USP / IFQSC / SBI
8-2-000626

ESPECTROSC[illegible] E RAMAN DO $GdAlO_3$ PURO E DOPADO COM ÍONS DE TERRAS RAR[illegible]

Vanderlei Salvador Bagnato

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em "Física Básica".

Orientador:

Prof.Dr.Sergio Carlos Zilio

São Carlos

1 9 8 3

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Vanderlei Salvador Bagnato

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE julho DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Sergio Carlos Zilio - Orientador

Dr. Oscar Hipólito

Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo

À Walter e Antonia,
meus pais

À Silvia, pela compreensão
amor e carinho, o meu
agradecimento especial

Os meus agradecimentos

Ao Prof.Sérgio C.Zilio pela amizade, orientação e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof.Milton F.de Souza pela orientação inicial e apoio.

Ao Prof.Jarbas C.Castro pela gentileza e dedicação durante as discussões e pelas valiosas sugestões.

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

Ao colega Luiz A.O.Nunes pela colaboração nas várias etapas do trabalho.

Ao Sr.Domingos Aiello pela boa vontade com que colaborou nas medidas experimentais.

Ao Prof.S.Ragusa pela discussões e sugestões.

Aos Profs.Lidério. Silvio, Valério, Cristina e Oscar pela colaboração à minha formação.

Aos colegas H.Gallo e J.Frigo pela amizade e colaboração.

Ao Prof.Gilberto Gualberto (UNICAMP) pela colaboração na obtenção dos espectros Raman.

Aos órgãos financiadores: FAPESP, CAPES, CNPq e FINEP.

Enfim, a todos os colegas do DFCM.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS..... i
LISTA DE TABELAS..... iii
RESUMO..... iv
ABSTRACT..... v

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO II- CONSIDERAÇÕES GERAIS..... 3

2.1. Introdução..... 3
2.2. Interação da radiação com a matéria..... 3
2.2.1. Absorção de radiação por uma rede perfeita..... 3
2.2.2. Efeito Raman..... 6
2.2.3. Absorção da radiação devido à transições eletrônicas..... 8
2.3. Princípios de análise dos modos de vibração de um cristal..... 9
2.3.1. Técnicas de teoria de grupos e determinação das regras de seleção... 10
A) Aproximação do grupo local..... 11
B) Aproximação do grupo fator..... 12
C) Método da correlação..... 14
2.3.2. Cálculo das frequências dos modos normais..... 18
2.4. Teoria do campo cristalino..... 19
2.5. Propriedades do $GdAlO_3$..... 22
2.5.1. Propriedades magnéticas e ópticas.. 22
2.5.2. Estrutura cristalina..... 23

CAPÍTULO III-TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Introdução..... 28
3.2. Espectroscopia dispersiva no infravermelho 28
3.3. Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho distante..... 29
3.4. Espalhamento Raman..... 34
3.5. Dewars usados..... 34
3.6. Amostras..... 37

CAPÍTULO IV- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Introdução..... 39
4.2. Caracterização das amostras..... 39
4.3. Espectros no infravermelho médio e distante..... 42
4.4. Espalhamento Raman do $GdAlO_3$..... 45
4.5. Espectroscopia no infravermelho do sistema $GdAlO_3 + Eu^{+3}$..... 48

CAPÍTULO V- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Introdução..... 57
5.2. Espectros no infravermelho médio..... 57
5.3. Espectros no infravermelho distante..... 69
5.4. Espalhamento Raman..... 70
5.5. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$... 71

CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS... 91

APÊNDICE A - INTRODUÇÃO À TEORIA DE GRUPOS..... 95

APÊNDICE B - ANÁLISE DOS MODOS VIBRACIONAIS DE MOLÉCULAS, APLICAÇÃO À MOLÉCULA OCTAÉDRICA XY_6..... 103

APÊNDICE C- CAMPO LIGANTE..... 113

APÊNDICE D- TABELAS..... 122

BIBLIOGRAFIA..... 128

LISTA DE FIGURAS

Fig.1 - Relações de dispersão para fóton e fonons..... 5
Fig.2 - Espalhamento do fóton com absorção de energia..... 6
Fig.3 - Espalhamento do fóton com ganho de energia..... 7
Fig.4 - Representação do espalhamento Raman..... 7
Fig.5 - Diagrama de fases magnéticas do $GdAlO_3$..... 22
Fig.6 - Estrutura cúbica perovskite perfeita (ABO_3)..... 23
Fig.7 - Célula ortorrômbica do $GdAlO_3$..... 24
Fig.8 - Projeções da célula unitária do $GdAlO_3$..... 26
Fig.9 - Coordenação do átomo de Al no $GdAlO_3$..... 26
Fig.10 - Distorção ortorrômbica do $GdAlO_3$..... 27
Fig.11 - Esquema óptico do espectrômetro PE-180..... 29
Fig.12 - Interferômetro de Michelson..... 30
Fig.13 - Esquema do interferômetro utilizado..... 32
Fig.14 - Sistema de aquisição de dados..... 33
Fig.15 - Sistema experimental para espectroscopia Raman..... 34
Fig.16 - Dewar da Janis usado nos experimentos..... 36
Fig.17 - Modificações no Dewar da Janis para acomodar o bolômetro..... 37
Fig.18 - Difratograma de raio-X do $GdAlO_3$..... 40
Fig.19 - Padrões de difração Laue do $GdAlO_3$ puro e dopado.... 41
Fig.20 - Espectro de transmissão do $GdAlO_3$ puro ($4000-300cm^{-1}$) 43
Fig.21 - Espectro $1500-400cm^{-1}$ para $GdAlO_3$..... 43
Fig.22 - Espectro $900-300cm^{-1}$ para o $GdAlO_3$ puro..... 44
Fig.23 - Espectro $320-70cm^{-1}$ para o $GdAlO_3$ puro..... 45
Fig.24 - Espectro Raman ($800-300cm^{-1}$) para $GdAlO_3$..... 46
Fig.25 - Espectro Raman ($300-20cm^{-1}$) para $GdAlO_3$..... 46
Fig.26 - Espectro Raman em várias polarizações do $GdAlO_3$..... 47
Fig.27 - Espectro Raman em várias polarizações do $GdAlO_3$..... 48
Fig.28 - Transições eletrônicas observadas em $GdAlO_3$ - Eu^{+3}.. 49
Fig.29 - Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ em torno de $2850cm^{-1}$..... 50
Fig.30 - Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ em torno de $2850cm^{-1}$. Luz incidindo normal à face B..... 51
Fig.31 - Intensidades normalizadas em função da polarização para as linhas em torno de $2850cm^{-1}$..... 52
Fig.32 - Efeito da temperatura nas transições do Eu^{+3} em $GdAlO_3$..... 52

Fig.33 - Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ em torno de $1900cm^{-1}$ 53
Fig.34 - Transições eletrônicas do Eu^{+3} em torno de $4000cm^{-1}$ .. 53
Fig.35 - Intensidade normalizada das linhas em torno de $4000cm^{-1}$ 54
Fig.36 - Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$, grupo de linhas em torno de $5000cm^{-1}$ 55
Fig.37 - Dependência do fator de amortecimento com a temperatura 58
Fig.38 - Modo externo F_{1u} para o composto ABO_3 61
Fig.39 - Espectro de infravermelho do $NdAlO_3$ (La^{+3}) 67
Fig.40 - Diagrama dos níveis da interação fina do Eu^{+3} 73
Fig.41 - Esquema da abertura do nível $^7F_4$ num campo O_h 76
Fig.42 - Ordenamento e espaçamento relativo dos níveis ^7F_j numa simetria O_h em função do parâmetro X 81
Fig.43 - Efeito da distorção nos níveis $^7F_4$ do Eu^{+3} 82
Fig.44 - Diagramas dos níveis medidos 86
Fig.45 - Esquema completo dos níveis do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ 92
Fig.46 - Transições eletrônicas do Nd^{+3} em $GdAlO_3$ 93
Fig.47 - Espectros de reflexão em monocristais de $GdAlO_3$ 94
Fig.B.1- Coordenadas internas da molécula octaédrica XY_6 107
Fig.B.2- Modos de vibração da molécula XY_6 111
Fig.C.1- Combinações dos momenta angular entre dois elétrons. 114
Fig.C.2- Elétron d numa simetria D_4 119

