Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

Dependência na temperatura
de transições $f \rightarrow f$ do
ion Eu^{2+} em CaF_2

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo para o
Concurso de Livre-Docência

Lidério C. Ioriatti Junior

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos

- 1988 -

IMP / IFQSC / SBI

0-2-000772

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 839
FÍSICA

Agradecimentos

Aos Membros do Grupo de Ótica do Departamento de Física e Ciência dos Materiais , IFQSC/USP , pelas discussões e pela agradável convivência proporcionadas ao longo da execução desse trabalho .

A Nêuri pela dedicação em datilografar este trabalho .

A Maria Célia e aos meus filhos Adri e Enrico pela paciência que tiveram em me suportar ao longo desses anos .

Indice

LISTA DE FIGURAS	i
ABSTRACT	ii
RESUMO	iii
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO I - Resultados Experimentais	8
CAPITULO II - Teoria dos efeitos da temperatura no espectro de absorção de dois fótons do sistema Eu ²⁺ : CaF ₂	13
CAPITULO III - Conclusões	46
APENDICE A	48
APENDICE B	50
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	52

Lista de Figuras

- Fig.1-** Esquema de excitação utilizado no experimento de espectroscopia de dois fótons do íon Eu^{2+} em CaF_2 .
- Fig.2-** Espectro de absorção de dois fótons do íon Eu^{2+} em CaF_2 na região das transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ para duas diferentes temperaturas.
- Fig.3-** Largura da linha de mais alta frequência da absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função da temperatura.
- Fig.4-** Centro de gravidade das linhas de absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função da temperatura.
- Fig.5-** Largura da linha de mais alta frequência como função do número de ocupação de fonons LO da rede de CaF_2 .
- Fig.6-** Largura das linhas de absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função do número de ocupação de fonons LO da rede de CaF_2 .
- Fig.7-** Centro de gravidade das linhas de absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função do número de ocupação de fonons LO da rede de CaF_2 .
- Fig.8-** Diagrama de energia vibracional para a coordenada generalizada Q associada aos estados atômicos f e d .
- Fig.9-** Espectro vibracional de CaF_2 obtida por espalhamento de neutrons lentos.
- Fig.10-** Densidade de modos vibracionais de CaF_2 obtida através da parametrização dos resultados obtidos por neutrons lentos.

Abstract

A new theory for the temperature dependence of two-photon $f \rightarrow f$ transitions in $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ is proposed and the results compared with the available experimental data for these transitions.

A model based on the different polarizabilities of the ground and excited $4f^7$ states of the Eu^{2+} ion is proposed, such that the dependence on the temperature of the linewidth and the center of gravity of the observed transitions can be determined without any adjustable parameters.

The predicted linear dependence of these quantities on the thermal occupation number of LO phonons of the CaF_2 lattice is in good agreement with the experimental data. The theoretical values found for the slopes show close proximity to those derived from the experimental data.

Resumo

Uma teoria para o comportamento de transições eletrônicas $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} em CaF_2 é desenvolvida e os resultados usados na interpretação de dados experimentais obtidos pelo Grupo de Ótica do Departamento de Física e Ciência dos Materiais para essas transições.

Um mecanismo detalhado baseado nas diferentes polarizabilidades atômicas dos estados fundamental e excitados desse íon é proposto, o qual permite um cálculo de primeiros princípios para a dependência na temperatura do centro de gravidade e das larguras de linha das transições observadas.

Entre os resultados teóricos encontrados, preve-se uma dependência linear dessas grandezas no número de fonons LO do sólido, que encontra-se em excelente concordância com os dados experimentais. Sem o auxílio de parâmetros ajustáveis, as constantes de proporcionalidade são calculadas e mostram surpreendente proximidade com aquelas derivadas do experimento.

Introdução

Por muitos anos soube-se que a forte luminescência apresentada pela fluorita natural no visível era devida aos traços residuais de íons terras-raras encontrados nesses cristais. Isso se deve a capacidade desses íons de efetivamente poderem converter a radiação ultravioleta em radiação visível. Por essa razão, quando o interesse nas propriedades de íons terras-raras como impurezas substitucionais em sólidos passou a expandir-se a partir dos anos 50, CaF_2 passou a desempenhar um papel decisivo nesses estudos.

Nesse sentido, revela-se um material quase que ideal pois além de ser relativamente fácil de ser crescido, aceita facilmente terras raras como dopantes. Some-se a esse fato sua perfeita transparência em todo intervalo espectral que vai do infravermelho ao ultravioleta de vácuo resultante da grande lacuna de energia entre as bandas de valência e condução característica desse material.

Fluoretos de alcalinos terrosos dopados com terras raras são frequentemente encontrados com o íon no estado trivalente e ocupando a posição de um íon divalente. Nesses casos, íons F^- ocupando um dos diversos sítios intersticiais vizinhos ao íon metálico produzem a necessária compensação de carga. Cristais dopados com Tm , Sm e Eu , por outro lado, são sabidos conter uma parcela dominante de íons no estado divalente. Nesse sentido, uma característica interessante na aparência desses cristais, é que aqueles contendo apenas íons trivalentes são incolores tanto quanto os cristais puros, ao passo que aqueles contendo íons divalentes são fortemente coloridos (1). Isso se deve ao fato fundamental de que ao ir-se do estado trivalente ao

divalente segue-se uma substancial redução na carga nuclear efetiva a qual os N elétrons da última camada dos íons terras-raras estão sujeitos, fazendo com que a separação média das configurações $4f^N$ e $4f^{N-1} 5d$ seja substancialmente reduzida nesses últimos casos (2,3). Esse fato é especialmente verdadeiro para o íon Eu^{2+} onde todos os estados excitados da configuração $4f^7$ (abertos pela repulsão de Coulomb e a interação spin-órbita) coexistem com os estados da configuração $4f^6 5d$ desse íon (4). Aliás, é precisamente por essa razão que a espectroscopia desse íon teve que esperar pelo desenvolvimento das recentes técnicas de espectroscopia de dois fótons, pois as fracas transições (dipolo magnético) entre estados da configuração $4f^7$ são completamente obliteradas pela presença das intensas bandas de absorção $4f^6 5d$ desse íon (4,5).

O entendimento teórico dos estados eletrônicos de íons terras raras em matrizes cristalinas tem partido da observação que os estados eletrônicos da configuração $4f^N$ acoplam-se muito pouco ao meio no qual esses íons encontram-se imersos. O acoplamento é fraco pelo fato dos orbitais $4f$ serem internos aos orbitais $5s$ e $5p$ (preenchidos) mantendo-os, através de blindagem, bem isolados do acoplamento com íons vizinhos.

Dessa forma, o cálculo dos níveis de energia dessa configuração começa por aqueles do íon isolado e os efeitos do acoplamento com a rede tratados como uma pequena perturbação.

Os métodos empregados na obtenção dos níveis de energia do íon isolado tem sido uma complexa mistura de teoria atômica e dados espectroscópicos, com a teoria servindo de guia à organização dos dados experimentais e os experimentos fornecendo medidas dos

parâmetros relevantes aos modelos teóricos. Um recente exemplo desse procedimento pode ser encontrado na referência [4] onde técnicas de absorção de dois fótons foram utilizadas no estudo dos níveis $4f^7$ do íon Eu^{2+} em CaF_2 e SrF_2 .

No tratamento dos níveis da configuração $4f^N$ a aproximação de ordem zero começa por um cálculo de elétrons independentes onde se supõe um potencial central devido à carga nuclear e aos 54 elétrons pertencentes às camadas preenchidas de um núcleo de Xenônio. Naturalmente, todos os níveis de uma dada configuração permanecem degenerados dentro dessas aproximação. Para ter-se uma idéia da degenerescência envolvida num íon situado ao redor do meio do grupo dos lantanídeos, basta notar que à configuração $4f$ estão associados $2(2 \times 3 + 1) = 14$ orbitais. No caso do íon Eu^{2+} com sete elétrons na configuração $4f^7$, a combinação de quatorze orbitais tomados sete a sete resulta em 3432 estados!

A degenerescência deixada pelo hamiltoniano de ordem zero é então removida pela repulsão de Coulomb entre os N elétrons e a interação spin-órbita e as modificações introduzidas tratadas por teoria de perturbação. Todavia, o fato de existirem milhares de funções de onda distintas associadas a cada configuração, como é o caso de elementos ao redor do centro do grupo, faz da simples tarefa de escrever-se a matriz de interação um problema impossível. Por essa razão, métodos sistemáticos tem sido desenvolvidos que juntos com a parametrização das interações de Coulomb e spin-órbita tornam o problema factível de ataque numérico ⁽⁴⁾.

Quando o íon terra-rara é imerso numa matriz cristalina , um certo número de interações adicionais ausentes no íon livre passam a existir .

