para verificar quanto os valores obtidos dos Ω_λ são precisos e exatos. Isto é feito pela substituição dos valores dos Ω_λ no lado direito do sinal de igualdade nas equações da matriz. A diferença entre o resultado experimental e o calculado das forças de oscilador é dado pela equação (7):

$$rms\ error = \sqrt{\frac{\sum (f_{exp} - f_{calc})^2}{\sum (f_{calc})^2}} \quad (7)$$

onde, f_{exp} é a força de oscilador experimental para uma dada transição, f_{calc} é a força de oscilador calculada para a mesma transição e *rms* é o acrônimo de *root mean square*.

Como Usar o Programa

O programa para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt apresentado aqui, permite ao usuário desde realizar um cálculo pela primeira vez, assim como gravar os resultados e os dados inseridos para uma posterior verificação ou modificação nas equações. As telas do programa foram desenvolvidas para que a interação com o usuário seja a mais intuitiva possível. Mesmo assim, a seguir serão apresentados os comandos para que um cálculo seja realizado pela primeira vez.

A tela de abertura (1) possui três ações, a partir da digitação do número correspondente a cada uma delas:

Se o usuário escolher a opção 1) da Tela 1, será criada uma nova tela, a Tela 2:

Tela 2

número de equações a serem processadas (n° igual ao número de transições que o usuário determinou a área no espectro de absorção)

o número de parâmetros, ou seja, quais Ω_λ serão considerados nos cálculos. No exemplo trata-se do Pr^{+3} , e foram considerados os Ω_λ com $\lambda = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6)

O valor de $2J+1$. O J é o n° quântico do estado fundamental (no exemplo $J = 4$)

Uma confirmação dos dados será pedida, sendo necessário digitar S e $[enter]$ para sim e N $[enter]$ para corrigir algum erro.

Número de Equações $\rightarrow 6$

$2J + 1 \rightarrow 9$

Número de Parâmetros $\rightarrow 6$

Confirma os dados informados ? [S/N] s

Após os dados serem confirmados, uma nova tela será criada, a Tela 3:

Tela 3

	P	S	t	t	t	t	t	t
*1)	?	0	0	0	0	0	0	0
*2)	0	0	0	0	0	0	0	0
*3)	0	0	0	0	0	0	0	0
*4)	0	0	0	0	0	0	0	0
*5)	0	0	0	0	0	0	0	0
*6)	0	0	0	0	0	0	0	0
<p>$S \rightarrow$ fator da força de oscilador calculada (vide Anexo A). Não é necessário digitar a potência (10^{-15}), pois o programa faz isso.</p> <p>$P \rightarrow$ força de oscilador experimental. Não é necessário digitar a potência (10^{-6}), pois o programa faz isso.</p>								
	-6 .10	15 .10						
	1	2	3	4	5	6	7	8

Informe o valor de $P(1)$

Termos $\rightarrow$ são os elementos de matriz tabelados para as correspondentes transições e Ω_λ (vide tabela no Anexo A, para o exemplo do Nd^{+3})

Ao final da entrada de dados, será criada uma nova tela (4), com as opções para salvar, processar, alterar os dados, etc.

Sistema de Calculo de Judd Ofelt

versão 1.01

Tela 4

	P	S	t	t	t	t	t	t
*1)	6.169411	.7365052	0	.508	0	.4369	.001	.2603
*2)	16.59174	1.021901	.0043	.002	.0077	.4015	0	1.1904
*3)	.6857931	1.515736	0	.0019	0	.0044	0	.0119
*4)	3.792222	2.593281	0	.002	0	.0165	.0133	.0493
*5)	3.944606	3.183045	0	0	0	.1713	0	0
*6)	10.38279	3.27287	0	0	0	.1721	.0919	0
*7)	24.04775	3.452521	0	.0081	.0066	.0009	.062	.1576
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">-6 .10</div> <div style="text-align: center;">15 .10</div> </div>								
	1	2	3	4	5	6	7	8

1) Alterar equação 2) Incluir equação 3) Excluir equação

4) Marcar/Desmarcar equações a serem analisadas

5) Salvar dados 6) PROCESSAR EQUACOES 0) Encerrar execução do sistema

A Tela 4 é a principal do programa. A seguir são mostradas as funções contidas nela. [a Tela 4 - 1) mostrará a tela que surgirá se o usuário escolher a opção 1) na Tela 4, e assim sucessivamente com as demais opções, com exceção da 3), que para o autor não há necessidade de explicá-la].

Modificando uma ou mais equações

Sistema de Calculo de Judd Ofelt versão 1.01

Tela 4 - 1)

	P	S	t	t	t	t	t	t
*1)	6.169411	.7365052	0	.500	0	.4369	.001	.2603
*2)	16.59174	1.021901	.0043	.002	.0077	.4015	0	1.1904
*3)	.6857931	1.515736	0	.0019	0	.0044	0	.0119
*4)	3.792222	2.593281	0	.002	0	.0165	.0133	.0493
*5)	3.944606	3.183045	0	0	0	.1713	0	0
*6)	10.38279	3.27287	0	0	0	.1721	.0919	0
*7)	24.04775	3.452521	0	.0001	.0066	.0009	.062	.1576
	-6 .10	15 .10	Colunas					
	1	2	3	4	5	6	7	8

Número da Equação? 1
 Número da Coluna ? 3

Quando da inserção de uma nova equação, os valores respectivos de P , S e dos *termos* devem ser digitados nos campos e a equação marcada [vide Tela 4 - 4)].