LISTA DE TABELAS

Tab.I - Coordenadas e posições de Wyckoff dos íons no $GdAlO_3$ 25

Tab.II - Distâncias interplanares no $GdAlO_3$ puro 40

Tab.III- Picos de absorção do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ 56

Tab.IV - Simetrias dos modos vibracionais do octaedro AlO_6 .. 59

Tab.V - Simetrias locais dos átomos do composto ABO_3 59

Tab.VI - Simetrias locais dos átomos no $GdAlO_3$ 62

Tab.VII- Simetria e atividades dos modos do $GdAlO_3$ 65

Tab.VIII- Tipo, atividade e simetria dos modos do $GdAlO_3$ 68

Tab.IX - Valores e classificação dos modos internos do $GdAlO_3$ 69

Tab.X - Valores e classificação dos modos Raman ativos 71

Tab.XI - Níveis da estrutura fina do Eu^{+3} 72

Tab.XII - Caracteres das representações dos estados eletrônicos do Eu^{+3} numa simetria O_h 75

Tab.XIII- Combinações de harmônicos esféricos e simetrias no grupo O_h para os vários J 78

Tab.XIV- Valores dos parâmetros F(4) e F(6) para vários estados 80

Tab.XV - Efeito da distorção sobre os vários níveis do Eu^{+3} .. 83

Tab.XVI - Valores experimentais e teóricos do nível $^7F_4$ 89

Tab.XVII- Valores estimados e calculados para o parâmetro X .. 90

Tab.A.I- Grupos pontuais e operações de simetria 98

Tab.B.I- Caracteres da representação dipolo elétrico de XY_6. 105

Tab.B.II- Caracteres das representações de movimento, rotação e translação da molécula octaédrica XY_6 106

Tab.B.III- Caracteres das representações das coordenadas internas da molécula XY_6 108

Tab.B.IV- Efeito dos operadores de simetria nas coordenadas internas da molécula XY_6 112

Tab.D.I - Caracteres do grupo O_h 122

Tab.D.II - Caracteres do grupo O_h com operações expressas em termos de rotações-inversões 122

Tab.D.III- Caracteres do grupo D_{2h} 123

Tab.D.IV- Caracteres dos grupos Cs e Ci 123

Tab.D.V - Correlação do grupo O_h 124

Tab.D.VI - Correlação do grupo D_{2h} 125

Tab.D.VII- Simetrias locais dos grupos O_h^n e D_{2h}^n 126

Tab.D.VIII- Simetrias locais dos grupos O_h^n e D_{2h}^n 127

RESUMO

Realizamos medidas de transmissão no infravermelho (médio e distante) e espalhamento Raman de amostras de $GdAlO_3$ puras e dopadas com Eu^{+3} para estudarmos as bandas de absorção de fonons $\vec{K}=0$ e as transições eletrônicas nos íons Eu^{+3}.

Conhecendo-se a simetria do $GdAlO_3$ (D_{2h}^{16}) pudemos, utilizando o método da correlação, calcular o número e a simetria dos modos vibracionais, bem como sua classificação em internos e externos. Os resultados experimentais mostram boa concordância com os teóricos e revelam que o $GdAlO_3$ apresenta três regiões distintas no infravermelho, compostas de várias bandas de absorção. Os modos internos estão em torno de $670cm^{-1}$ (estiramento) e $480cm^{-1}$ (flexão) enquanto que os modos externos localizam-se em torno de $200cm^{-1}$.

A interação dos estados eletrônicos do Eu^{+3} com o campo cristalino do $GdAlO_3$ foi estudada inicialmente supondo um campo de simetria O_h e depois introduzindo a distorção ortorrômbica (C_s) de uma maneira perturbativa. Pudemos verificar que a dita distorção levanta totalmente a degenerescência dos níveis ^7F_J (J=0,1,...,6) e torna as transições $^7F_o \rightarrow {}^7F_J$ permitidas.

ABSTRACT

IR and Raman measurements were carried out in pure and Eu^{+3} - doped $GdAlO_3$ with the purpose of understanding their K=0 phonom modes and the Eu^{+3} electronic transitions.

Starting from the $GdAlO_3$ symmetry, (D_{2h}^{16}), the correlation method allows the classification of the number and symmetries of the modes, as well their assignement as either internal or external. Experimental and theoretical results are in good agreement and show three well defined absorption bands in $GdAlO_3$. The internal modes are found to be located around $670cm^{-1}$ (stretching) and $480cm^{-1}$ (bending), while the external modes are around $200cm^{-1}$.

ıe interaction of Eu^{+3} electronic states with the $GdAlO_3$ crystal field were studied by taking into account a small perturbative orthorrombic (C_s) distortion on a crystal field with symmetry O_h. This small distortion lifts completely the degeneracy of the ^7F_J (J=0,1,...,6) levels and allows the $^7J_o \rightarrow {}^7F_J$ transitions.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do gadolínio por Manigmac em 1878, muitos físicos e químicos tem estudado as propriedades de seus compostos, que de uma forma geral tem revelado resultados interessantes não só do ponto de vista de pesquisa básica, mas também nas várias aplicações que se tem encontrado para eles.

Dos diversos compostos existentes, o aluminato de gadolínio ($GdAlO_3$) tem recebido uma atenção especial. Pertencendo a uma família de compostos com estrutura cúbica perovskite, suas aplicações como material ferroelétrico e magnético[1] são assunto de estudos de muitos pesquisadores. No entanto, as dificuldades de obtenção de monocristais com qualidades ópticas satisfatórias tem atrasado o conhecimento de várias de suas propriedades. Sendo o $GdAlO_3$ um excelente sistema para estudos de antiferromagnetos uniaxiais com interação de Heisemberg entre vizinhos, seu comportamento magnético foi extensivamente estudado[2-6], permitindo comparação com resultados teóricos provenientes de diversos modelos.

Recentemente, com a melhoria dos métodos de obtenção de monocristais, o $GdAlO_3$ aparece como forte candidato a utilização como meio ativo em lasers pulsados de alta potência[7]. Isto despertou o interesse em estudar o comportamento de íons, sobretudo Cr^{+3}, como impurezas no $GdAlO_3$[7,8]. Apesar disto, não se encontra na literatura informações a respeito dos espectros infravermelho e Raman deste material.

Com o presente trabalho, iniciamos uma série de estudos aplicando estas técnicas a este sistema. Obtivemos os espectros de transmissão na região do infravermelho (4000-10 cm^{-1}) e de espalhamento Raman, verificando as bandas de absorção de fonons $\vec{K}=0$ e comparamos os resultados experimentais com os previstos usando técni-

cas de teoria de grupos. Isto permitiu-nos obter informações a respeito da natureza das ligações químicas entre os átomos do material e do seu comportamento quando interagindo com radiação eletromagnética.

O efeito de campo cristalino em impurezas de terras raras (Eu^{+3} e Nd^{+3}) foi estudado através de medidas de transições eletrônicas nestas impurezas e uma análise dos resultados usando teoria de grupos permitiu-nos propor um modelo para o campo cristalino do $GdAlO_3$.