Numa primeira aproximação é usual ignorar os graus de liberdade da rede e considerar um modelo onde o íon encontra-se sujeito ao campo elétrico estático (campo cristalino) produzido por seus vizinhos ⁽²⁾ . Naturalmente , a presença desse campo modifica as energias e as funções de onda do íon livre e a determinação dessas modificações tratadas em teoria de perturbação . Obviamente , a quebra da simetria esférica levanta a degenerescência do momento angular total , levando a um certo número de componentes que depende do grau de simetria do campo cristalino .

Dentro dessa aproximação estática , íons imersos em matrizes cristalinas perfeitas deveriam apresentar linhas estreitas , pois sob essas condições ideais a única fonte de alargamento seria o amortecimento radiativo. Considerando que para uma transição permitida (força de oscilador $\equiv 1$ no visível) , larguras de linha típicas são da ordem de 10^{-2} cm^{-1} , a diluição dessa transição em 10^6 estados implica em larguras da ordem de 10^{-8} cm^{-1} . Para transições proibidas , como aquelas dentro da configuração $4f^7$, as larguras de linha atingiriam limites absurdamente pequenos .

O fato é que as larguras de linha de transições proibidas observadas em laboratório de íons terras-raras como impurezas substitucionais em sólidos , raramente ultrapassa o limite de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$, e as razões para essa evidente discrepância , devidas ao acoplamento do íon com os graus de liberdade da rede .

Há diversos mecanismos independentes que produzem esse acoplamento, alguns de natureza estática, como aqueles presentes em cristais tensionados, outros de natureza dinâmica, os quais, via de regra, estão intimamente relacionados com o espectro vibracional do sólido.

Nos casos onde as transições óticas são internas a uma dada configuração (e para as quais a forma do íon é razoavelmente preservada) linhas estreitas são frequentemente observadas. Caso contrário, como são aquelas permitidas por dipolo, as transições são invariavelmente acompanhadas pela subsequente relaxação da rede com a emissão de diversos fonons. Sob o aspecto espectroscópico, esse processo leva a bandas de absorção e emissão deslocadas entre si, de larguras no mínimo iguais à frequência de Debye do sólido onde o íon encontra-se imerso (6).

Dessa forma, é surpreendente descobrir experimentalmente que em meio a bandas largas, linhas estreitas ainda possam sobreviver. A temperaturas suficientemente baixas, a presença dessas linhas é invariavelmente detetada justamente na junção das bandas de emissão e absorção (7).

A existência dessas transições puramente eletrônicas (transições não acompanhadas pela emissão de fonons ou linhas de zero-fonon) pode ser entendida em analogia com o efeito Mössbauer onde uma transição puramente nuclear sobrevive em meio a uma banda larga gerada por processos onde a transição é acompanhada pela absorção ou emissão de fonons (8). Dessa forma, não é de se admirar que os métodos teóricos empregados na descrição de linhas de

zero-fonon mantenham estreita analogia com aqueles do efeito Mössbauer (9,10,11) .

Na medida em que as linhas de zero-fonon não são afetadas por nenhum dos processos de relaxação mencionadas acima , seria de se esperar que essas transições mostrassem larguras de linha compatíveis com aquelas associadas ao amortecimento radiativo .

O fato é que sob condições favoráveis (cristais de boa qualidade e fraca interação do defeito com a rede) , tem sido possível observar transições cuja largura varia duas ordens de magnitude ao redor de 1 cm^{-1} ao ir-se de temperaturas de He à temperatura ambiente (10,19) . Como veremos no Capítulo II dessa tese , esse comportamento pode ser entendido em termos de espalhamento elástico de fonons .

No presente trabalho uma teoria para o comportamento de transições eletrônicas $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} em CaF_2 como função da temperatura é desenvolvida e os resultados usados na interpretação de dados experimentais obtidos pelo Grupo de Ótica do Departamento de Física e Ciência dos Materiais para essas transições (12,13) .

Partindo-se da observação que os estados excitados da configuração $4f^7$ do íon Eu^{2+} estão relativamente próximos do centro de gravidade das configurações $4f^6 5d$ desse íon , uma teoria baseada no acoplamento dipolar do íon com modos óticos da rede de CaF_2 é proposta . Entre os resultados teóricos encontrados , prevê-se um comportamento linear na densidade de fonons óticos longitudinais , tanto para a largura quanto para a posição do centro de gravidade das linhas observadas . Essa dependência encontra-se em excelente concordância com os resultados experimentais .

Um mecanismo detalhado baseado nas diferentes polarizabilidades atômicas do estado fundamental e excitados do íon Eu^{2+} é proposto, permitindo um cálculo de primeiros princípios das constantes de proporcionalidade envolvidas na dependência linear. Sem o auxílio de parâmetros ajustáveis, as constantes mostram surpreendente proximidade com aquelas derivadas do experimento e reforçam os mecanismos microscópicos propostos no capítulo II desta tese.

I. Resultados Experimentais

Os resultados experimentais obtidos pelo Grupo de Ótica do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, e objeto da teoria desenvolvida no próximo capítulo, referem-se aos espectros de absorção de dois fótons do íon Eu^{2+} em CaF_2 na região das transições $4f^7: 8S_{7/2} \rightarrow 4f^7: 6P_{7/2}$. Nos experimentos executados, os dois fótons provêm de um mesmo laser com comprimento de onda variável e a intensidade da absorção monitorada pela luminescência da amostra que só ocorre quando dois fótons do mesmo laser forem absorvidos.

Como mostrado na Figura 1, o nível excitado transfere sua excitação para a banda lateral $4f^6 5d$ através de um acoplamento H''

Fig.1- Esquema de excitação utilizado no experimento de espectroscopia de dois fótons do íon Eu^{2+} em CaF_2 .

(a ser discutido no próximo capítulo), sendo que esse último decai emitindo luz violeta ($4130 \text{ \AA}$) cuja intensidade é monitorada como função da frequência do laser . E interessante notar que as transições observadas são proibidas e portanto o decaimento não acontece diretamente para o estado fundamental .

Na montagem experimental utilizada (12,13) um laser de Nd:YAG foi utilizado no bombeio de um laser de corante . O feixe de luz proveniente desse laser , apresentando características tais como potência de pico de 2 Megawatts , duração de pulso de 7 ns e resolução de 0.1 cm^{-1} e operando a uma taxa de repetição de 10 Hz incide sobre a amostra no interior de um criostato . A luminescência proveniente da amostra é coletada perpendicularmente ao feixe incidente através de uma fotomultiplicadora cujo sinal é monitorado como função da frequência do laser de corante .

Na Figura 2 , o espectro de absorção de dois fótons na região das transições $4f^7 : ^6P_{7/2}$ é apresentado para duas diferentes temperaturas para a luz propagando-se na direção [111] (linearmente polarizada) .

Espectros semelhantes a esse já tinham sido obtidos nas referências (4) e (5) . No entanto , nenhuma referência ao comportamento desse espectro com a temperatura foi feita por aqueles autores .

Como pode ser visto comparativamente dos gráficos da Figura 2 , esses espectros mostram as seguintes características :

- a) As linhas alargam-se à medida que a temperatura aumenta

- b) As linhas deslocam-se para o vermelho à medida que a temperatura aumenta
- c) A força de oscilador associada a cada uma das linhas é praticamente independente da temperatura, ao passo que o fundo de absorção aumenta com o aumento da temperatura.

Fig.2- Espectro de absorção de dois fotons do íon Eu^{2+} em CaF_2 na região das transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ para duas diferentes temperaturas.

Na Figura 3 mostra-se o comportamento da largura de linha de uma das transições (a de mais alta frequência) como função da temperatura. As outras linhas apresentam comportamento idêntico (dentro dos erros experimentais) e não serão mostradas aqui. Neste gráfico notamos que a largura de linha permanece inalterada até

~ 150 K. Acima dessa temperatura há um acentuado alargamento com o aumento da temperatura.

Fig.3 Largura da linha de mais alta frequência da absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ como função da temperatura.

O gráfico seguinte, tal como é mostrado na Figura 4, mostra a dependência na temperatura do centro de gravidade do multiplete como função da temperatura. Nesse ponto pode-se indagar as razões pelas quais apenas quatro pontos experimentais comparecem nesse gráfico. A razão para esse fato é que na ocasião que o experimento foi executado, as motivações eram outras e, portanto, não foram tomadas precauções no sentido que todos os espectros tivessem uma origem comum. Os quatro pontos mostrados consideram apenas aqueles tomados numa única sessão de medidas onde uma origem comum foi preservada.

Fig.4- Centro de gravidade das linhas de absorção de dois fótons do íon $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ como função da temperatura.

Uma última observação a respeito dos dados experimentais, é que o espectro de absorção deveria em princípio apresentar nove linhas ao invés das três observadas (compatível com a abertura do multiplete $J = 7/2$ num campo de simetria cúbica) ⁽²⁾. A justificativa é que a abertura do estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ devido ao campo cristalino é muito pequena, certamente menor que as larguras de linha observadas (12,13).