Inserindo uma nova equação

Tela 4 - 2)

	P	S	t	t	t	t	t	t
*1)	6.169411	.7365052	0	.500	0	.4369	.001	.2603
*2)	16.59174	1.021901	.0043	.002	.0077	.4015	0	1.1904
*3)	.6857931	1.515736	0	.0019	0	.0044	0	.0119
*4)	3.792222	2.593281	0	.002	0	.0165	.0133	.0493
*5)	3.944606	3.183045	0	0	0	.1713	0	0
*6)	10.38279	3.27287	0	0	0	.1721	.0919	0
*7)	24.04775	3.452521	0	.0001	.0066	.0009	.062	.1576
8)	? █	0	0	0	0	0	0	0
	-6 .10	15 .10						
	1	2	3	4	5	6	7	8

Informe o valor de P (8)

Na Tela 5, a opção [I] imprime uma tabela com os valores das forças de oscilador experimentais e calculadas. A tabela também contém os valores dos Ω_λ e dos elementos de matriz para cada equação que participou dos cálculos.

Para alterar algum parâmetro das equações ou salvar os resultados em um arquivo, use a opção 1) da Tela 5. Aparecerá novamente a Tela 4. Nesta última tela, para salvar o arquivo escolha a opção 5) e digite o nome do arquivo (com até oito caracteres) sem a necessidade de colocar uma extensão. Se o usuário desejar modificar alguma equação, veja como na Tela 4 - 1).

Se a partir da Tela 5 o usuário desejar iniciar um novo cálculo, use a opção 2) que o levará até a Tela 2.

O *S.Q.Erros* é calculado pela equação:

$$S.Q.Erros = \sqrt{\sum (f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}})^2} \quad (8)$$

A seguir está descrita a rotina elaborada para a solução do conjunto das equações (4), (5) e (6). O programa foi elaborado no *Microsoft Quick Basic* e pode ser executado em qualquer computador tipo PC, tanto no modo DOS como no Prompt do Windows versões 3.x/95/98.

Programa para cálculo dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt

```
VERSAOS$ = "1.1"
```

```
PRETO = 0  
AZUL = 1  
VERDE = 2  
AZULC = 3  
VERMELHO = 4  
VIOLETA = 5  
MARROM = 6  
CINZA = 7  
CINZAE = 8  
AZULB = 9  
VERDEB = 10  
AZULBC = 11  
GOIABA = 12  
ROXO = 13  
AREIA = 14  
CINZAB = 15
```

```
DIM N AS INTEGER  
DIM N2 AS INTEGER
```

```

DIM PROCEQ$(N)
DIM X(N, PA), SS(N)
DIM B(PA), Y(N), Q(PA)
DIM H(PA, PA), HI(PA, PA)
DIM XRESULTA(N)

```

```

DIM NPROCEQ$(N)
DIM NX(N, PA)
DIM NSS(N)
DIM NY(N)

```

```

DIM X2(N, PA), SS2(N), Y2(N)

```

```

MENU:
SCREEN 12
10 CLS

```

```

REDIM PROCEQ$(N)
REDIM X(N, PA), SS(N)
REDIM B(PA), Y(N), Q(PA)
REDIM H(PA, PA), HI(PA, PA)

```

```

REDIM X2(N, PA), SS2(N), Y2(N)

```

```

GOSUB NOVOCABECALHO
PRINT "          Sistema de Calculo de Judd Ofelt          versao " + VERSAOS$
GOSUB NOVOQUADRO
GOSUB NOVOTEXTO
PRINT "1) Informar novos valores          "
PRINT "2) Ler arquivo anteriormente gravado      "
PRINT "0) Encerrar execucao do sistema          "
LOCATE 12, 1
DO
  ESCOLHAS$ = INPUT$(1)
  LOOP WHILE (ESCOLHAS$ <> "0" AND ESCOLHAS$ <> "1" AND ESCOLHAS$ <> "2")
  GOSUB NOVOTEXTO

  SELECT CASE VAL(ESCOLHAS$)
    CASE 1
      GOTO NOVO
    CASE 2
      GOTO LERARQ
    CASE 0
      END
  END SELECT

```

```

LERARQ:
GOSUB NOVOTEXTO
INPUT "Nome do Arquivo ->", NARQ$
IF NARQ$ = "" THEN GOTO MENU
EXISTE$ = "S"
'ON ERROR GOTO ARQNAOEXISTE
OPEN NARQ$ FOR INPUT AS #1
'ON ERROR GOTO ERRONORMAL
IF EXISTE$ = "N" THEN
    CLOSE #1
    PRINT "Arquivo inexistente"
    PRINT "pressione [ENTER] para continuar"
    BEEP
    GOSUB enter
    GOTO LERARQ
END IF
,

PRINT "AGUARDE"
INPUT #1, N2, CT, PA
,

REDIM PROCEQ$(N2)
REDIM X(N2, PA), SS(N2)
REDIM B(PA), Y(N2), Q(PA)
REDIM H(PA, PA), HI(PA, PA)
,

REDIM X2(N2, PA), SS2(N2), Y2(N2)
,

FOR LL = 1 TO N2
    INPUT #1, Y2(LL), SS2(LL), PROCESS$
    IF PROCESS$ = "S" THEN
        PROCEQ$(LL) = "*"
    ELSE
        PROCEQ$(LL) = " "
    END IF
    SS(LL) = SS2(LL) * (10 ^ 15)
    Y(LL) = Y2(LL) * (10 ^ -6)
NEXT LL
,

FOR LL = 1 TO N2
    FOR CC = 1 TO PA
        INPUT #1, X2(LL, CC)
        X(LL, CC) = X2(LL, CC) * SS(LL) / CT
    NEXT CC
NEXT LL
CLOSE #1
GOTO MENUESCOLHA