No capítulo II faremos uma revisão dos conceitos básicos usados na interpretação dos resultados apresentados no capítulo IV e discutidos no capítulo V. No capítulo III apresentamos as técnicas experimentais usadas e no capítulo VI tiramos conclusões gerais do trabalho.

Para melhor compreensão, apresentamos nos apêndices uma introdução à teoria de grupos, análise dos modos vibracionais de moléculas livres e campo ligante, além de fornecermos as tabelas usadas nos cálculos.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Introdução

Neste capítulo iremos discutir brevemente alguns dos aspectos teóricos envolvidos no presente trabalho e também teceremos considerações sobre o sistema em estudo.

Começaremos discutindo a interação da radiação com a matéria, explicando a excitação dos modos vibracionais de um sólido. Em seguida, a espectroscopia de cristais será brevemente explanada, com exposição dos vários métodos existentes para o cálculo de frequências de vibrações em sólidos. Sendo grande parte do trabalho dedicada ao estudo dos níveis eletrônicos de íons submetidos à ação de campos cristalinos, faremos uma pequena introdução ao estudo de campos cristalinos, situando o caso do $GdAlO_3$ dopado com íons de terras raras. Finalmente o sistema em estudo será discutido no que diz respeito à sua estrutura cristalina.

2.2. Interação da radiação com a matéria

2.2.1. Absorção de radiação por uma rede perfeita

O espectro de absorção de radiação infravermelha em cristais perfeitos ocorre por um processo que consiste na absorção do fóton incidente seguida da emissão de um fonon da rede cristalina. Este processo envolve a criação de um pequeno momento de dipolo elétrico em cada célula unitária, causado pelo deslocamento relativo entre cargas positivas e negativas sob a ação do campo da radiação. A adição destes pequenos momentos sobre todo o cristal resulta num

momento resultante observável.

Com a finalidade de esclarecermos melhor este processo, vamos escrever a Hamiltoniana que descreve a interação do campo de radiação com os modos do cristal. Em termos do potencial vetor $\vec{A}(\vec{a}_{i\nu})$, que descreve a radiação eletromagnética, e da posição $\vec{a}_{i\nu}$ do ν-ésimo íon na i-ésima célula unitária do cristal, temos:

$$H_{int} = \Sigma\{ \frac{e_\nu}{c} |\vec{A}(\vec{a}_{i\nu}) . \dot{\vec{a}}_{i\nu}| + \frac{e_\nu^2}{2m_{i\nu}c^2} | \vec{A}(\dot{\vec{a}}_{i\nu})|^2 \}$$

onde e_ν é a carga do ν-ésimo íon.

A absorção de um fóton é produzida pelo termo linear na expressão acima. O termo em A^2 corresponde às transições nas quais o número de fótons não muda ou muda por um número de dois. Em primeira ordem isso é tudo que pode ocorrer na interação da radiação com os íons do cristal. Explicando melhor o termo quadrático, ele corresponde às transições onde o fóton sofre somente um espalhamento ou então o fóton é absorvido e um novo é emitido, que corresponde a alterar em dois o número de fótons. Por hora consideremos apenas o primeiro termo da Hamiltoniana. Como já dissemos, este termo é responsável pela criação dos fónons. Consideremos a transição que consiste na aniquilação de um fóton de vetor de onda $\vec{k}$ e na criação de um fónon de vetor de onda $\vec{q}$. Nesta reação fóton-fónon devemos ter conservação de momentum e energia. A conservação de momentum é expressa pela igualdade:

$$\vec{k} = \vec{q} + \vec{K}$$

onde $\vec{K}$ é um vetor primitivo da rede recíproca. Por outro lado, a conservação de energia requer que:

$$\omega_q = c|\vec{k}|$$

sendo ω_q a frequência do fônon de vetor de onda $\vec{q}$. Vamos analisar o caso $\vec{K}=0$ (que corresponde à primeira zona de Brillouin). As condições acima discutidas podem ser ilustradas na figura 1, onde estamos representando as relações de dispersão para o fóton e para os fonons de um cristal linear diatômico.

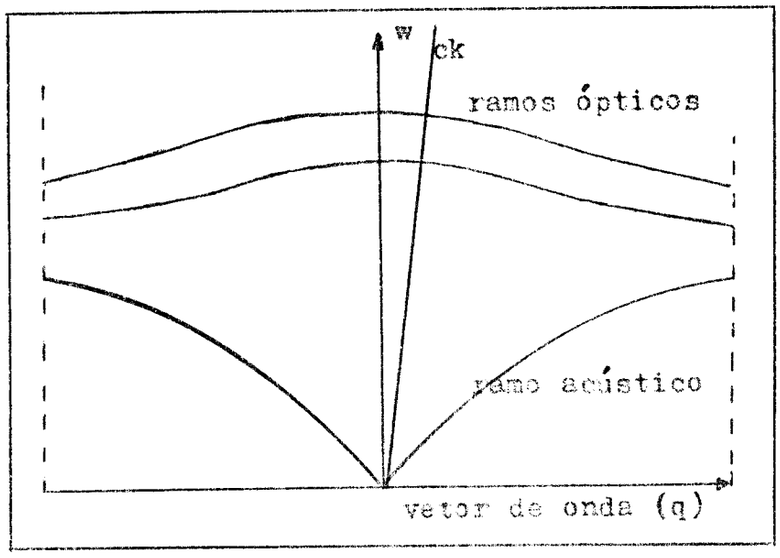

Fig.1 - Relações de dispersão para o fóton (ω=ck) e para os fonons, numa rede linear diatômica.

As intersecções da linha $c|\vec{k}|$ (dispersão do fóton) com as várias linhas $\omega(q)$, fornecem os valores de k para os quais se dá a absorção. Desde que a velocidade da luz é aproximadamente 10^5 vezes a velocidade do som, a linha ck é quase vertical, e assim, somente os valores muito pequenos de $\vec{k}$ são permitidos. Além disto, somente os ramos ópticos é que contribuem na absorção, os ramos acústicos não, pois correspondem à vibrações onde todos os íons deslocam-se para o mesmo lado e isso não é possível de ser feito através de campo elétrico.

Isto permite-nos concluir que ao excitarmos os modos vibracionais com radiação eletromagnética, só os modos do centro da zona de Brillouin é que são excitados. Este ponto será abordado com maiores detalhes mais adiante.

2.2.2. Efeito Raman

A espectroscopia Raman diz respeito ao fenômeno de mudança de frequência por moléculas num gás ou átomos de um sólido. Sendo a frequência da radiação incidente ν_o e uma das componentes espalhadas ν_R, isto significa que houve uma mudança de frequência no espalhamento dada por $\Delta\nu=\nu_R-\nu_o$, que pode ter sinal positivo ou negativo. A frequência ν_R é normalmente chamada de frequência Raman e o conjunto das frequências Raman espalhadas por uma determinada amostra é chamado de espectro Raman desta amostra.

A mudança de frequência $\Delta\nu$ é equivalente a uma mudança de energia $h\Delta\nu$. Para entendermos o espalhamento Raman consideremos um fóton de energia $h\nu_o$ colidindo com os átomos num cristal. Esta colisão pode ser elástica e neste caso a energia do fóton não muda e assim temos o espalhamento Rayleigh. Esta colisão pode, no entanto, ser inelástica e então o fóton perde uma certa quantidade de energia, produzindo no sistema uma transição para um nível de maior energia. Neste caso temos $\Delta\nu<0$ pois o fóton emerge do sistema com uma frequência mais baixa que a incidente (este espalhamento é chamado de Stokes). Isto pode ser visto no esquema da figura 2 onde esta colisão pode ser tratada como uma transição do sistema para um estado virtual (2) ocorrendo a absorção de $h\nu_o$ seguida de um decaimento para o nível (3) com a emissão de $h\nu_R$. Portanto a energia transferida para o sistema é $h(\nu_o-\nu_R)$.