II. Teoria dos efeitos da temperatura no espectro de absorção de dois fótons do sistema $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$

A inexistência de bandas laterais de fonons e as estreitas larguras de linha ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) observadas no espectro de absorção de dois fótons na região das transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ representam clara evidência experimental que os deslocamentos de Franck-Condon são virtualmente inexistentes para o presente caso. Isto se deve ao fato da transição ser interna à configuração $4f^7$ (o íon não muda de forma) além do fato, ressaltado anteriormente, que os estados associados a essa configuração serem internos aos das camadas preenchidas $5s$ e $5p$ e portanto blindados por essas últimas. Em outras palavras, as interações dinâmicas do íon európio com a rede são, numa primeira aproximação, independentes do estado da configuração $4f^7$ que o íon possa ocupar, significando que as transições observadas devam ser interpretadas como linhas de zero-fonon (isto é, transições não acompanhadas por simultânea excitação de fonons).

O comportamento de linhas de zero-fonon em transições eletrônicas de impurezas em sólidos não é em si um assunto inédito na literatura ⁽¹⁴⁾. Aspectos teóricos gerais sobre o comportamento dessas linhas foram abordados no início dos anos 60 em estreita conexão com aqueles do efeito Mössbauer ⁽⁹⁾. Basicamente, essas teorias partem da observação que um determinado conjunto de coordenadas normais que descrevem a rede (com a impureza num particular estado eletrônico) deixa de ser normal na situação onde o estado eletrônico é mudado. Se o acoplamento é fraco, esses efeitos podem ser tratados na forma de perturbação através do hamiltoniano

que descreve a energia adicional envolvida na mudança . Como hamiltonianos lineares nas coordenadas normais tem efeito nulo em linhas de zero-fonon , apesar de afetar sua intensidade , propõe-se uma forma bilinear para esse operador , isto é :

$$H' = \sum_{ij} A_{ij} q_i q_j \quad (1)$$

com $A_{ij} = A_{ji}$.

As coordenadas q_j , uma vez que são normais , são obviamente descritas pelo hamiltoniano

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_j \left(P_j^2 + \omega_j^2 q_j^2 \right) \quad (2)$$

Com a hipótese adicional do operador que descreve as transições eletrônicas (via campo eletromagnético) independer das coordenadas $\{ q_j \}$, funções de correlação são então utilizadas para encontrar-se os efeitos do acoplamento H' na posição e largura das linhas de zero-fonon . O resultado desses cálculos é sumarizado nas equações (3) e (4) abaixo , as quais descrevem respectivamente os efeitos de H' na posição e largura das linhas de zero-fonon ⁽⁹⁾ .

$$\delta \Omega = \sum_j \frac{A_{jj}}{2 \omega_j} (2 n_j + 1) \quad (3)$$

$$\Gamma = 2\pi \sum_{i=j} \frac{(A_{ij})^2}{\omega_i \omega_j} (1 + n_i) n_j \delta(\omega_i - \omega_j) \quad (4)$$

onde

$$n_j = \left(e^{\beta \hbar \omega_j} - 1 \right)^{-1} \quad (5)$$

é o número de ocupação do j -ésimo modo. Embora não explicitado na literatura, o conteúdo físico contido nas equações (3) e (4) acima é simples e pode ser derivado por argumentos triviais.

Na hipótese do operador que causa a transição eletrônica ser independente das coordenadas $\{q_j\}$, o sistema é levado (através da transição ótica) ao mesmo estado configuracional da rede (auto-estado de H_0) que se encontrava antes da transição. Por perturbação em primeira ordem, o sistema passa então a possuir uma energia adicional dada por

$$\hbar \delta \Omega = \sum_{ij} A_{ij} \langle q_i q_j \rangle = \sum_j A_{jj} \langle q_j^2 \rangle + \sum_{i \neq j} A_{ij} \langle q_i \rangle \langle q_j \rangle \quad (6)$$

onde $\langle \dots \rangle$ denota média térmica. Como a posição média $\langle q_j \rangle$ de cada oscilador é nula e sua flutuação quadrática média, dada por

$$\langle q_j^2 \rangle = \frac{\hbar}{\omega_j} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

vê-se que a equação (6) é equivalente à equação (3).

Por outro lado, a configuração vibracional que o sistema encontrava-se antes da transição, não é auto-estado do hamiltoniano $H = H_0 + H'$ e portanto pode ser espalhada à uma outra de mesma energia. Como consequência, a configuração adquire um tempo de vida finito e cujos efeitos são o alargamento da linha de zero-fonon.

Como é mostrado no Apêndice A, o inverso do tempo de vida (clássico) do j -ésimo modo vibracional é dado (em teoria de perturbação) por :

$$\Gamma_j = 2\pi \sum_i' \frac{A_{ij}}{\omega_i \omega_j} \delta(\omega_i - \omega_j) \quad (8)$$

Observando-se que sob o ponto de vista quântico, os processos que dão origem a esse tempo de vida são a destruição de um quantum no modo j e sua subsequente criação no modo i (onde n_i quanta estão presentes), a equação acima deve ser modificada pelos coeficientes A e B de Einstein. Com essa observação, a equação (4) pode então ser facilmente obtida somando-se sobre os tempos de vida de cada um dos modos, já que estes referem-se à canais independentes de decaimento do modo configuracional. É interessante notar que o tempo de vida mostrado na equação (8) é diretamente proporcional à secção de choque total de espalhamento do j -ésimo modo.

O problema de se calcular os efeitos da temperatura em transições de zero-fonon, fica então reduzido a aquele de diagonalizar-se classicamente o hamiltoniano $H = H_0 + H'$. Embora esse problema não seja em princípio mais difícil do que aquele de se calcular o espectro vibracional da rede ideal, as soluções formais que poderiam ser obtidas pelo uso de funções de Green são em geral eclipsadas pelo total desconhecimento das forças interatômicas sobre e ao redor do defeito. Dessa forma, os resultados representados pelas equações (3) e (4) acima, são de pouco valor prático já que os coeficientes A_{ij} são em geral desconhecidos.

Uma situação previamente considerada na literatura , embora não da maneira que é aqui tratada , é aquela onde se supõe que os efeitos associados ao hamiltoniano H' sejam devidos à variações das constantes elásticas ao redor do defeito.⁽²¹⁾

Supondo que numa primeira aproximação o meio seja tratado como um contínuo , o defeito pode ser pensado como uma pequena esfera cuja rigidez é diferente daquela do resto do meio . Para ondas acústicas num gás , o problema de espalhamento é um problema antigo cuja solução foi dada por Rayleigh no final do século passado : a secção de choque de espalhamento no limite de grandes comprimentos de onda é isotrópica e inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda . Para ondas acústicas num sólido a generalização do problema considerado por Rayleigh é complicada pelo fato do meio suportar ondas transversas . De qualquer modo , a dependência q^4 no vetor de onda é característica . Ignorando-se essas complicações , uma expressão baseada na equação (4) e nas aproximações acima pode ser obtida para a largura de linha :

$$\Gamma = A \int_0^{\omega_D} \omega^4 n(\omega) [1 + n(\omega)] \omega^2 d\omega \quad (9)$$

Nessa equação o termo ω^4 provém da secção de choque , ω^2 e ω_D são respectivamente a densidade de estados e a frequência de corte de Debye e A uma constante sobre a qual se dispõe , em vista das aproximações grosseiras efetuadas , de muito pouca ou nenhuma informação .

Expressões como essa mostrada na equação (9), tem sido empregadas na literatura na interpretação teórica da dependência na temperatura das larguras de linhas de zero-fonon de defeitos em sólidos. Obviamente a quantidade A é encarada como parâmetro de ajuste e sobre a qual nenhuma pergunta posterior é em geral dirigida (10,19).

No caso do experimento considerado no presente trabalho, o ajuste proposto pela equação (9) não é adequado a priori pois variações nas constantes de força não são esperadas. De qualquer modo, a insensibilidade das larguras de linha para temperaturas abaixo de 150 K (vide Figura 3) pode ser tomada como evidência experimental que esse mecanismo de alargamento não deve ser importante. Caso contrário, esses mesmos efeitos mostrariam-se através do acoplamento com fonons acústicos os quais certamente estão presentes para $T < 150$ K.

Neste sentido, é interessante observar que efeitos devidos ao acoplamento com modos Raman da rede de CaF_2 (que levam esse nome por serem Raman ativos) também não devem ser importantes, pois para essas configurações vibracionais os cátions permanecem em repouso enquanto os ânions, em planos vizinhos ao cátion, movem-se em oposição de fase (1).

Temos ainda que considerar o acoplamento do íon Eu^{2+} com os modos óticos (LO e TO) aos quais estão associados fortes polarizações elétricas do cristal (15). Como observado anteriormente, os centros de gravidade das configurações $4f^N$ e $4f^{N-1} 5d$ são relativamente próximas para íons divalentes, permitindo que o

acoplamento desses íons com a rede possa em princípio ser feito através da mistura adiabática dessas configurações eletrônicas.