```

```

NOVO:
QUALEQ = 5000
QUALCOL = 5000
GOSUB NOVOTEXTO
190 INPUT " Número de Equações ->", N2
IF N2 <= 0 THEN GOTO MENU
N = N2
220 INPUT "          2J + 1 ->", CT
232 INPUT "Número de Parâmetros ->", PA
IF PA <= 0 THEN GOTO MENU

250 IF N2 >= PA THEN 310
    GOSUB NOVOTEXTO
    PRINT "NUMERO DE EQUACOES MENOR QUE"
    PRINT "O NUMERO DE PARAMETROS"
    GOSUB enter
    GOTO MENU

310
HT:
GOSUB NOVOTEXTO
PRINT " Numero de Equacoes ->"; N2;
PRINT "          2J + 1 ->"; CT
PRINT "Numero de Parametros ->"; PA
INPUT "Confirma os dados informados ? [S/N] ", CONT$
IF CONT$ = "S" OR CONT$ = "s" OR CONT$ = "Y" OR CONT$ = "y" GOTO 320
IF CONT$ = "N" OR CONT$ = "n" GOTO NOVO
BEEP
GOTO HT

320 REDIM PROCEQ$(N2)
321 REDIM X(N2, PA), SS(N2)
330 REDIM B(PA), Y(N2), Q(PA)
340 REDIM H(PA, PA), HI(PA, PA)
,

341 REDIM X2(N2, PA), SS2(N2), Y2(N2)
,

FOR DFX = 1 TO N2
    PROCEQ$(DFX) = " "
NEXT DFX
,

*****
FOR LL = 1 TO N2
    Y2(LL) = 0
    SS2(LL) = 0
    PROCEQ$(LL) = "*"
    SS(LL) = SS2(LL) * 1000000000000000#

```

```

    Y(LL) = Y2(LL) * .000001
NEXT LL
,
FOR LL = 1 TO N2
    FOR CC = 1 TO PA
        X2(LL, CC) = 0
        X(LL, CC) = X2(LL, CC) * SS(LL) / CT
    NEXT CC
NEXT LL
*****
,
GOSUB ALTERA
GOSUB MENUESCOLHA
,
EXCLUIREQUACAO:
GOSUB NOVOTEXTO
INPUT "Numero da equacao a ser excluida ->", EQAPAGAR
IF EQAPAGAR <= N2 AND EQAPAGAR > 0 THEN
    REDIM NPROCEQ$(N2 - 1)
    REDIM NY(N2 - 1)
    REDIM NSS(N2 - 1)
    REDIM NX(N2 - 1, PA)
    NIND = 1
    FOR ER = 1 TO N2
        IF ER <> EQAPAGAR THEN
            NPROCEQ$(NIND) = PROCEQ$(ER)
            NY(NIND) = Y2(ER)
            NSS(NIND) = SS2(ER)
            FOR YY = 1 TO PA
                NX(NIND, YY) = X2(ER, YY)
            NEXT YY
            NIND = NIND + 1
        END IF
    NEXT ER
,
    N2 = N2 - 1
,
    REDIM PROCEQ$(N2)
    REDIM Y2(N2)
    REDIM SS2(N2)
    REDIM X2(N2, PA)
,
    FOR ER = 1 TO N2
        PROCEQ$(ER) = NPROCEQ$(ER)
        Y2(ER) = NY(ER)
        SS2(ER) = NSS(ER)
        FOR YY = 1 TO PA

```

```

        X2(ER, YY) = NX(ER, YY)
    NEXT YY
NEXT ER
GOSUB ATUAVETORES
END IF
GOTO MENUESCOLHA

INCLUIREQUACAO:
REDIM NPROCEQ$(N2)
REDIM NY(N2)
REDIM NSS(N2)
REDIM NX(N2, PA)
FOR ER = 1 TO N2
    'BEEP
    NPROCEQ$(ER) = PROCEQ$(ER)
    NY(ER) = Y2(ER)
    NSS(ER) = SS2(ER)
    FOR YY = 1 TO PA
        NX(ER, YY) = X2(ER, YY)
    NEXT YY
NEXT ER
,
N2 = N2 + 1
,
REDIM PROCEQ$(N2)
REDIM Y2(N2)
REDIM SS2(N2)
REDIM X2(N2, PA)
,
FOR ER = 1 TO N2 - 1
    PROCEQ$(ER) = NPROCEQ$(ER)
    Y2(ER) = NY(ER)
    SS2(ER) = NSS(ER)
    FOR YY = 1 TO PA
        X2(ER, YY) = NX(ER, YY)
    NEXT YY
NEXT ER
,
GOSUB ATUAVETORES
,
QUALCOL = 1
QUALEQ = N2
'PROCEQ$(N2) = " "
GOSUB ALTERA
,
QUALCOL = 2
QUALEQ = N2

```

```

'Y2(ER) = 0
GOSUB ALTERA
'
QUALCOL = 3
QUALEQ = N2
'SS2(ER) = 0
GOSUB ALTERA
'
FOR H = 1 TO PA
    QUALCOL = H + 3
    QUALEQ = N2
    'X2(N2, H) = 0
    GOSUB ALTERA
NEXT H
GOTO MENUESCOLHA
'
ATUAVETORES:
N = 0
FOR TY = 1 TO N2
    IF PROCEQ$(TY) = "*" THEN
        N = N + 1
    END IF
NEXT TY
'
REDIM X(N, PA), SS(N), Y(N)
IndNovo = 0
FOR TY = 1 TO N2
    IF PROCEQ$(TY) = "*" THEN
        IndNovo = IndNovo + 1
        Y(IndNovo) = Y2(TY) * (10 ^ -6)
        SS(IndNovo) = SS2(TY) * (10 ^ 15)
        FOR TU = 1 TO PA
            X(IndNovo, TU) = X2(TY, TU) * SS(IndNovo) / CT
        NEXT TU
    END IF
    'PRINT TY; IndiNovo; SS2(TY); ss(IndiNovo)
NEXT TY
'GOSUB enter
RETURN

ALTERA:
CLS
GOSUB DESENHATABELA
GOSUB NOVOTEXTO

'350 PRINT "ENTRE OS "; N; " VALORES DE P"
'360 PRINT "E DE SIGMA (S)"