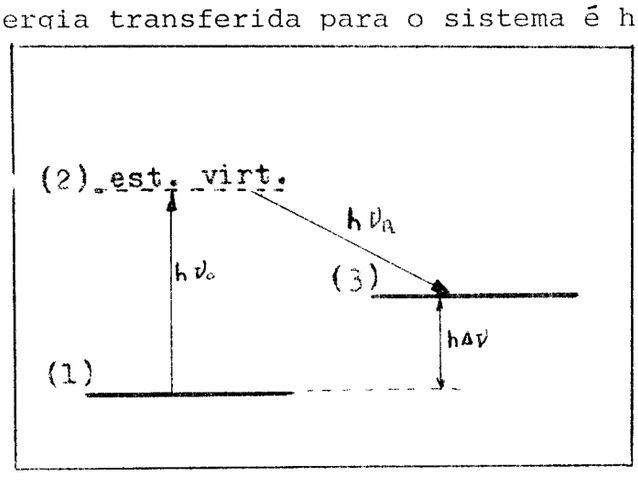

Fig.2 - Esquema representativo do espalhamento de um foton, com absorção de energia.

Pode ocorrer, no entanto, que o sistema já se encontre num estado excitado e a interação com o fóton leve a um abaixamento da energia. Esta situação corresponde à $\Delta\nu$ positivo e o fóton emerge do sistema mais energético do que entrou (espalhamento Anti-Stokes). Esta situação está esquematizada na figura 3.

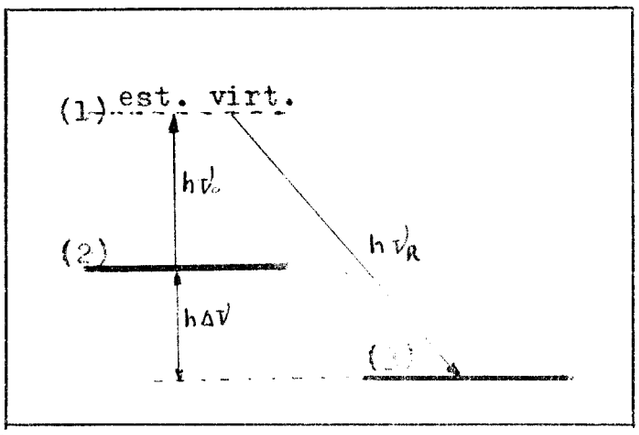

Fig.3. Esquema representativo do espalhamento de um fóton com ganho de energia.

Para espalhamento Raman em sólidos, os níveis (1) e (3) correspondem à níveis vibracionais. Deste modo o espalhamento Raman se faz segundo a criação ou aniquilação de fonons. Os diagramas da figura 4, representam a criação ou aniquilação de fonons produzida pelo espalhamento de um fóton.

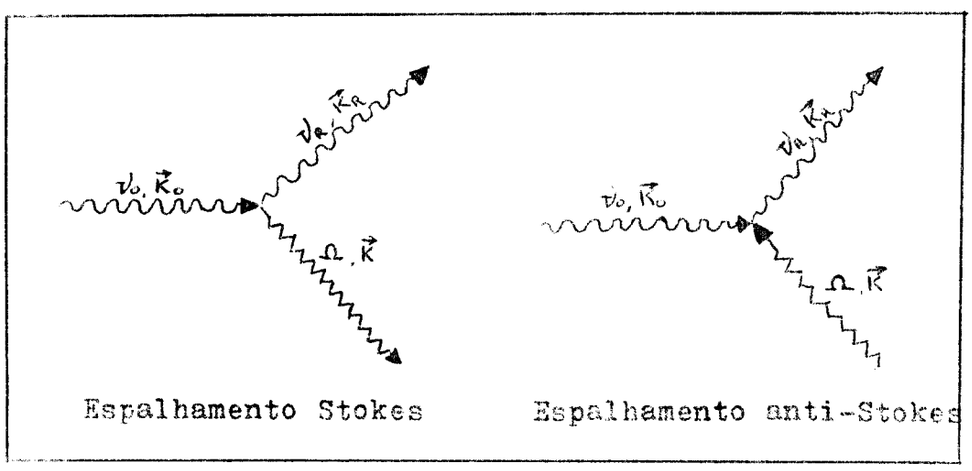

Fig.4. Esquema representativo do espalhamento Raman com criação ou aniquilação de fonons.

2.2.3. Absorção de radiação devido à transições eletrônicas

A interação do campo eletromagnético com os íons do cristal, não só servem para excitar os modos vibracionais pelo mecanismo que discutimos anteriormente, mas também pode promover transições eletrônicas dos elétrons mais externos pertencentes a estes íons. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema elétron mais radiação é escrito como:

$$H = H_o + \frac{e}{\mu c} \vec{A}.\vec{p}$$

sendo o segundo termo a perturbação causada pela radiação sobre o elétron e H_o o Hamiltoniano do elétron na ausência da radiação. Imaginemos dois possíveis estados deste elétron $|K>$ e $|S>$, com energias E_K^o e E_S^o. É fácil mostrar que de toda radiação incidente sobre ele, somente a componente espectral de frequência ω_{KS}, com

$$\omega_{KS} = \frac{E_K^o - E_S^o}{h}$$

é que contribui para a transição $S \to K$. Esta transição está associada com a absorção de um fóton de energia $h\omega_{KS}$. Para transição envolvendo mais de um fóton os argumentos serão diferentes dos que vamos discutir.

Se supuzermos uma onda eletromagnética plana, linearmente polarizada, então $\vec{A}(\omega)=A(\omega)\hat{e}$. A probabilidade da transição $S \to K$ pode ser calculada utilizando-se as técnicas convencionais de teoria de perturbação dependente do tempo. Desta forma obtemos:

$$|C_K(\infty)|^2 \;\alpha\; \left|<K|\exp(i\omega_{KS} \frac{\vec{n}.\vec{r}}{c})\vec{p}.\hat{e}|S>\right|^2$$

A exponencial pode ser expandida e se mantivermos apenas o primeiro termo desta expansão teremos um elemento de matriz do tipo $\langle\vec{K}|\vec{p}|S\rangle$ que mostra-se facilmente, por meio da comutação de H_o e $\vec{p}$ ser igual à $i\mu\omega_{KS}\langle K|\vec{r}|S\rangle$. Assim a probabilidade de transição pode ser escrita como:

$$|C_K(\infty)|^2 \;\alpha\; |\langle K|\vec{r}|S\rangle|^2$$

que é comumente chamada de aproximação de dipolo elétrico.

Este resultado mostra que para termos uma transição via dipolo elétrico o elemento de matriz acima não deve ser nulo. É claro que a expansão que fizemos inicialmente apresenta termos de ordem superiores que em vários casos são extremamente importantes.

2.3. Princípios de análise dos modos de vibração de um cristal[31,32]

Nosso objetivo nesta secção será o de mostrar as várias formas que temos para a análise do espectro vibracional de um cristal. Com o propósito de tornar a discussão mais clara, deveríamos começar discutindo a análise feita sobre uma única molécula e depois passarmos a discutir o conjunto de moléculas formando uma rede cristalina. Esta análise preliminar sobre moléculas isoladas está feita no apêndice B, de modo que passaremos a discutir diretamente o caso dos sólidos.