Para o íon sob consideração, espera-se que esse efeito seja de particular importância, pois os estados da configuração $4f^6 5d$ (abertos pela interação de Coulomb com o "caroço" $4f^6$, spin órbita e campo cristalino) superpõem-se com os estados excitados da configuração $4f^7$. No entanto, é importante salientar que o estado fundamental desse íon permanece razoavelmente isolado ($\sim 40.000 \text{ cm}^{-1}$) desses estados da configuração $4f^6 5d$ (4).

Uma consequência importante dessa observação é que as polarizabilidades atômicas associadas ao estado fundamental e aos estados excitados da configuração $4f^7$ devem diferir substancialmente entre si. Em outras palavras, é plausível supor que a dependência na temperatura do espectro de absorção observada no experimento tenha suas origens físicas nas diferentes distorções na distribuição da carga eletrônica produzidas pelo movimento da rede e seu acoplamento com os campos elétricos locais produzidos por esse mesmo movimento. Como essas distorções são meros rearranjos na distribuição de carga do íon supõe-se que seus efeitos possam ser descritos pelo momento de dipolo elétrico associado ao rearranjo.

Sob esse ponto de vista, fonons óticos devem desempenhar um papel preponderante, já que o movimento em contra-fase de íons de carga oposta (característico desses modos) são inevitavelmente acompanhados de intensos campos elétricos no sítio do defeito (15). Em síntese, espera-se que o comportamento do espectro de absorção observado no experimento seja linearmente dependente nas flutuações de campo elétrico no sítio do defeito e portanto deva

mostrar uma dependência linear no número de ocupação de fonons óticos da fluorita .

Deve-se salientar que o mecanismo proposto acima é inédito na literatura e se constitui na principal originalidade do presente trabalho .

Como pode ser visto das Figuras 5 e 7 , os pontos experimentais tanto para a largura da linha de mais alta frequência , como para o centro de gravidade do multiplete , mostram um comportamento linear no número de ocupação de fonons longitudinais óticos de grande comprimento de onda ($\omega_{LO} = 463 \text{ cm}^{-1}$) da rede de CaF_2 . E interessante notar que o comportamento das larguras de linha das transições observadas é , dentro dos erros experimentais , essencialmente o mesmo (vide Figura 6). Além disso , deve-se notar que para baixas temperaturas as larguras da linha atingem um valor limite da ordem de 1 cm^{-1} . Como veremos a seguir , essa contribuição pode ser atribuída à transferência da energia eletrônica aos níveis vibrônicos da configuração $4f^6 5d$, que no caso se superpõem com as linhas observadas .

Feitas essas observações de cunho fenomenológico , nosso próximo passo é a proposta de um hamiltoniano de interação que leve não só à proporcionalidade observada , como também permita o cálculo ab-initio das constantes envolvidas nessa proporcionalidade .

O ponto de partida dessa discussão começa pela aproximação adiabática de Born-Oppenheimer onde os elétrons $4f^7$ do defeito são tratados como "escravos" da posição dos íons da rede , respondendo ao seu movimento de maneira tão rápida que as configurações eletrônicas do defeito são uma função contínua das

coordenadas desses íons (incluindo as do defeito). Naturalmente a aproximação não se restringe à uma particular configuração eletrônica e por esse motivo, há em geral diferentes equações para o espectro vibracional da rede, cada uma delas referindo-se a cada estado eletrônico do defeito. Por essa razão, convencionou-se chamar o estado de Born-Oppenheimer do sistema rede + defeito de estado vibrônico (vibracional + eletrônico).

Fig.5- *Largura da linha de mais alta frequência como função do número de fonons LO da rede de CaF_2 .*

Embora as observações feitas acima, isto é, a de existirem diferentes equações associadas à diferentes estados eletrônicos, não se aplique numa primeira aproximação aos estados internos à configuração $4f^7$, ela é especialmente verdadeira quando se considera as

Fig.6- Largura das linhas de absorção de dois fótons do ion $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função do número de fonons LO da rede de CaF_2 .

Fig.7- Centro de gravidade das linhas de absorção de dois fótons do ion $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ como função do número de ocupação de fonons LO da rede de CaF_2 .

configurações $4f^7$ e $4f^6 5d$. Enquanto no primeiro caso os auto-vetores vibracionais associados a um estado eletrônico continuam a diagonalizar numa primeira aproximação o hamiltoniano vibracional associado a outro estado da mesma configuração, no segundo, essa possibilidade deve ser descartada mesmo porque à essas distintas configurações eletrônicas estão associadas diferentes posições de equilíbrio dos íons vizinhos ao defeito (deslocamentos de Frank-Condon).

Numa aproximação onde a dependência dos estados eletrônicos nas coordenadas vibracionais pode ser ignorada (aproximação de Condon) a não ortogonalidade desses estados vibracionais é claramente manifestada através das largas bandas de emissão e absorção observadas nas transições óticas entre esses estados eletrônicos (transições eletrônicas acompanhadas pela emissão simultânea de diversos fonons) (7).

E interessante notar que quando os estados eletrônicos associados à configuração $4f^6 5d$ passam a interagir com o campo cristalino de simetria cúbica das fluoritas, essa configuração abre em dois níveis (T_{2g} e E_g) um deles (E_g) deslocando-se para o vermelho e separados por aproximadamente 10.000 cm^{-1} . Para $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ essa distância é de 17.000 cm^{-1} (4). Essa é uma observação interessante no contexto do presente trabalho pois vem de encontro à idéia da proximidade entre as configurações $4f^7$ e $4f^6 5d$.

Até agora, a aproximação adiabática foi invocada como uma descrição aceitável do sistema sob consideração no pressuposto que os estados eletrônicos do defeito são uma função contínua das coordenadas dos íons da rede. Neste sentido, a aproximação não deixa lugar para mudanças abruptas na simetria dos estados eletrônicos do

defeito , as quais , corresponderiam a processos onde a excitação presente numa configuração é transferida (irreversivelmente e de maneira não radiativa) a uma outra com a emissão simultânea de diversos fonons . Como observado anteriormente , esta é precisamente a situação contemplada para o estado $4f^7 : ^6P_{7/2}$ sob consideração .

Desta forma , a situação adiabática onde a identidade das configurações eletrônicas permanece inalterada , exceto por acidentes pouco prováveis , deve ser repensada no presente caso .

É importante lembrar que se os efeitos dessa transferência não forem suficientemente pequenos , a hipótese adiabática torna-se insustentável a priori . Nesse caso , as configurações eletrônicas associadas ao defeito passariam a exibir uma complexa mistura das simetrias f e d , através do acoplamento com modos vibracionais de paridade ímpar .

A questão pode ser resolvida observando-se que os estados $4f^7 : ^6P_{7/2}$ sob consideração têm um tempo de vida longo (3×10^{-11} segundos , correspondente à largura de linha de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ observada no experimento) quando comparado aos períodos característicos de oscilação da rede ($\sim 10^{-13}$ segundos) . Dessa forma , os elétrons de valência do íon Eu^{2+} persistem no estado $4f^7 : ^6P_{7/2}$ durante muitas dessas oscilações , fazendo com que a aproximação adiabática usada em sua descrição permaneça como essencialmente válida . Naturalmente a observação é verdadeira desde que fonons acústicos de grande comprimento de onda efetivamente não participem do processo de decaimento do estado . De fato , como aos modos vibracionais que causam a transferência estão associados posições distintas dos íons vizinhos ao defeito é facilmente visto que esses

mesmos modos não podem ser obtidos através de vibrações acústicas de longos comprimentos de onda . Além disso , a densidade dessas vibrações ($\propto \omega^2$) é essencialmente nula no regime de baixa frequência .

Neste ponto , torna-se importante indagar se a dependência na temperatura das larguras de linha observadas no experimento poderiam ou não ter suas origens na amplitude de oscilação desses modos . Essa possibilidade interessante , que é peculiar ao sistema considerado e por essa razão ignorada em considerações anteriores sobre o comportamento de linhas de zero-fonon , foi apontada como uma possível explicação qualitativa para a dependência na temperatura das larguras de linha observadas experimentalmente (12) . Como veremos a seguir , a explicação não pode ser mantida .

O ponto de partida da discussão começa pela observação de que qualquer que seja o mecanismo envolvido na transferência , ele deve ser necessariamente expresso por um elemento de matriz possuindo a seguinte forma

$$M_{\mu\nu}^{df} = \int \chi_{\mu}^{(d)}(R) V_{df}(R) \chi_{\nu}^{(f)}(R) dR \quad (10)$$

onde R denota o conjunto de coordenadas dos íons da rede , V_{df} um elemento da matriz da energia de interação do íon com a rede tomado entre os atômicos de simetrias f e d sob consideração e $\chi_{\nu}^{(f)}$, $\chi_{\mu}^{(d)}$ sendo duas funções de onda vibracionais quaisquer , associadas aos estados atômicos f e d respectivamente . A forma detalhada de V_{df} não é particularmente relevante na discussão , exceto pelo fato de que a energia de interação que dá origem a esse elemento de matriz deve ser ímpar nas coordenadas eletrônicas .