```



```
'375 PRINT "VALORES DE P SERAO MULTIPLICADOS POR 10(-6)"
'376 PRINT "VALORES DE SIGMA SERAO MULTIPLICADOS POR 10(15)"
```

```
IF QUALCOL = 1 OR QUALCOL = 5000 THEN
380 FOR I = 1 TO N2
    IF I = QUALEQ OR QUALEQ = 5000 THEN
        GOSUB NOVOTEXTO
        PRINT "Informe o valor de P("; I; ")"
        LOCATE 6 + I, 8
        INPUT Y2(I)
        LOCATE 6 + I, 8
        PRINT "    "
        LOCATE 6 + I, 8
        PRINT Y2(I)
        'Y(I) = Y2(I) * .000001
    END IF
NEXT I
END IF
```

```
IF QUALCOL = 2 OR QUALCOL = 5000 THEN
    FOR I = 1 TO N2
        IF I = QUALEQ OR QUALEQ = 5000 THEN
            GOSUB NOVOTEXTO
            PRINT "Informe o valor de S("; I; ")"
            LOCATE 6 + I, 17
            INPUT SS2(I)
            LOCATE 6 + I, 17
            PRINT "    "
            LOCATE 6 + I, 17
            PRINT SS2(I)
            'SS(I) = SS2(I) * 10000000000000000#
        END IF
    NEXT I
END IF
```

```
FOR I = 1 TO N2
    FOR UY = 1 TO PA
        IF I = QUALEQ OR QUALEQ = 5000 THEN
            IF UY + 2 = QUALCOL OR QUALCOL = 5000 THEN
                GOSUB NOVOTEXTO
                PRINT "Informe o valor do termo ("; UY; ") da equacao ("; I; ")"
                LOCATE 6 + I, 26 + (9 * (UY - 1))
                INPUT X2(I, UY)
                LOCATE 6 + I, 26 + (9 * (UY - 1))
                PRINT "    "
                LOCATE 6 + I, 26 + (9 * (UY - 1))
                PRINT X2(I, UY)
            END IF
        END IF
    NEXT UY
NEXT I
```

```

        'X(I, UY) = X2(I, UY) * SS(I) / CT
    END IF
END IF
NEXT UY
NEXT I
RETURN

```

MENUESCOLHA:

```

GOSUB ATUAVETORES
GOSUB DESENHATABELA
GOSUB NOVOTEXTO
PRINT "1) Alterar equacao  2) Incluir equacao  3) Excluir equacao"
PRINT "4) Marcar/Desmarcar equacoes a serem analisadas      9) Menu de Abertura"
PRINT "5) Salvar dados  6) PROCESSAR EQUACOES  0) Encerrar execucao do
sistema"
LOCATE 12, 1
DO
    ESCOLHAS$ = INPUT$(1)
    LOOP WHILE (ESCOLHAS$ <> "1" AND ESCOLHAS$ <> "2" AND ESCOLHAS$ <> "3"
AND ESCOLHAS$ <> "4" AND ESCOLHAS$ <> "5" AND ESCOLHAS$ <> "6" AND
ESCOLHAS$ <> "0" AND ESCOLHAS$ <> "9")
GOSUB NOVOTEXTO

```

```

SELECT CASE VAL(ESCOLHAS$)
    CASE 0
        END
    CASE 1
        GOTO ALTERADADOS
    CASE 2
        GOTO INCLUIREQUACAO
    CASE 3
        GOTO EXCLUIREQUACAO
    CASE 4
        GOTO MENUMARCADESMARCA
    CASE 5
        GOSUB GRAVAR
        GOTO MENUESCOLHA
    CASE 6
        GOTO PROCESSAR
    CASE 9
        GOTO MENU
END SELECT

```

ALTERADADOS:

```

    INPUT "Numero da Equacao?", QUALEQ

```

```

INPUT "Numero da Coluna ?", QUALCOL
GOSUB ALTERA
GOTO MENUESCOLHA

```

```

MENUMARCADESMARCA:

```

```

GOSUB NOVOTEXTO

```

```

PRINT "1) Marcar todas      2) Desmarcar todas      "

```

```

PRINT "3) Inverter marcacao de equacao escolhida    4) PROCESSAR EQUACOES "

```

```

PRINT "5) Alterar parametros/equacoes      0) Encerrar execucao do sistema"

```

```

DO

```

```

    ELHAS$ = INPUT$(1)

```

```

    LOOP WHILE (ELHAS$ <> "1" AND ELHAS$ <> "2" AND ELHAS$ <> "3" AND ELHAS$
    <> "4" AND ELHAS$ <> "5" AND ELHAS$ <> "0")

```

```

    SELECT CASE VAL(ELHAS$)

```

```

        CASE 1

```

```

            FOR GTU = 1 TO N2

```

```

                PROCEQ$(GTU) = "*"

```

```

            NEXT GTU

```

```

            GOSUB DESENHATABELA

```

```

            GOTO MENUMARCADESMARCA

```

```

        CASE 2

```

```

            FOR GTU = 1 TO N2

```

```

                PROCEQ$(GTU) = " "