O espectro de moléculas fixas numa rede difere daquele da molécula livre em dois pontos principais. Em primeiro lugar as regras de seleção são afetadas pela simetria do sólido em torno desta molécula. Em segundo, os graus de liberdade translacionais e rotacionais da molécula livre passam a constituir modos vibracionais do sólido. As frequências correspondentes a estas rota -

ções e translações da molécula como um todo são normalmente referidas como modos externos, para diferir das vibrações internas da molécula individual.

Uma discussão do espectro cristalino apresenta dois problemas: um é a determinação das regras de seleção e simetrias para os modos internos e externos e o outro é a predição das frequências internas e externas e a distinção entre modos rotacionais e translacionais. Nos ateremos aqui ao primeiro problema, fazendo apenas uma breve menção ao segundo.

2.3.1. Técnicas de teoria de grupos e determinação das regras de seleção

A discussão dos modos vibracionais de um sólido utilizando os métodos convencionais da mecânica clássica, é um trabalho árduo e complexo. Em vista destas dificuldades, métodos de análise utilizando-se da teoria de grupos foram desenvolvidas[10], simplificando grandemente o trabalho para previsão dos modos e de suas atividades nos espectros de infravermelho e Raman. Começaremos escrevendo a energia vibracional de um cristal

$$V = \sum_{n} V_n + \sum_{K,n\,(n\neq K)} (V_{nK} + V_e + V_{en})$$

onde estes quatro termos significam respectivamente: a energia potencial das vibrações internas, interações entre vibrações internas, vibrações externas e interações entre vibrações externas. Os métodos desenvolvidos até agora são simplificações do potencial acima. Discutiremos aqui, as três aproximações mais frequentemente usadas: aproximação do grupo local, que usa somente o primeiro termo do potencial, a aproximação do grupo fator, que leva em conta os dois primeiros termos de V e o método da correlação que é seme

lhante ao método do grupo fator.

2.3.1. A) Aproximação do grupo local

Esta técnica foi desenvolvida por Halford[11] e considera a molécula como estando num potencial cuja simetria é a do cristal. O cristal pertence a um dos 230 grupos espaciais S que pode ser decomposto num subgrupo T das operações translacionais e num subgrupo U das operações rotacionais. O subgrupo U será isomorfo a um dos 32 grupos pontuais e é denominado de grupo da célula unitária. A simetria de qualquer ponto da rede pode ser especificada em termos do grupo local (que é o conjunto das operações de simetria para aquele determinado ponto), que é sempre um subgrupo do grupo espacial.

A posição de equilíbrio da molécula na rede define um sítio com uma determinada simetria local. Uma vez determinado este grupo local, deve ser correlacionado com o grupo pontual ao qual a molécula pertence. Isto pode ser feito utilizando-se as tabelas de correlação existentes na literatura[10,12]. Essa correlação vai nos dizer a quais representações os graus de liberdade vibracionais da molécula isolada pertencem quando tal molécula fica sujeita à outra simetria.

Uma vez feita a correlação teremos o efeito do decréscimo da simetria molecular em termos das representações. Teremos como os modos da molécula livre se transformam quando colocada nos pontos de uma rede com esta determinada simetria.

É interessante lembrar que os modos que são inativos na molécula livre, poderão tornar-se ativos quando no sólido e modos degenerados na molécula livre poderão ter esta degenerescência levantada. No entanto o número total de modos sempre se conserva.

Este método acima discutido, é bastante útil na determi

nação dos modos internos de um grupo com ligações predominantemente covalentes, fazendo parte de uma rede cristalina. Apresenta porém a desvantagem de não fornecer informações a respeito dos modos externos.

2.3.1. B) Aproximação do grupo fator

Primeiramente desenvolvido por Bhagavanta e Venkatarayudu[13], seu princípio básico consiste em determinar o número e a atividade dos modos de vibração de uma determinada célula unitária do material. Para um cristal contendo N células unitárias, cada qual contendo n átomos, existem 3nN modos de vibração coletivos. No entanto, somente aqueles modos nos quais os átomos equivalentes estão vibrando em fase é que serão infravermelho ou Raman ativos, pois correspondem aos modos centrais da zona de Brillouin (não estamos levando em conta efeitos como processos de multifonons). Assim, para determinarmos esses modos é necessário apenas estudarmos uma célula unitária pois a situação é a mesma para todas as outras.

Consideremos o grupo fator que consiste no grupo de operações rotacionais que deixam a célula unitária invariante (é o grupo U citado anteriormente). Por exemplo, se tivermos um grupo espacial D_{2h}^{16}, o grupo fator será D_{2h}. Em adição ao grupo fator necessitamos saber: 1) as operações de simetria para as quais cada conjunto de átomos equivalentes é invariante (isto significa que devemos saber a simetria local de cada átomo); 2) o número de células de Bravais contidas em cada célula unitária do material.

Tendo todas estas informações, a determinação dos modos e suas atividades é feita da mesma forma que para moléculas livres usando para isso a tabela de caracter do grupo fator. Para os modos infravermelhos ativos, construimos a representação redutível para o momento de dipolo elétrico $\chi(\mu)=\pm 1+2\cos\theta$. Para a ativi

dade Raman, construimos a representação redutível da polarizabilidade, isto é, $\chi(\alpha)=2\cos\theta(\pm 1+2\cos\theta)$ e procedemos da forma usual, determinando as representações irredutíveis contidas nas representações redutíveis mencionadas acima.

O próximo passo nesta análise do grupo fator é a classificação dos modos encontrados. Dos 3n modos associados com uma célula unitária de n átomos, 3 representam translações do cristal como um todo e são chamados de modos acústicos, não sendo nem infravermelho e nem Raman ativos. Os 3n-3 modos restantes são divididos em externos e internos, sendo que os primeiros podem ser rotacionais ou translacionais.

Seja uma célula unitária contendo z moléculas sendo s o número de grupos estruturais, dos quais m são monoatômicos e q são poliatômicos com p átomos na molécula. Com isto, o espectro dos modos vibracionais consistirá em 3 acústicos, 3(s-1) translacionais, 3q rotacionais e (3p-6)q internos. Para determinarmos os modos de cada tipo, teremos que construir a tabela de caracteres para as várias representações:

$\chi(n)$: Representação do número total de modos

$\chi(T)$: Representação das translações (acústicos)

$\chi(T')$: Representação dos modos internos translacionais

$\chi(R)$: Representação dos modos internos rotacionais

os quais são dados segundo Mitra e Gielesse[14] por:

$$\chi(n) = N_R(\pm 1+2\cos\theta)$$

$$\chi(T) = (\pm 1+2\cos\theta)$$

$$\chi(T') = (N_R(s)-1)(\pm 1+2\cos\theta)$$

$$\chi(R) = N_R(s-m)\chi(p)$$

sendo N_R, $N_R(s)$ e $N_R(s-m)$ respectivamente o número de átomos equi

valentes, o número de grupos estruturais e o número de grupos poliatômicos que permanecem invariantes sob a operação de simetria para a qual vai-se calcular o caracter. O valor de $\chi(p)$ é $1 \pm 2\cos\theta$ para grupos poliatômicos não lineares e para grupos poliatômicos lineares (exceto para as operações C_2 e σ_v que é zero para grupos lineares). Os sinais + e - referem-se respectivamente às rotações próprias e impróprias.

2.3.1. C) Método da correlação[16]

Poderíamos classificar este método como sendo uma versão aperfeiçoada do método do grupo fator tendo sobre este, a vantagem de ser mais prático.