A observação relevante que se faz a respeito da equação (10) é que ela envolve a superposição de duas funções de onda vibracionais que são fortemente localizadas em regiões distintas no espaço das coordenadas dos íons vizinhos ao defeito (o íon não só muda de tamanho , como também a interação dos níveis d com a rede têm em caráter fortemente direcional , diferente daquele associado ao nível f). Nessas condições , a diferença em energia potencial elástica envolvida na mudança do estado eletrônico do íon é essencialmente dada por uma função linear nas coordenadas normais (q_j) da rede com o íon no estado f . Essa função , naturalmente define uma coordenada generalizada Q , dada por

$$Q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j f_j q_j \quad \left(\sum_j f_j^2 = 1 \right)$$

onde N é o número de células do cristal . Essa suposição justifica o diagrama mostrado na Figura 8 , onde a energia total do sistema íon-rede é mostrada como função da coordenada generalizada Q .

Baseados nesse diagrama a seguinte pergunta pode ser feita : em que circunstâncias a taxa de transferência da excitação eletrônica f para a banda d independe do estado vibracional inicial $\chi_v^{(f)}(R)$? A resposta pode ser encontrada , em termos da altura da barreira V :

$$V = \frac{\Delta_1^2}{4(\Delta_1 + \Delta_2)} \quad (11)$$

Fig.8- Diagrama de energia vibracional para a coordenada generalizada Q associada aos estados atômicos f e d .

onde Δ_1 e Δ_2 são dois parâmetros cujo significado será descrito a seguir.

Na medida em que a energia média de ponto zero associada a oscilação dessa coordenada for maior que a altura da barreira, a barreira deixa de ter importância e a transferência passa a ser independente do estado configuracional inicial.

Para se decidir se esta situação se aplica ou não ao presente caso, basta notar que as energias Δ_2 e Δ_1 da equação (11) podem ser derivadas de dados experimentais disponíveis. No primeiro caso (Δ_2) ela significa a diferença entre a posição das linhas observadas ($\sim 27.600 \text{ cm}^{-1}$) e a posição da luminescência ($\sim 24.200 \text{ cm}^{-1}$), isto é, $\Delta_2 \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$. No segundo (Δ_1), pode ser obtida através da

posição do pico da banda de absorção de um foton do estado fundamental para os níveis d em consideração (6), isto é, $\Delta_1 \cong 500 \text{ cm}^{-1}$ acima dos níveis $4f^7$ observados no presente experimento. Deste modo, obtém-se $V \sim 15 \text{ cm}^{-1}$.

Considerando que na composição da coordenada Q devam entrar predominantemente modos de alta frequência (já que modos acústicos de longo comprimento de onda são meras translações da rede) a energia média contida na oscilação da coordenada Q seria no mínimo da ordem de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, correspondente a fonons provenientes da fronteira da zona de Brillouin, que é certamente maior que a altura da barreira $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$.

Feitas essas considerações preliminares, o próximo passo é a determinação do hamiltoniano de interação do defeito com fonons óticos da rede de CaF_2 .

Lembrando que as origens físicas desse acoplamento residem na proximidade energética de configurações de paridade oposta, começamos por escrever a modificação adiabática introduzida pelo movimento da rede num estado da configuração $4f^7$, isto é:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+|a|^2}} \left\{ |\psi_f\rangle + a |\psi_d\rangle \right\} \quad (12)$$

onde $|\psi_d\rangle$ é um estado representativo da configuração $4f^6 5d$ e uma amplitude a a ser determinada. Nesse caso a energia (interna ao íon) associada à distorção é dada por

$$U_i = \frac{|a|^2 \epsilon_{df}}{1 + |a|^2} \quad (13)$$

onde $\epsilon_{df} = \epsilon_d - \epsilon_f$ é a separação energética entre o estado não perturbado e o estado $|\psi_d\rangle$.

Na hipótese de que o acoplamento do íon Eu^{2+} com a rede possa ser descrito pelo momento de dipolo elétrico associado à distorção presente na equação (12), a energia total do sistema (íon-rede) pode ser escrita como:

$$H'(a) = \frac{|a|^2 \epsilon_{df}}{1 + |a|^2} + \sum_{\alpha} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{\rho}_{\alpha} - 3 (\hat{n}_{\alpha} \cdot \vec{\mu})(\hat{n}_{\alpha} \cdot \vec{\rho}_{\alpha})}{d_{\alpha}^3} \quad (14)$$

onde

$$\vec{\mu} = \frac{a^* \langle \psi_d | \vec{D} | \psi_f \rangle + a \langle \psi_f | \vec{D} | \psi_d \rangle}{1 + |a|^2} \quad (15)$$

é o momento de dipolo elétrico associado à distorção e $\vec{D}$ o operador de dipolo elétrico dos elétrons $4f^7$ do íon Eu^{2+} .

Na equação (14), o segundo termo representa a energia eletrostática de interação entre o defeito e o estado de polarização da rede, simbolizada pelos dipolos $\vec{\rho}_{\alpha}$, com $\hat{n}_{\alpha}$ sendo um vetor unitário unindo $\vec{\mu}$ e $\vec{\rho}_{\alpha}$ e d_{α} é a distância entre esses dipolos.

A dificuldade reside precisamente no cálculo desse termo, cujo conhecimento está vinculado à dinâmica da rede de CaF_2 com o defeito incluído. No entanto, essa mesma dificuldade pode ser

superada numa aproximação onde apenas modos de comprimento de onda maiores que o parâmetro de rede do cristal são considerados.

Notando que nessa situação os íons vizinhos do defeito encontram-se uniformemente polarizados em cada instante de tempo, o problema fica então reduzido ao cálculo da contribuição proveniente de regiões distantes, onde a rede pode ser considerada como um contínuo caracterizado por um campo de polarização macroscópico $\vec{P}(\vec{X})$. Formalmente, isso pode ser feito através de uma superfície esférica hipotética de raio maior que o parâmetro de rede, e centrada no defeito.

Lembrando que para o caso de uma estrutura de simetria cúbica, como é o caso da estrutura sob consideração, o campo elétrico produzido pelos íons vizinhos uniformemente polarizados é nulo no sítio do defeito ⁽¹⁵⁾, a energia de interação eletrostática no segundo membro da equação (14) pode ser escrita como:

$$W = - \int_{V'} \vec{E}_0(\vec{x}, \vec{\mu}) \cdot \vec{P}(\vec{X}) d^3\vec{x} \quad (16)$$

onde $\vec{E}_0(\vec{x}, \vec{\mu})$ é o campo de dipolo elétrico devido ao defeito e V' denota integração em regiões externas à esfera. Uma observação importante que se faz a respeito da equação acima, é que o campo de polarização $\vec{P}(\vec{X})$ consiste em duas parcelas; uma transversa $\vec{P}_t(\vec{X})$ e outra longitudinal $\vec{P}_l(\vec{X})$, associadas respectivamente aos modos TO e LO da rede de CaF_2 . Uma consequência importante dessa observação é que a energia de interação do dipolo $\vec{\mu}$ com os modos de polarização transversa (TO) é nula pelo simples fato que campos longitudinais ($\nabla \times \vec{E}_0(\vec{\mu}, \vec{x}) = 0$) e transversos ($\nabla \cdot \vec{P}_t(\vec{x}) = 0$) não se

acoplam escalarmente . Dessa forma , a interação do defeito com modos TO é inexistente e o vetor de polarização presente na equação (16) deve ser entendido como a polarização $\vec{P}(\vec{X})$ associada aos fonons longitudinais óticos (LO) .

Uma expressão final para a energia de interação eletrostática da equação (16) pode ser obtida através do artifício matemático de estender-se a integração sobre todo o espaço e subtrair-se a contribuição proveniente do interior da superfície esférica . Notando que no primeiro caso a contribuição resulta na interação do dipolo $\vec{\mu}$ com o campo macroscópico $\vec{E}$, produzido pela polarização $\vec{P}(\vec{X})$, isto é , $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, no segundo ela resulta na energia de interação do dipolo $\vec{\mu}$ com o campo macroscópico produzido pela esfera uniformemente polarizada , isto é , $-\vec{\mu} \cdot \frac{4\pi\vec{P}}{3}$. Com a observação adicional que $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = 0$, a energia de interação pode ser escrita como :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}^* \quad (17)$$

onde

$$\vec{E}^* = -\frac{8\pi}{3} \vec{P}_L \quad (18)$$

é o campo local produzido por modos LO no sítio do defeito .

Desta forma , na aproximação de comprimentos de ondas maiores que o parâmetro de rede do cristal , a equação (14) pode ser reescrita como :

$$H'(a) = \frac{|a|^2 \epsilon_{df}}{1 + |a|^2} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}^* \quad (19)$$

com $\vec{E}^*$ dado pela equação (18).