```

```

            NEXT GTU

```

```

            GOSUB DESENHATABELA

```

```

            GOTO MENUMARCADESMARCA

```

```

        CASE 3

```

```

            GOSUB NOVOTEXTO

```

```

            INPUT "Numero da equacao? ", XDEQ

```

```

            IF XDEQ >= 1 AND XDEQ <= N2 THEN

```

```

                IF PROCEQ$(XDEQ) = "*" THEN

```

```

                    PROCEQ$(XDEQ) = " "

```

```

                ELSE

```

```

                    PROCEQ$(XDEQ) = "*"

```

```

                END IF

```

```

                GOSUB DESENHATABELA

```

```

            END IF

```

```

            GOTO MENUMARCADESMARCA

```

```

        CASE 4

```

```

            GOTO PROCESSAR

```

```

        CASE 5

```

```

            GOTO MENUESCOLHA

```

```

        CASE 0

```

```

            END

```

```

    END SELECT

```

FT:

GOSUB NOVOTEXTO

INPUT "Gravar Dados ? [S/N] ", CORR\$

IF CORR\$ = "S" OR CORR\$ = "s" OR CORR\$ = "Y" OR CORR\$ = "y" GOTO

GRAVAR

IF CORR\$ = "N" OR CORR\$ = "n" GOTO PROCESSAR

BEEP

GOTO FT

GRAVAR:

GOSUB NOVOTEXTO

INPUT "Nome do Arquivo ->", XNARQ\$

IF XNARQ\$ = "" THEN RETURN

EXISTE\$ = "S"

'ON ERROR GOTO ARQNAOEXISTE

OPEN XNARQ\$ FOR INPUT AS #2

'ON ERROR GOTO ERRONORMAL

CLOSE #2

SOBREGRA\$ = "S"

IF EXISTE\$ = "S" THEN

HGF:

BEEP

PRINT "Arquivo j existe"

PRINT "Deseja SOBREGRAVAR";

INPUT SOBREGRA\$

IF SOBREGRA\$ = "y" OR SOBREGRA\$ = "Y" THEN SOBREGRA\$ = "S"

IF SOBREGRA\$ = "s" THEN SOBREGRA\$ = "S"

IF SOBREGRA\$ = "n" THEN SOBREGRA\$ = "N"

IF SOBREGRA\$ = "N" THEN

GOTO GRAVAR

END IF

IF SOBREGRA\$ <> "S" AND SOBREGRA\$ <> "N" THEN

GOSUB NOVOTEXTO

GOTO HGF

END IF

END IF

PRINT "AGUARDE"

OPEN XNARQ\$ FOR OUTPUT AS #1

PRINT #1, N2, CT, PA

FOR TY = 1 TO N2

IF PROCEQ\$(TY) = "*" THEN

PROCESS\$ = "S"

ELSE

PROCESS\$ = "N"

END IF

PRINT #1, Y2(TY), SS2(TY), PROCESS\$

NEXT TY

```

FOR TY = 1 TO N2
  FOR RR = 1 TO PA
    PRINT #1, X2(TY, RR)
  NEXT RR
NEXT TY
CLOSE #1
RETURN

```

PROCESSAR:

GOSUB ATUAVETORES

620 FOR I = 1 TO PA

630 FOR J = 1 TO PA

640 H(I, J) = 0

650 FOR K = 1 TO N

660 H(I, J) = H(I, J) + X(K, I) * X(K, J)

670 NEXT K

680 NEXT J

690 NEXT I

700 GOSUB 960 *****

710 FOR I = 1 TO PA

720 Q(I) = 0

730 FOR J = 1 TO N

740 Q(I) = Q(I) + X(J, I) * Y(J)

750 NEXT J

760 NEXT I

770 FOR I = 1 TO PA

780 B(I) = 0

790 FOR J = 1 TO PA

800 B(I) = B(I) + HI(I, J) * Q(J)

810 NEXT J

820 NEXT I

GOSUB NOVOQUADRO

GOSUB NOVOTEXTO

LINE (0, 50)-(110, 145 + (17 * PA)), PRETO, BF

LINE (0, 50)-(110, 145 + (17 * PA)), AZULBC, B

LOCATE 5, 5

840 PRINT "SOLU□□O"

855 FOR MM = 1 TO PA

 LOCATE 6 + MM, 2

```

860  PRINT "O";
      PRINT USING "#"; MM * 2;
      PRINT "=";
      PRINT USING "###.#^"; B(MM)
865 NEXT MM

```

```

'870 PRINT " 2"
'880 PRINT
'890 PRINT "t = "; B(2)
'900 PRINT " 4"
'910 PRINT
'920 PRINT "t = "; B(3)
'930 PRINT " 6"
'940 PRINT

```

```

950 GOTO 1400

```

```

*****

```

```

960      REM SUBROTINA PARA INVERTER H-INVERSA HI
970  FOR I = 1 TO PA
980      FOR J = 1 TO PA
990          HI(I, J) = 0
1000      NEXT J
1010      HI(I, I) = 1
1020  NEXT I

```

```

1030  FOR I = 1 TO PA
1040      FOR J = I TO PA
1050          IF H(J, I) <> 0 THEN 1090
1060      NEXT J
      GOSUB NOVOTEXTO
1070  PRINT "MATRIZ SINGULAR, TECLE ENTER PARA CONTINUAR"
1080  GOSUB enter
      GOSUB NOVOTEXTO
      GOTO MENUESCOLHA

```

```

1090      FOR K = 1 TO PA
1100          S = H(I, K)
1110          H(I, K) = H(J, K)
1120          H(J, K) = S
1130          S = HI(I, K)
1140          HI(I, K) = HI(J, K)
1150          HI(J, K) = S
1160      NEXT K