Para utilizarmos o método da correlação são necessárias uma série de informações:

1) Estrutura cristalina: a estrutura cristalina da amostra deve ser conhecida ou então devemos assumir uma certa estrutura e depois com a observação do espectro obtido verificamos se a estrutura proposta é aceitável ou não;

2) Moléculas por célula de Bravais: a unidade cristalográfica poderá ser um múltiplo da célula de Bravais. Esta informação pode ser diretamente obtida da letra maiúscula que representa a estrutura cristalográfica na nomenclatura usual dos cristalógrafos (nomenclatura de Hermann-Mauguin). Para os cristais designados por P, a unidade cristalográfica é a mesma que a célula de Bravais. Para as letras B,C e I a unidade cristalográfica contém respectivamente 2,3 e 4 células de Bravais. A representação irredutível obtida destas unidades cristalográficas conterão 2,3 ou 4 vezes mais vibrações do que as necessárias para representar as vibrações da rede cristalina. Este problema de incluir várias células de Bravais na unidade cristalográfica pode ser eliminado dividindo-se o número de moléculas por unidade cristalográfica pelo

número de pontos de rede desta célula. O número resultante deste cálculo é o número de moléculas no espaço de Bravais (Z^B);

3) Simetria local de cada átomo na célula de Bravais : a posição de equilíbrio de cada átomo está num local da rede que apresenta sua própria simetria, isto é, cada átomo da rede "vê" o resto do cristal com certa simetria que não é necessáriamente a mesma do sólido. Esta simetria local deverá ser um subgrupo da simetria total da célula de Bravais. Para determinação da simetria de cada átomo, existem tabelas de Raio-X que correlacionam o grupo espacial com as possíveis simetrias locais e ainda fornecem o número de átomos equivalentes que apresentam uma determinada simetria. Uma parte desta tabela está transcrita abaixo[15]:

Grupo Espacial	Simetrias locais
$P_{nma} - D_{24}^{16}$	$2C_i(4)$, $C_s(4)$, $C_1(8)$
$\bar{R}_{\bar{3}n} - D_{3d}^{5}$	$3D_3d(1)$, $C_{3i}(2)$, $2C_3(4)$ $C_i(6)$, $C_2(6)$, $C_1(12)$
$I_{a3d} - O_h^{10}$	$C_{3i}(8)$, $D_3(8)$, $D_2(12)$, $S_4(12)$ $C_3(16)$, $2C_2(24)$, $C_1(48)$

O número entre parentêses corresponde ao número de átomos na célula de Bravais com aquela simetria local. O coeficiente de cada possível simetria representa o número de diferentes tipos de átomos com aquela simetria;

4) Correlação do grupo local com o grupo fator: Uma vez conhecida a simetria local de cada átomo na rede de Bravais, devemos saber quais são as representações deste grupo local que contém as translações. Este ponto é de extrema importância porque contém a essência do método da correlação. A idéia é verificar as espécies que contém as translações locais e relacioná-las com o

grupo espacial, já que são estas translações locais dos átomos que constituirão as vibrações da rede. Nas tabelas de correlação encontramos como cada espécie do grupo local se relaciona com o grupo fator. Esta correlação identifica as espécies de vibrações da rede.

A determinação da atividade dos modos infravermelho e Raman é usualmente feita diretamente da tabela de caracteres do grupo fator. Em adição aos caracteres contidos nas tabelas temos outras informações a respeito de como as translações, rotações e tensores de segunda ordem se transformam.

Quando um determinado modo de vibração pertence à representação irredutível que representa as translações (T_x,T_y,T_z) ele será infravermelho ativo, pois como já dissemos nestes modos os átomos deslocam-se de tal forma a criarem um momento dipolar elétrico no grupo de átomos sendo analisado. Para um conjunto de átomos dentro de um sólido, a criação de um momento dipolar corresponde à uma leve translação deste grupo com relação ao resto do cristal, produzindo um desbalanceamento de carga como se fosse um íon fora de sua posição de equilíbrio gerando um dipolo. Desta forma, os modos infravermelhos ativos correspondem a aqueles onde o grupo analisado sofre uma translação.

Da mesma forma, os modos Raman ativos serão aqueles que pertencem a representações irredutíveis que contém os tensores de segunda ordem. Estes tensores estão relacionados com as polarizabilidades relativas aos eixos cristalográficos.

Antes de prosseguirmos com a explicação do método, convém definirmos alguns termos que serão usados:

t^{γ} : número de translações contidas na representação γ do grupo local (pode assumir valores: 1,2 ou 3)

R^{γ} : número de rotações contidas na representação γ do grupo local

f^{γ} : número de graus de liberdade vibracionais presentes em cada representação γ da simetria local: Se n é o número de átomos equivalentes, então:

$$t^{\gamma}.n = f^{\gamma}$$

f_R^{γ} : número de graus de liberdade rotacional. Da mesma forma

$$R^{\gamma}\ n = f_R^{\gamma}$$

a_{γ} : representa o número de graus de liberdade que cada representação local γ contribui para a representação do grupo fator,

$$f^{\gamma} = a_{\gamma}\ \Sigma\ \gamma\ C$$

sendo C a ordem da representação do grupo fator.

A representação irredutível do cristal fornecerá o número de vibrações para cada representação do grupo fator. Esta representação pode ser encontrada combinando-se as representações irredutíveis de cada conjunto de átomos equivalentes

$$\text{conj.at.equiv.} = \Sigma\ a\ .\ .$$

$$\text{cristal} = \text{conj.at.eq.(1)} + \text{conj.at.eq.(2)} + \ldots$$

Esta representação irredutível do cristal contém também as vibrações acústicas (translação do cristal como um todo) que são inativos no infravermelho e devem ser descontados do número total de modos:

$$\text{vibração cristal} = \text{crist} - \text{acústico}$$

Com isto, temos todos os modos e então podemos verificar suas atividades como já discutimos anteriormente.

É importante lembrar que o método da correlação permite apenas a verificação dos modos $\vec{K}=0$ pois a essência do método é justamente analisar uma célula de Bravais e supor que todas as demais unidades do sólido vibram em fase. Isto leva a um fonon que não se propaga na rede e portanto possuindo vetor de onda nulo.

2.3.2. Cálculo das frequências dos modos normais de vibração

Os métodos de teoria de grupos que vimos no ítem anterior somente predizem o número e a simetria de cada modo sem no entanto estimar o valor da frequência de vibração. Sendo assim, outros métodos se fazem necessários para esta estimativa.

Para os modos internos, a molécula pode ser analisada isoladamente devido às suas ligações serem mais fortes e através do conhecimento das constantes de força das ligações entre os vários átomos podemos escrever a energia potencial e cinética em termos das coordenadas generalizadas do sistema. Por meio das equações de Lagrange obtemos um determinante secular que nos fornece as frequências (ver apêndice B).

Para os modos externos a situação é um pouco mais complexa. Os métodos desenvolvidos procuram não somente estimar o valor da frequência como também distinguir entre os modos translacionais e libracionais (rotação da molécula).

Os métodos aproximativos mais amplamente utilizados são: aquele baseado na teoria de Debye[10], o baseado na teoria de Born e von Kármán[14] e o método de Wilson ou da Matriz GF[17]. Este último método é o mais eficiente e consiste em obter as frequências e coordenadas normais através do cálculo dos autovalores e autovetores

da matriz GF, onde G é a matriz de energia cinética e F a matriz de energia potencial. Estas matrizes são obtidas pela adição das matrizes de cada célula de Bravais, que é a menor unidade do sólido no qual não existe dois grupos de átomos que são equivalentes como um resultado simples de translação.