A subsequente minimização de $H'(a)$ com relação à a resulta em

$$H' = \frac{-|\langle d | \vec{D} \cdot \vec{E}^* | f \rangle|^2}{\epsilon_{df}} \quad (20)$$

A equação acima é facilmente reconhecida como aquela resultante das regras usuais de teoria de perturbação aplicadas ao efeito Stark, numa aproximação onde os denominadores de energia são substituídos por um denominador de energia médio e os diversos estados que entram soma perturbativa substituída por apenas um estado representativo. De qualquer modo, a expressão perturbativa poderia ter sido obtida partindo-se de uma combinação linear de estados $|\psi_d\rangle$, ao invés de um único como na equação (12).

Uma restrição que poderia ser feita em relação à equação (20) é que ela considera os efeitos do campo elétrico $\vec{E}^*$ sobre cada estado independentemente, ignorando degenerescências ou proximidades energéticas entre as diversas componentes do multipletto. Na realidade, a restrição não se aplica pela simples razão das altas frequências ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$) dos fonons envolvidos. Dessa forma, cada componente do multipletto comporta-se independentemente das demais.

A observação relevante que se faz a respeito da equação (20) é aquela relacionada com seu caráter tensorial, que faz com

que diferentes componentes do multipletto respondam de diferentes maneiras em relação à orientação do campo elétrico aplicado . Para o caso do íon isolado , onde o momento angular total $\vec{J}$ comuta com o hamiltoniano do íon , o multipletto é aberto pela presença do campo segundo o quadrado do número quântico azimutal M_J ⁽²⁰⁾. No presente caso deve-se considerar que o multipletto é aberto pelo campo cristalino , o qual mistura as diversas componentes M_J . Dessa forma , deve-se esperar que as diversas componentes do multipletto respondam de maneira distinta às distintas direções de propagação dos fonons LO da rede de CaF_2 e reflitam , dessa maneira , o caráter direcional da densidade de estados desses fonons . As consequências desse fato podem ser claramente vistas na Figura 2 , onde a linha de mais alta frequência desloca-se mais rapidamente para o vermelho . No caso das larguras de linha , essa dependência deve ser bem menos acentuada , pois , como veremos a seguir , os efeitos dependem do quadrado da densidade de estados mediada sobre todas as direções da zona de Brillouin . Esta é a situação contemplada na Figura 6 , onde o comportamento das larguras de linha é virtualmente o mesmo para as três transições observadas no experimento .

Embora essa discussão pudesse merecer uma abordagem mais quantitativa , os resultados seriam fortemente limitados na comparação com os resultados experimentais . Como pode ser visto da Figura 2 , os deslocamentos associados às linhas de mais baixa frequência encontram-se dentro dos erros experimentais .

Em vista dessas considerações , o caráter tensorial da equação (20) é abandonado em favor do comportamento global do multipletto . Dessa forma , a equação (20) é reescrita como

$$H' = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (21)$$

onde α representa um comportamento médio da polarizabilidade atômica dos estados $4f^7 : ^6P_{7/2}$. Obviamente os resultados teóricos a serem derivados dessa equação para as posições das linhas observadas, só fazem sentido para o centro de gravidade do multipletto.

As discussões acima naturalmente não se restringem à um particular estado da configuração $4f^7$ e portanto aplicam-se igualmente ao estado fundamental $4f^7 : ^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} . No entanto, deve-se enfatizar que esse estado está razoavelmente isolado dos estados da configuração $4f^6 5d$, fazendo com que sua polarizabilidade atômica seja substancialmente menor do que aquela associada aos estados excitados da configuração $4f^7$ que coexistem com aqueles níveis. Desse modo, a diferença na energia de interação do defeito com a rede ao efetuar-se a transição ótica entre os estados sob consideração, é dada por:

$$H' = -\frac{1}{2} \alpha^* \left(\frac{8\pi}{3} \vec{p}_\ell \right)^2 \quad (22)$$

onde α^* denota a diferença entre as polarizabilidades atômicas dos dois estados.

Uma estimativa realista da polarizabilidade atômica do íon Eu^{2+} em seu estado fundamental pode ser obtida através da constante dielétrica de alta frequência (ϵ_∞) do cristal EuF_2 . Aliás, é interessante notar que esse cristal possui a mesma estrutura de rede da fluorita.

Utilizando a fórmula de Clausius-Mossotti (15), a polarizabilidade do íon Eu^{2+} pode ser escrita como

$$\alpha_0 = \frac{3 v}{4 \pi} \left(\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) - 2 \alpha_{F^-} \quad (23)$$

onde v é o volume da célula unitária do cristal EuF_2 , e α_{F^-} ($1.04 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$: valor de Pauling ⁽¹⁵⁾) é a polarizabilidade atômica do íon F^- . Através dos valores de ϵ_{∞} ($\epsilon_{\infty} = 2.42$) e v (49.897 Å^3) encontrados na literatura ⁽¹⁶⁾ encontra-se $\alpha_0 = 1.75 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

A polarizabilidade atômica associada aos estados $4f^7 : ^6P_{7/2}$ é calculada notando-se que o centro de gravidade da configuração $4f^6 5d$ encontra-se à $\sim 40.000 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental ⁽⁴⁾, enquanto os níveis em questão localizam-se a apenas $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ abaixo daquele ponto. Dessa forma, encontra-se $\alpha^* = 3 \alpha_0 = 5.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

As implicações dos hamiltonianos H' e H'' nas propriedades dos espectro de absorção de dois fótons observadas no experimento, podem ser determinadas através de um modelo simples onde dois níveis vibrônicos são acoplados entre si pelo operador de dois fótons T , estando o nível terminal acoplado aos seus pares através dos hamiltonianos H' e H'' . No contexto do problema sob consideração H' é dado pela equação (22) com $\vec{P}$ sendo substituído pelo equivalente operador de campo (a ser discutido adiante) e H'' representando o operador responsável pela transferência da excitação atômica para a banda vibrônica $4f^6 5d$.

Num esquema de interação onde os termos diagonais de H' são incluídos nas energias não perturbadas do problema, a equação de Schrödinger que descreve a transição ótica pode ser escrita como:

$$i\hbar \dot{F}_\alpha = T e^{i\left(\Omega + \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle - \omega}{\hbar}\right)t} + \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \alpha | H' | \beta \rangle e^{i(\bar{\omega}_\alpha - \bar{\omega}_\beta)t} F_\beta(t) \\ + \sum_{\mu} \langle \alpha | H'' | \mu \rangle e^{i(\Omega + \bar{\omega}_\alpha - \Omega_\mu)t} D_\mu(t) \quad (24)$$

$$i\hbar \dot{F}_\beta = \langle \beta | H' | \alpha \rangle e^{i(\bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\alpha)t} F_\alpha \quad (\beta \neq \alpha) \quad (25)$$

$$i\hbar \dot{D}_\mu(t) = \langle \mu | H'' | \alpha \rangle e^{i(\Omega_\mu - \Omega - \bar{\omega}_\alpha)t} \quad (26)$$

onde :

T é o operador de dois fótons (independente das coordenadas vibracionais)

Ω é a separação entre níveis $4f^7$ e ω é o dobro da frequência do laser

$|\beta\rangle$, $|\alpha\rangle$ os estados vibracionais associados à configuração $4f^7$; $|\alpha\rangle$ é o estado inicial

F_α , F_β as amplitudes de probabilidade associadas aos estados $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$. Obviamente $F_\alpha(0) = 1$ e $F_\beta(0) = 0$

$|\mu\rangle$, estado vibrônico $4f^6 5d$

D_μ amplitudes de probabilidade associadas aos estados $|\mu\rangle$ e Ω_μ suas energias . Obviamente $D_\mu(0) = 0$

$\bar{\omega}_\alpha = \omega_\alpha + \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle}{\hbar}$ as frequências, renormalizadas em primeira ordem, dos estados vibracionais associados à configuração $4f^7$.

As equações acima devem ser encaradas num contexto perturbativo de 2ª ordem em H' e H'' e por essa razão termos envolvendo os elementos de matriz $\langle \beta' | H' | \beta'' \rangle$ ($\beta', \beta'' \neq \alpha$), $\langle \mu | H'' | \beta \rangle$ ($\beta \neq \alpha$) etc, foram desconsiderados.

Substituindo-se as equações (25) e (26) na equação (24), a equação integro-diferencial resultante para F_α pode ser resolvida através de transformada de Laplace. Denotando por $F_\alpha(S)$ essa transformada, encontra-se

$$F_\alpha(S) = \frac{T}{i\hbar \left[S - i \left(\Omega - \omega + \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle}{\hbar} \right) \right]} \frac{1}{S - i \Sigma(S)} \quad (27)$$

onde

$$\Sigma(S) = \frac{i}{\hbar^2} \left\{ \sum_\beta \frac{|\langle \beta | H' | \alpha \rangle|^2}{S - i(\bar{\omega}_\alpha - \bar{\omega}_\beta)} + \sum_\mu \frac{|\langle \mu | H'' | \alpha \rangle|^2}{S - i(\bar{\omega}_\alpha + \Omega - \Omega_\mu)} \right\} \quad (28)$$

Os zeros da função $S - i \Sigma(S)$ podem ser encontrados escrevendo-se S em termos de sua parte real e imaginária, no limite em que H' e H'' são considerados pequenos.