```

```

1170      T = 1 / H(I, I)

```

```

1180  FOR K = 1 TO PA

```

```

1190 H(I, K) = T * H(I, K)
1200 HI(I, K) = T * HI(I, K)
1210 NEXT K

1220 FOR L = 1 TO PA
1230   IF L = I THEN 1290
1240   T = -H(L, I)
1250   FOR K = 1 TO PA
1260     H(L, K) = H(L, K) + T * H(I, K)
1270     HI(L, K) = HI(L, K) + T * HI(I, K)
1280   NEXT K
1290 NEXT L

1300 NEXT I

1310 RETURN
      *****

1400          REM SQ ERROS
1405 SQ = 0: E = 0

1410      FOR I = 1 TO N

1415  FOR MN = 1 TO PA
1420  E0 = B(MN) * X(I, MN)
1425  E = E + E0
1427  NEXT MN
1428  E = Y(I) - E

1430      SQ = SQ + E * E
1435      E = 0
1440      NEXT I

1441 LISTEN$ = "T180 o2 P2 P8 L8 GGG L2 E-"
1442 FATE$ = "P24 P8 L8 FFF L2 D"
1443 'PLAY LISTEN$ + FATE$

LOCATE 6 + MM + 1, 2
1460 PRINT "S.Q.ERROS"
LOCATE 6 + MM + 2, 2
PRINT USING "###.#####"; SQR(SQ)

'plotando grafico

REDIM XRESULTA(N)

IND = 0

```

```

FOR JP = 1 TO N2
  IF PROCEQ$(JP) = "*" THEN
    IND = IND + 1
    V1 = SS(IND)
    '* (10 ^ 15)
    V2 = 0
    FOR GG = 1 TO PA
      V2 = V2 + (B(GG) * X2(JP, GG))
    NEXT GG
    V3 = (V1 * V2) / CT
    XRESULTA(IND) = V3
  END IF
NEXT JP

' determinando maior e menor Y

YMENOR = 99999999999#
YMAIOR = -99999999999#

FOR HY = 1 TO N
  IF Y(HY) > YMAIOR THEN YMAIOR = Y(HY)
  IF Y(HY) < YMENOR THEN YMENOR = Y(HY)
  '
  IF XRESULTA(HY) > YMAIOR THEN YMAIOR = XRESULTA(HY)
  IF XRESULTA(HY) < YMENOR THEN YMENOR = XRESULTA(HY)
NEXT HY

IF YMAIOR >= 0 THEN
  YMAIOR = YMAIOR * 1.05
ELSE
  YMAIOR = YMAIOR + ((YMAIOR * .05) * -1)
END IF
IF YMENOR <= 0 THEN
  YMENOR = YMENOR + (YMENOR * .05)
ELSE
  YMENOR = YMENOR - (YMENOR * .05)
END IF

IF YMAIOR = 0 THEN YMAIOR = 1
IF YMENOR = 0 THEN YMENOR = -1

DIV = 7
INCREVAL = (YMAIOR - YMENOR) / DIV
INCREPSE = (320 - 97) / DIV

FOR R = 8 TO 1 STEP -1
  RTR = 320 - (INCREPSE * (R - 1))

```



```

LINHA = 6 + ((R - 1) * 2)
LINE (133, RTR)-(204, RTR), AZULC
LINE (133, RTR)-(133, RTR - 16), AZULC
LOCATE LINHA, 18
SAS = YMAIOR - (INCREVAL * (R - 1))
PRINT USING "##.#####"; SAS
NEXT R

```

```

LOCATE 10, 16
PRINT "V"
LOCATE 11, 16
PRINT "A"
LOCATE 12, 16
PRINT "L"
LOCATE 13, 16
PRINT "O"
LOCATE 14, 16
PRINT "R"
LOCATE 15, 16
PRINT "E"
LOCATE 16, 16
PRINT "S"

```

```

XINCRCOL = (77 - 26) / (N - 1)
xINCRPSET = (620 - 205) / (N - 1)
LX = 1
FOR WOI = 1 TO N2
  IF PROCEQ$(WOI) = "*" THEN
    LINE (205 + (xINCRPSET * (LX - 1)), 320)-(205 + (xINCRPSET * (LX - 1)), 333),
    AZULC
    XCOL = 26 + (XINCRCOL * (LX - 1))
    IF XCOL >= 10 THEN XCOL = XCOL - 1
    LOCATE 22, XCOL
    PRINT WOI
    LX = LX + 1
  END IF
NEXT WOI

```

```

LOCATE 24, 45
PRINT "E Q U A □ □ O"

```

```

LINE (5, 257)-(120, 370), PRETO, BF
LINE (5, 257)-(120, 370), AZULC, B

```

```

LOCATE 16, 3
PRINT " SE□□O "
LOCATE 17, 3

```

PRINT " DE CHOQUE "

LINE (15, 238)-(104, 257), AZULC, B

LOCATE 16, 3

PRINT " SE□□O "

LOCATE 17, 3

PRINT " DE CHOQUE "

LINE (15, 290)-(110, 303), CINZA, BF

LINE (15, 290)-(110, 303), AZULC, B

LINE (15, 340)-(110, 352), CINZA, BF

LINE (15, 340)-(110, 352), AZULC, B

LINE (20, 295)-(105, 295), AREIA, B

LINE (20, 296)-(105, 296), AREIA, B

LINE (20, 346)-(105, 346), AZUL, B

LINE (20, 347)-(105, 347), AZUL, B

LOCATE 20, 3

PRINT "Experimental"

LOCATE 23, 3

PRINT " Calculada "