Existe ainda outro método bastante utilizado que consiste na utilização do método da função de Green[18] para achar a solução das equações de movimento do sistema. Este método é bastante utilizado no estudo da dinâmica de redes cristalinas com defeitos .

2.4. Teoria do campo cristalino[19-21]

Os níveis eletrônicos de um determinado íon livre sofrem alterações quando este íon é colocado no interior de um cristal devido ao campo elétrico que os íons vizinhos produzem sobre ele. Para entendermos estas modificações é conveniente conhecermos inicialmente o íon livre.

O Hamiltoniano do íon livre é composto de vários termos que passamos agora a analisar. O mais importante é a interação Coulombiana que consiste da interação do elétron com a carga nuclear (Ze) e com os outros elétrons. Numa aproximação não relativística temos:

$$V_c = \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{|\vec{p}_K|^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \sum_{k>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{jk}}$$

onde $\vec{p}_k$ é o momentum linear e $\vec{r}_k$ é o raio vetor do elétron k.

O próximo termo mais importante é o da interação magnética entre o spin do elétron $\vec{S}_k$ com seu momentum angular $\vec{\ell}_k$

$$V_{LS} = \sum_{jk} (a_{jk}\vec{\ell}_j.\vec{S}_k) + \sum_{jk} (b_{jk}\vec{\ell}_j\vec{\ell}_n + C_{jk}\vec{S}_j\vec{S}_n)$$

onde a_{jk}, b_{jk} e c_{jk} são constantes. Os termos de interação ll e SS foram colocados somente como curiosidade, sendo que normalmente a_{jk} é muito maior que as outras duas constantes, de modo que só o primeiro termo é predominante. Estes são os termos mais importantes, existindo ainda outros menos relevantes como a interação hiperfina entre o spin nuclear e o spin eletrônico e mesmo a interação eletrostática do momentum quadrupolar do núcleo com o elétron.

Quando o íon é colocado num campo cristalino, devemos adicionar a estes termos a contribuição dos ligantes deste íon. Assim, se chamarmos de H_f o Hamiltoniano do íon livre:

$$H_f = V_c + V_{LS} + \text{(outros)}$$

o Hamiltoniano para o íon no cristal deve ser escrito como:

$$H = H_f + V$$

sendo V o potencial dos íons vizinhos.

O potencial V irá competir com os demais termos do Hamiltoniano, principalmente com o termo V_{LS}, podendo ocorrer três casos:

1. $V<V_{LS}$
2. $V_{LS}<V<e^2/r_{jk}$
3. $V>e^2/r_{jk}$

O segundo e o terceiro casos ocorrem normalmente quando estamos tratando com elementos de transição e complexos covalentes, respectivamente. Já o primeiro caso ocorre normalmente quando o íon em questão é uma das terras raras (Eu,Nd,Dy,Ce, etc.). Este caso é normalmente referido como aproximação de campo fraco.

Este problema pode ser matematicamente tratado de uma for

ma relativamente simples. Nesta aproximação de campo cristalino fraco as cargas que produzem V não penetram na região onde encontra-se o íon e portanto este potencial obedece à equação de Laplace:

$$\nabla^2 V = 0$$

que apresenta como solução:

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_{\ell,m} A_{\ell m}\, r^{\ell}\, Y_{\ell}^{m}(\theta,\phi)$$

A perturbação do campo cristalino $V(r,\theta,\phi)$ destrói a simetria esférica que o íon livre possuia. Isto produz um levantamento na degenerescência dos níveis do sistema que não mais apresentam L^2 e L_z como bons números quânticos.

A simetria de $V(r,\theta,\phi)$ será a mesma do cristal. Conhecendo-se esta simetria e as autofunções e autovalores do íon livre, é possível predizer a separação dos níveis de energia e a simetria de cada autoestado quando o íon é colocado no cristal. Para isto a principal ferramenta é a teoria de grupos e métodos de utilização para este problema estão discutidos no apêndice C.

No nosso caso, temos impurezas de terras raras em $GdAlO_3$ e V é pequeno comparado com os demais termos do Hamiltoniano. Dessa forma ele pode ser tratado como uma perturbação ao íon livre e assim o problema pode ser resolvido utilizando-se os métodos usuais da teoria de perturbação.

2.5. Propriedades do Aluminato de Gadolinio ($GdAlO_3$)

2.5.1. Propriedades magnética e ópticas

Os aluminatos de terras raras formam uma importante classe de materiais para estudos magnéticos pois os íons trivalentes de terra rara localizam-se em uma rede quase que perfeitamente cúbica. Os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas do $GdAlO_3$ indicaram uma transição de fase antiferromagnética para temperaturas menores que 3.89K. Estudos de magnetização[22] mostraram que o alinhamento antiferromagnético ocorre ao longo do eixo cristalográfico a. A figura 5 mostra um diagrama de fase do $GdAlO_3$, que apresenta fases antiferromagnéticas, spin-flop e ferromagnética[23].

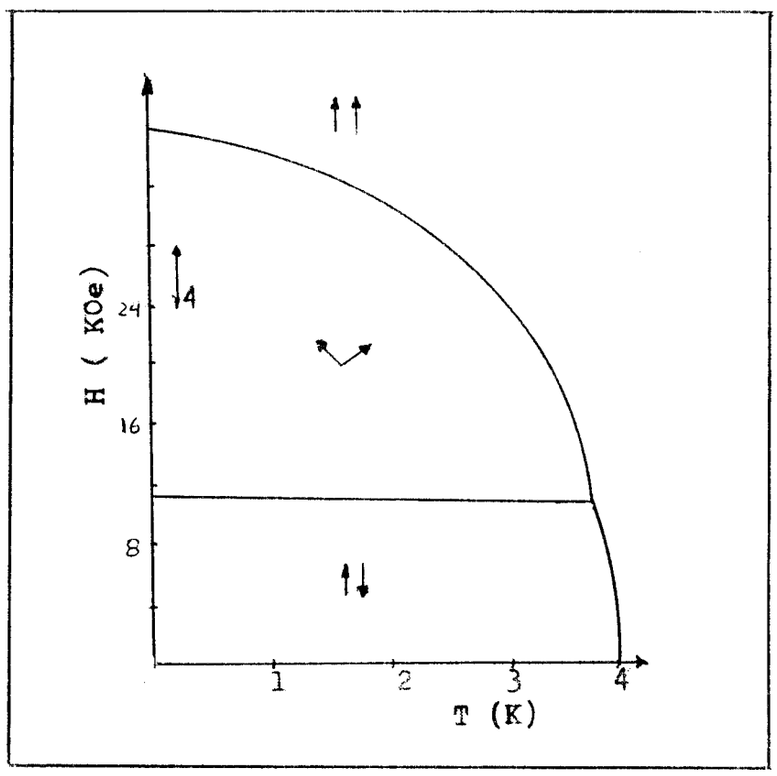

Fig.5. Diagrama de fase magnética do $GdAlO_3$, com os estados: ↑↓ antiferromagnético, ↖↗ "spin-flop" e ↑↑ ferromagnético.

Com respeito às suas propriedades ópticas, o $GdAlO_3$ é

um cristal biaxial[24] com índices de refração iguais a:

$$n_g = 2{,}151 \qquad n_m = 2{,}004 \qquad n_p = 1{,}991$$

onde $\hat{n}_g$, $\hat{n}_p$ e $\hat{n}_m$ são os tensores dos eixos ópticos principais.