Neste limite, encontra-se:

$$\Sigma = \frac{i\pi}{\hbar^2} \sum_{\beta} |\langle \beta | H' | \alpha \rangle|^2 \delta(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha}) + \sum_{\mu} |\langle \mu | H'' | \alpha \rangle|^2 \delta(\Omega_{\mu} - \Omega - \omega_{\alpha})$$

..... (29)

onde as correções reais de segunda ordem em H' e H'' foram desprezadas frente à presença da correção $\langle \alpha | H' | \alpha \rangle$ de 1ª ordem. Para essas equações supôs-se que a densidade de modos varie suavemente na escala de $\langle \alpha | H' | \alpha \rangle / \hbar$. Invertendo-se a equação (27) uma expressão para $F_{\alpha}(t)$ é encontrada, a qual, no limite de tempos longos assume a seguinte forma:

$$F_{\alpha}(t) = \frac{e^{i\left(\Omega - \omega + \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle}{\hbar}\right)t}}{i\left(\Omega - \omega + \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle}{\hbar}\right) + \frac{\Gamma_{\alpha}}{2}} \quad (30)$$

onde

$$\Gamma_{\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\beta} |\langle \beta | H' | \alpha \rangle|^2 \delta(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) + \sum_{\mu} |\langle \mu | H'' | \alpha \rangle|^2 \delta(\Omega_{\mu} - \Omega - \omega) \quad (31)$$

é o tempo de vida do estado vibracional $|\alpha\rangle$.

As amplitudes de probabilidade de encontrar-se o sistema nos estados $|\beta\rangle$ e $|\mu\rangle$ são então encontradas pela substituição da equação (30) nas equações (25) e (26). Para tempos longos, as probabilidades de transição por unidade de tempo para esses estados é dada por:

$$P_{\alpha}(\omega) = \frac{2|T|^2 \pi}{\hbar^2} \frac{\frac{\Gamma_{\alpha}}{2}}{\left(\omega - \Omega - \frac{\langle \alpha | H | \alpha \rangle}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_{\alpha}}{2}\right)^2} \quad (32)$$

A intensidade da absorção é então dada por :

$$I(\omega) = I_0 \left\langle \frac{\frac{\Gamma_{\alpha}}{2}}{\left(\omega - \Omega - \frac{\langle \alpha | H' | \alpha \rangle}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_{\alpha}}{2}\right)^2} \right\rangle_T \quad (33)$$

onde $\langle \dots \rangle_T$ denota média térmica sobre os estados $|\alpha\rangle$.

Na hipótese de que as contribuições provenientes de H'' sejam independentes dos estados iniciais $|\alpha\rangle$ (como discutido anteriormente), no apêndice B é mostrado que a equação acima se reduz a :

$$I(\omega) = I_0 \frac{\left\langle \frac{\Gamma_{\alpha}}{2} \right\rangle_T}{\left(\omega - \Omega - \frac{1}{\hbar} \langle \langle \alpha | H' | \alpha \rangle \rangle_T\right)^2 + \left(\left\langle \frac{\Gamma_{\alpha}}{2} \right\rangle_T\right)^2} \quad (34)$$

indicando uma linha de absorção lorentziana centrada na posição

$$\omega = \Omega + \frac{1}{\hbar} \langle \langle \alpha | H' | \alpha \rangle \rangle_T \quad (35)$$

e largura (FWHM)

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left\langle \sum_{\beta} \left| \langle \beta | H' | \alpha \rangle \right|^2 \delta(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha}) \right\rangle_T \quad (36)$$

onde a parcela Γ_0 (independente da temperatura) é devida à transferência da excitação eletrônica para a banda lateral 4f⁶5d.

As expressões (35) e (36) acima , juntamente com a equação (22) representam as equações centrais do presente trabalho .

De posse do hamiltoniano clássico H' dado pela equação (22) com $\alpha^* = 5.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, sua versão quântica é trivialmente obtida pela mera substituição do campo clássico $\vec{P}_e$ por seu equivalente -operador de campo⁽¹⁷⁾, isto é ,

$$\vec{P}_e = \left(\frac{\hbar}{2 \gamma \omega_0 v N} \right)^{1/2} \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{q}}{q} \left\{ a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{\vec{q}} \right\} \quad (37)$$

onde N é o número de células do cristal , $v = 40.758 \text{ Å}^3$ o volume de sua célula unitária e

$$\gamma^{-1} = \frac{\omega_0^2}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (38)$$

e o parâmetro de acoplamento de Fröhlich com $\epsilon_{\infty} = 2.05$ e $\epsilon_0 = 6.53$ e $\omega_0 = 463 \text{ cm}^{-1}$ sendo a frequência de fonons LO de grandes comprimentos de onda . Naturalmente todas essas grandezas referem-se ao cristal de CaF_2 ⁽¹⁾ e $a_{\vec{q}}^{\dagger}$, $a_{\vec{q}}$, satisfazendo as regras usuais de comutação , são operadores de criação e destruição de fonons LO da rede de CaF_2 .

Desta forma :

$$H' = -\frac{1}{2} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \frac{\hbar \alpha^*}{2 \gamma \omega_0 v N} \left(\sum_q \frac{\vec{q}}{q} \left[a_{\vec{q}}^* + a_{\vec{q}} \right] \right)^2 \quad (39)$$

A equação acima, quando combinada com a equação (35), leva imediatamente à uma equação para o centro de gravidade das transições observadas, isto é

$$\delta \Omega = -\frac{8\pi}{9} \left(\frac{\alpha^*}{v} \right) \omega_0 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) n_{LO} = -55 \text{ cm}^{-1} n_{LO} \quad (40)$$

onde

$$n_{LO} = \left(\frac{\hbar \omega_0}{e k T} - 1 \right)^{-1} \quad (41)$$

é o número de ocupação de fonons LO na temperatura T. A constante de proporcionalidade de 55 cm^{-1} encontrada teoricamente, está em excelente acordo o valor experimental derivado da Figura 7 de 50 cm^{-1} . O fato das linhas se deslocarem para o vermelho é uma consequência imediata do caráter negativo definido do operador H' .

O cálculo teórico do comportamento das larguras de linha é efetuado substituindo a equação (39) na equação (36). Desse modo, encontra-se

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \frac{\hbar \alpha^*}{2 \gamma \omega_0} \right]^2 \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \frac{\vec{q} \cdot \vec{q}'}{q^2} \delta(\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}'}) n_{\vec{q}} (1 + n_{\vec{q}'}) \quad (42)$$

Como observamos anteriormente o comportamento da largura de linha depende da densidade de estados iniciais (via soma em $\vec{q}$) e da densidade de estados finais (via soma em $\vec{q}'$). Como a soma é feita em todas as direções tanto em $\vec{q}$ como em $\vec{q}'$ o caráter direcional da densidade de estados torna-se menos importante. Por essa razão tomamos uma densidade de estados parabólica e isotrópica para $\omega_{\vec{q}}$, isto é

$$D(\omega) \propto (\omega - \omega_0)^{1/2} \quad (43)$$

A constante de proporcionalidade envolvida nessa dependência pode ser derivada dos dados experimentais (obtidos por espalhamento de neutrons lentos) para o espectro de fonons LO publicados na literatura⁽¹⁸⁾. De acordo com esses dados, o intervalo espectral da dispersão (vide Figuras 9 e 10) compreende aproximadamente $\Delta\omega \cong 100 \text{ cm}^{-1}$. Esse dado, juntamente com o fato de que a integração de $D(\omega)$ sobre esse intervalo deve resultar no número total de células N , determina univocamente a constante de proporcionalidade envolvida na equação (43).

Desta forma, encontra-se

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{16 \pi^3}{27} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right)^2 \frac{\omega_0^2}{\Delta \omega} \left(\frac{\alpha^*}{v} \right)^2 n_{LO} (T)$$

$$= \Gamma_0 + 73 \text{ cm}^{-1} n_{LO} (T) \quad (44)$$

onde termos da ordem de n_{LO}^2 ($n_{LO} \sim 10^{-2}$) forem desprezados.

Fig.9- Espectro vibracional de CaF_2 obtida por espalhamento de neutrons lentos.

Fig.10- Densidade de modos vibracionais de CaF_2 obtida através da parametrização dos resultados obtidos por neutrons lentos.

A constante de proporcionalidade de 73 cm^{-1} encontrada teoricamente , é para ser comparada com o valor experimental de $\sim 67 \text{ cm}^{-1}$ derivados do experimento . Novamente , o acordo entre teoria e experimento é excelente e se constitui em importante evidência (tanto quanto foi a posição das linhas) para os mecanismos microscópicos propostos neste trabalho .

III. Conclusões

Uma teoria para o comportamento de transições eletrônicas $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} em CaF_2 foi desenvolvida e os resultados usados na interpretação dos dados experimentais disponíveis para essas transições.