KLINHA = 3

KGRAF = 1

TAMLIN = N * .02

REGRAFIAR:

VIEW

WINDOW

LINE (205, 97)-(620, 320), CINZA, BF

LINE (205, 97)-(620, 320), AZULC, B

LINE (480, 365)-(590, 385), PRETO, BF

LINE (480, 365)-(590, 385), AZULC, B

IF KGRAF = 1 THEN

LINE (485, 370)-(495, 380), AREIA, BF

LINE (485, 370)-(495, 380), AZULC, B

ELSE

LINE (485, 370)-(495, 380), AZUL, BF

LINE (485, 370)-(495, 380), AZULC, B

END IF

```

VIEW (205, 97)-(620, 320), , 1
WINDOW (1, YMAIOR)-(N, YMENOR)

PX1ANT = 5000
PX2ANT = 5000
FOR HY = 1 TO N
    ,
    PSET (HY, Y(HY)), AREIA
    IF PX1ANT <> 5000 THEN LINE (PX1ANT, PY1ANT)-(HY, Y(HY)), AREIA
    PX1ANT = HY
    PY1ANT = Y(HY)
    ,
    PSET (HY, XRESULTA(HY)), AZUL
    IF PX2ANT <> 5000 THEN LINE (PX2ANT, PY2ANT)-(HY, XRESULTA(HY)),
AZUL
    PX2ANT = HY
    PY2ANT = XRESULTA(HY)
    ,
    IF KGRAF = 1 THEN
        IF HY = KLINHA THEN
            CIRCLE (HY, Y(HY)), TAMLIN, VERMELHO
            XVL = Y(HY)
        END IF
    ELSE
        IF HY = KLINHA THEN
            CIRCLE (HY, XRESULTA(HY)), TAMLIN, VERMELHO
            XVL = XRESULTA(HY)
        END IF
    END IF
    ,
NEXT HY

LOCATE 24, 64
PRINT "      "
LOCATE 24, 64
PRINT USING "##.###^~^~"; XVL

MENUGRAF:
LOCATE 26, 1
PRINT "1) Alterar parametros/equacoes atuais      ["; CHR$(27) + "/" + CHR$(26) + "]"
PRINT "Nivel"
PRINT "2) Outro calculo      [I]imprimir tabela      ["; CHR$(24) + "/" + CHR$(25) + "]"
PRINT "Acima/Abaixo"
PRINT "0) Encerrar execucao do sistema      [E/T] Experimental/Teorico"

MENUDOGRAF:

```

```

DO
  ESCOLHAS$ = INKEY$
  ESCOLHAS$ = UCASE$(ESCOLHAS$)
  IF ESCOLHAS$ = "" THEN GOTO MENU DO GRAF
LOOP WHILE (ESCOLHAS$ <> "1" AND ESCOLHAS$ <> "2" AND ESCOLHAS$ <> "0"
AND ESCOLHAS$ <> CHR$(0) + "K" AND ESCOLHAS$ <> CHR$(0) + "M" AND
ESCOLHAS$ <> CHR$(0) + "P" AND ESCOLHAS$ <> CHR$(0) + "H" AND ESCOLHAS$
<> "E" AND ESCOLHAS$ <> "T" AND ESCOLHAS$ <> "I")

IF ESCOLHAS$ = "I" THEN
GTR:
  LOCATE 26, 1
  PRINT "
  PRINT "
  PRINT "
  LOCATE 26, 1
  INPUT "Confirma emiss.,o de tabela na impressora ? [S/N]", IMPCONF$
  IF IMPCONF$ = "S" OR IMPCONF$ = "s" OR IMPCONF$ = "Y" OR IMPCONF$ =
"Y" THEN GOTO IMPRIMIR
  IF IMPCONF$ = "N" OR IMPCONF$ = "n" THEN GOTO MENU GRAF
  BEEP
  GOTO GTR
IMPRIMIR:
  LL = 0
  LPRINT
  "=====
  LL = LL + 1
  LPRINT "EQUACOES ->"; N; " 2J+1 ->"; CT; "  PARAMETROS ->"; PA
  LL = LL + 1
  LPRINT " "
  LL = LL + 1
  LPRINT "EQUACAO"; "  FORCA EXP. "; "  FORCA CALC."
  LL = LL + 1
  LPRINT
  LL = LL + 1
  XIND = 0
  FOR H = 1 TO N2
    IF PROCEQ$(H) = "*" THEN
      XIND = XIND + 1
      LPRINT " ";
      LPRINT USING "##"; H;
      LPRINT " ";
      LPRINT USING "###.###~"; Y(XIND);
      LPRINT " ";
      LPRINT USING "###.###~"; XRESULTA(XIND)
      LL = LL + 1
    END IF

```

```

NEXT H
LPRINT "-----"
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
LPRINT "EQUACAO "; "CONST.(10^15); " U2      U4      U6"
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
XIND = 0
FOR H = 1 TO N2
  IF PROCEQ$(H) = "*" THEN
    XIND = XIND + 1
    LPRINT " ";
    LPRINT USING "##"; H;
    LPRINT " ";
    LPRINT USING "###.###"; SS2(H);
    FOR FDS = 1 TO PA
      LPRINT " ";
      LPRINT USING "###.#####"; X2(H, FDS);
      LL = LL + 1
    NEXT FDS
    LPRINT
  END IF
NEXT H
LPRINT "-----"
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
LPRINT " O   M   E   G   A   S "
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
LPRINT "      2      4      6"
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
FOR XSW = 1 TO PA
  LPRINT USING "###.###^~^~"; B(XSW);
  LPRINT " ";
NEXT XSW
LPRINT
LL = LL + 1
LPRINT
LL = LL + 1
LPRINT "SQR ERRO"
LL = LL + 1

```

```

LPRINT USING "###.#####"; SQR(SQ)
LL = LL + 1
LPRINT
"=====
LL = LL + 1
SDE:
LPRINT ""
LL = LL + 1
IF LL < 80 THEN GOTO SDE
GOTO REGRAFIAR
END IF
IF ESCOLHAS$ = "E" THEN
    KGRAF = 1
    GOTO REGRAFIAR
END IF
IF ESCOLHAS$ = "T" THEN
    KGRAF = 2
    GOTO REGRAFIAR
END IF

IF ESCOLHAS$ = CHR$(0) + "K" THEN
    IF KLINHA > 1 THEN
        KLINHA = KLINHA - 1
    END IF
    GOTO REGRAFIAR
END IF
IF ESCOLHAS$ = CHR$(0) + "M" THEN
    IF KLINHA < N THEN
        KLINHA = KLINHA + 1
    END IF
    GOTO REGRAFIAR
END IF
IF ESCOLHAS$ = CHR$(0) + "P" THEN
    IF KGRAF = 1 THEN
        IF Y(KLINHA) > XRESULTA(KLINHA) THEN
            KGRAF = 2
        END IF
    ELSE
        IF Y(KLINHA) < XRESULTA(KLINHA) THEN
            KGRAF = 1
        END IF
    END IF
    GOTO REGRAFIAR
END IF
IF ESCOLHAS$ = CHR$(0) + "H" THEN
    IF KGRAF = 1 THEN
        IF Y(KLINHA) < XRESULTA(KLINHA) THEN

```

```

        KGRAF = 2
    END IF
ELSE
    IF Y(KLINHA) > XRESULTA(KLINHA) THEN
        KGRAF = 1
    END IF
END IF
GOTO REGRAFICAR
END IF

```

```

IF ESCOLHAS$ = CHR$(0) + "H" THEN
    KGRAF = 2
    GOTO REGRAFICAR
END IF

```

```

VIEW
WINDOW

```

```

SELECT CASE VAL(ESCOLHAS$)
    CASE 1
        GOTO MENUESCOLHA
    CASE 2
        GOTO MENU
    CASE 0
        END
END SELECT

```

```

NOVOTEXTO:
LINE (0, 391)-(639, 500), PRETO, BF
LOCATE 26, 1
RETURN

```

```

DESENHATABELA:
GOSUB NOVOQUADRO
LOCATE 21, 13
PRINT "-6"
LOCATE 22, 10
PRINT ".10"
LOCATE 24, 10
PRINT " 1 "
LOCATE 5, 11
PRINT "P"
LOCATE 24, 19
PRINT " 2 "
LOCATE 21, 22
PRINT "15"

```

```

LOCATE 22, 19
PRINT ".10"
LOCATE 5, 17
PRINT "Constante"
,

LINE (51, 80)-(51, 385), VERDE, B
LINE (122, 80)-(122, 385), VERDE, B
LINE (195, 80)-(195, 385), VERDE, B
,

FOR QW = 1 TO PA
    LINE (195 + (72 * QW), 80)-(195 + (72 * QW), 385), VERDE, B
    LOCATE 24, 29 + (9 * (QW - 1))
    PRINT QW + 2
    LOCATE 5, 30 + (9 * (QW - 1))
    PRINT "U";
    PRINT USING "#"; QW * 2
NEXT QW
,

FOR QW = 1 TO N2
    LINE (10, 80)-(628, 385), VERDE, B
    LINE (10, 310)-(628, 310), VERDE, B
    LINE (10, 365)-(628, 365), VERDE, B
    LOCATE 6 + QW, 3
    PRINT "  "
    LOCATE 6 + QW, 3
    PRINT QW
    IF QW <= 9 THEN
        LOCATE 6 + QW, 5
    ELSE
        LOCATE 6 + QW, 6
    END IF
    PRINT ")"
    LOCATE 6 + QW, 3
    PRINT PROCEQ$(QW)
    LOCATE 6 + QW, 8
    PRINT "    "
    LOCATE 6 + QW, 8
    PRINT Y2(QW)
    LOCATE 6 + QW, 17
    PRINT "    "
    LOCATE 6 + QW, 17
    PRINT SS2(QW)
    FOR GR = 1 TO PA
        LOCATE 6 + QW, 26 + (9 * (GR - 1))
        PRINT "    "
        LOCATE 6 + QW, 26 + (9 * (GR - 1))
        PRINT X2(QW, GR)
    
```



```
    NEXT GR
NEXT QW
RETURN
```

```
NOVOQUADRO:
VIEW
WINDOW
LINE (0, 50)-(638, 390), AZUL, BF
LINE (0, 50)-(638, 390), AZULC, B
RETURN
```

```
NOVOCABECALHO:
LINE (0, 50)-(638, 49), AZUL, BF
LINE (0, 50)-(638, 49), AZULC, B
RETURN
```

```
enter:
DO
    SSEAS$ = INKEY$
LOOP WHILE SSEAS$ <> CHR$(13)
RETURN
```

```
ERROARQUIVO:
GOSUB NOVOTEXTO
IF ERR = 53 THEN
    PRINT "Arquivo nao encontrado"
ELSE
    PRINT "Erro inesperado no sistema >"; ERR
    ERROR ERR
END IF
BEEP
PRINT "Pressione qualquer tecla para continuar..."
GOSUB enter
GOTO MENU
```

```
ARQNAOEXISTE:
EXISTES$ = "N"
'ON ERROR GOTO ERRONORMAL
RESUME NEXT
```

```
ERRONORMAL:
ERROR ERR
RESUME NEXT
```