Partindo-se da observação que os estados excitados da configuração $4f^7$ do íon Eu^{2+} estão relativamente próximos do centro de gravidade das configurações $4f^6 5d$ desse íon, propõe-se um mecanismo de acoplamento dipolar do íon com modos óticos da rede foi proposto, cujo mérito principal é permitir um cálculo de primeiros princípios para a dependência na temperatura do espectro observado.

O mecanismo é inédito e contrasta com outros mecanismos propostos na literatura, onde grandezas que descrevem o acoplamento de defeitos substitucionais com modos acústicos são encaradas como parâmetros de ajuste e sobre as quais nenhuma pergunta posterior é dirigida.

Os resultados derivados da presente teoria mostram surpreendente concordância com os resultados experimentais, não só na dependência funcional do espectro com a temperatura, mas fundamentalmente com os parâmetros de acoplamento que são encontrados sem artifícios de ajuste.

No que se refere à posição das linhas, a interpretação teórica dos resultados é feita em termos da existência de um momento de dipolo adicional e seu acoplamento com as flutuações do campo local devido a fonons LO da rede de CaF_2 .

A interpretação teórica do comportamento e as larguras de linha é feita em termos do tempo de vida dos estados vibrônicos finais e consiste basicamente na soma de duas parcelas; a primeira delas, independente da temperatura, é devida ao tempo de vida finito adquirido pelos estados frente a transferência da excitação para a banda lateral $4f^6 5d$ que se superpõe com esses estados. A segunda, fortemente dependente da temperatura, representa o tempo de vida finito adquirido pelos estados frente a possibilidade de seu espalhamento, via acoplamento dipolar com a rede, a outros de mesma energia e mesma configuração eletrônica.

Apêndice A

Neste apêndice, o decaimento exponencial na amplitude q_j de uma coordenada normal q_j do hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2} \sum_j \left(\dot{q}_j^2 + \omega_j^2 q_j^2 \right)$$

é calculado em termos de um acoplamento bilinear nessas coordenadas,

$$H' = \sum_{ij} A_{ij} q_i q_j \quad (A_{ij} = A_{ji})$$

introduzido no instante $t = 0$.

Por teoria de perturbação, as equações de movimento do sistema para $t > 0$ são dadas por

$$\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = -2 \sum_{i \neq j} A_{ij} q_i \quad (\text{A.1})$$

$$\ddot{q}_i + \omega_i^2 q_i = -2 A_{ij} q_j \quad (\text{A.2})$$

onde $\omega_j^2 = \omega_i^2 + A_{ii}$.

Tomando-se a transformada de Laplace das equações (A.1) e (A.2) com as condições iniciais $q_j(0) = 1$, $\dot{q}_j(0) = 0$ e $q_i(0) = \dot{q}_i(0) = 0$, encontra-se

$$\tilde{q}_j(S) = \frac{S}{S^2 + \omega_j^2 - 4 \sum_{i \neq j} \frac{(A_{ij})^2}{S^2 + \omega_i^2}} \quad (\text{A.3})$$

Os polos da função $q_j(S)$ podem ser facilmente encontrados numa aproximação onde as correções reais de segunda ordem para ω_j são desprezadas e na hipótese que a densidade de modos varie suavemente no intervalo espectral determinado pelos acoplamentos A_{ij} . Desse modo, a inversão da equação (A.3) resulta

$$q_j(t) = e^{-\Gamma_j t/2} \cos(\omega_j t) \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\Gamma_j = 2\pi \sum \frac{(A_{ij})^2}{\omega_i \omega_j} \delta(\omega_i - \omega_j) \quad (\text{A.5})$$

Através da equação (A.4), a energia média contida no j -ésimo modo no instante t é dada por

$$E_j(t) = E_j(0) e^{-\Gamma_j t}$$

Apêndice B

Neste apêndice é mostrado que a média térmica de lorentzianas é uma lorentziana centrada na posição e de largura dadas respectivamente pelas equações (35) e (36).

A equação (33) pode ser escrita como

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{it(\omega - \Omega)} \langle e^{-i\omega_\alpha t} e^{-\frac{\Gamma_\alpha |t|}{2}} \rangle_T \quad (\text{B.1})$$

onde $\langle \dots \rangle$ denota média térmica sobre os estados iniciais num ensemble canônico à temperatura T .

Como visto anteriormente, a quantidade ω_α é linear no número de quanta n_j dos diversos modos, enquanto F_α é uma função bilinear simétrica dos números de quantas n_i e n_j . Portanto, a média térmica do integrando da equação (B.1) se reduz ao cálculo de uma grandeza tendo a seguinte forma geral:

$$g(f_1, f_2, \dots, f_N) = \langle e^{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i n_i} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j F_{ij}} \rangle_T \quad (\text{B.2})$$

onde N denota o número de células do cristal e $F_{ij} = F_{ji}$.

Tomando-se a média térmica sobre n_i pode-se mostrar que $g(f_1, f_2, \dots, f_N)$ satisfaz a seguinte relação de recorrência

$$g(f_1, f_2 \dots f_N) = e^{\frac{1}{N} f_1 \langle n_1 \rangle} g(0, f_2 + \frac{1}{N} \langle n_1 \rangle F_{12}, \dots, f_N + \frac{1}{N} \langle n_N \rangle F_{1N}) + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \quad (B.3)$$

onde $\langle n_j \rangle$ denota o número médio de quanta no j -ésimo modo vibracional.

Iterando-se a equação acima $N-1$ vezes, é facilmente visto que

$$g(f_1, f_2 \dots f_N) = e^{\frac{1}{N} \sum f_i \langle n_i \rangle} e^{\frac{1}{N^2} \sum_{i > j} F_{ij} \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle} + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (B.4)$$

Em vista desse resultado, a equação (B.1) pode ser escrita, no limite de $N \rightarrow \infty$, como

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{it(\omega - \Omega)} e^{-i \langle \bar{\omega}_\alpha \rangle_T t} e^{-\langle \Gamma_\alpha \rangle_T |t|} dt$$

$$= I_0 \frac{\langle \frac{\Gamma_\alpha}{2} \rangle_T}{\left(\omega - \Omega - \langle \bar{\omega}_\alpha \rangle_T\right)^2 + \left(\langle \frac{\Gamma_\alpha}{2} \rangle_T\right)^2} \quad (B.5)$$

Referências Bibliográficas

- (1) . *Crystals with the Fluorite Structure* , W. Hayes ed . Clarendon Press , Oxford (1974) .
- (2) . G. H. Dieke , *Spectra and Energy levels of Rare Earth Ions in Crystals* , Interscience Publishers (1968) .
- (3) . Griffith , *The Theory of Transition Metal Ions* , Camb. Univ. Press (1977) .
- (4) . M. C. Downer ; C. D. C. Montalvo and H. Croswhite , Phys. Rev. B **28** , 4931 (1983) .
- (5) . U. Fritzler and G. Schaak , J. Phys. C **9** , L23 (1976) .
U. Fritzler , Z. Phys. B **27** , 289 (1977) .
L. A. O. Nunes , F. M. Matinaga and J. C. Castro , Phys. Rev. B **32** , 8356 (1985) .
M. Casalboni et al , Phys. Rev. B **34** , 2936 (1986) .
- (6) . W. E. Bron and M. Wagner , Phys. Rev. **145** , 689 (1966) .
V. E. Karapetyan and P. P. Feofilov , Sov. Phys. - Opt. and Spectroscopy **14** , 234 (1963) .
- (7) . A. B. Fowler , *The Physics of Color Centers* , Academic Press , NY (1969) .
- (8) . C. Kittel , *Quantum Theory of Solids* , John Wiley , NY (1963) .
- (9) . D. E. McCumber , J. Math. Phys. **5** , 221 (1964) .

- (10). D. E. McCumber and M. D. Sturge , J. of Appl. Phys. **44** , 1683 (1963).
- (11). G. J. Small , Chem. Phys. Lett. **57** , 501 (1978).
- P. de Bree and D. A. Wiersma , J. Chem. Phys. **70** , 790 (1979).
- (12). J. C. Castro , Tese de Livre-Docência , DFCM-IFQSC (1984).
- (13). L. A. O. Nunes , Tese de Mestrado , DFCM-IFQSC (1983).
- (14). J. H. Van Vleck , Phys. Rev. **57** , 426 (1940).
- (15). Max Born and K. Huang , *Dynamical Theory of Crystals Lattices* , Oxford Univ. Press (1954).
- (16). D. H. Kühner , H. V. Lauer and W. E. Bron . Phys. Rev. B **5** , 4112 (1972).
- (17). J. M. Ziman , *Electrons and Phonons* , Oxford Univ. Press (1960).
- (18). M. M. Elcombe and A. W. Pryor . J. Phys. C **3** , 492 (1970).
- (19). *Crystals with the Fluorite Structure* , W. Hayes ed . Clarendon Press , Oxford , (1974), pg. 294 .
- (20). L. D. Landau and E. M. Lifshitz , *Quantum Mechanics* , Pergamon Press (1977) pg. 282 .
- (21). Di Bartolo , Optical Interaction in Solids - Willy (1968) .