2.5.2. Estrutura cristalina

O aluminato de gadolínio, pertence a uma classe de substâncias cuja fórmula geral é dada por ABO_3 onde o raio iônico do cátion A é maior do que o do cátion B[25]. Devido a esta diferença, este composto cristaliza-se numa estrutura denominada perovskita. A estrutura pervskite perfeita consiste de seis ânions 0^{-2} em torno do cátion B^{+3}, formando um octaedro regular. Estes octaedros se localizam nos vértices de um cubo com o cátion A^{+3} no centro, rodeado por doze ânions 0^{-2} e por oito cátions B^{+3} como indicado na figura 6 (a e b).

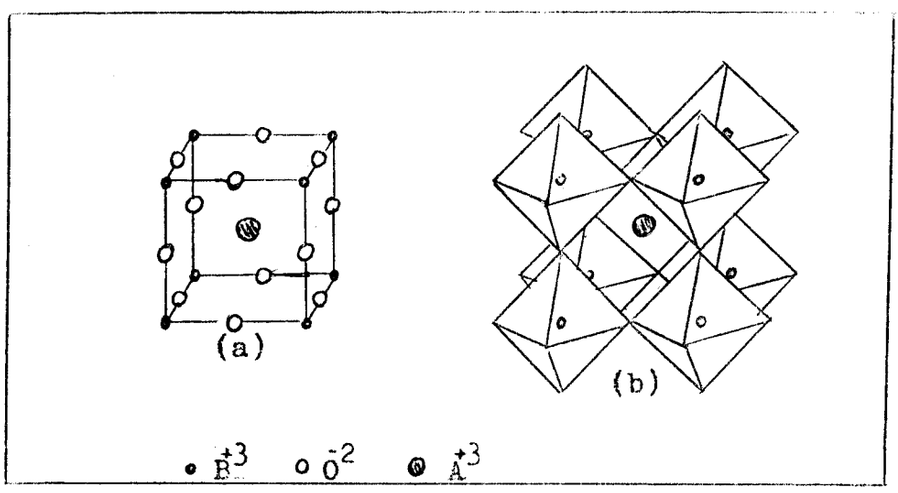

Fig.6. Esquema mostrando a coordenação dos vários íons numa estrutura perovskite perfeita.

Para o caso em que A e B são respectivamente gadolínio e alumínio, a estrutura não é cúbica perfeita mas apresenta uma distorção ortorrômbica[26] que passaremos a discutir com maior detalhe.

Geller[26] (1956) constatou através da análise cristalográ

fica por raio-X de aluminatos de terras raras, Ln AlO_3(Ln=Gd,Sm , Eu,Nd,Dy e La) que os aluminatos de Gd, Sm e Eu são isoestrutu - rais ao ortoferrato $GdFeO_3$ que pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} ou na nomenclatura de Hermann-Mauguin P_{bnm}, apresentando quatro unidades perovskita distorcidas por célula cristalográfica. Por ou - tro lado, os aluminatos de Nd,Pr e La pertencem ao grupo espacial D_{3d}^{5}-(R_{3m}), apresentando duas unidades perovskitas por célula cristalográfica. Baseados nestas informações podemos fazer uma análise estrutural do $GdAlO_3$ através dos dados do seu isoestrutural $GdFeO_3$[26,27].

Na figura 7 mostramos a célula unitária do $GdAlO_3$, onde podemos observar a célula ortorrômbica da estrutura perovskite distorcida.

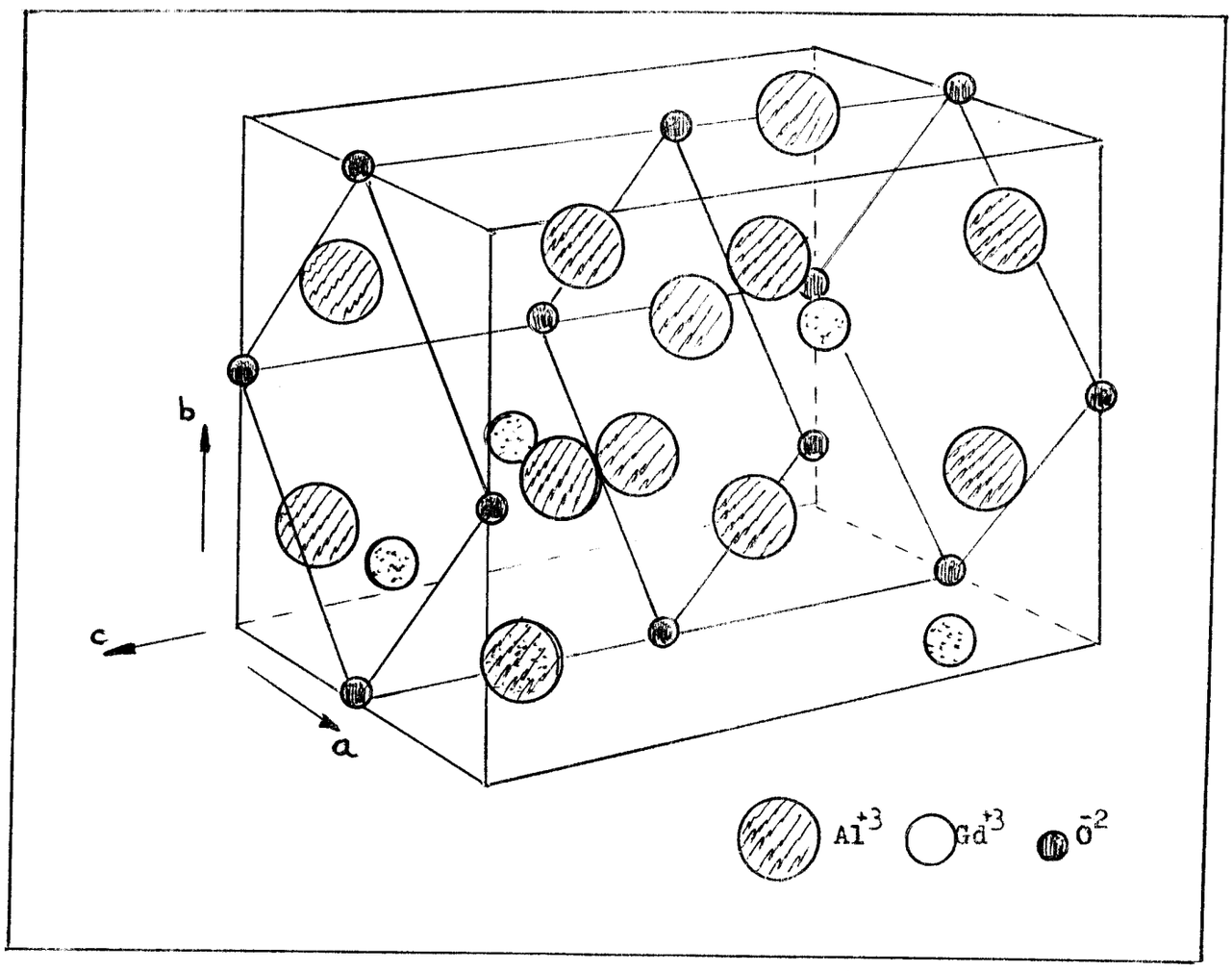

Fig.7. Estrutura do $GdAlO_3$. A célula ortorrômbica é formada pelos Al^{+3}.

Os parâmetros estruturais bem como as posições de Wyckoff para os vários átomos estão mostrados na tabela I.

TABELA I - Coordenadas dos ions no $GdAlO_3$

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

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

Para visualizar melhor a distorção ortorrômbica deste material vamos fazer uma projeção ortogonal dessa estrutura mostrada na figura 7, mostrando planos (001) sucessivos. Isto está mostrado na figura 8. Os números colocados para cada átomo referem-se às suas coordenadas z. O fato de que átomos contidos nos planos de uma mesma família não apresentam a mesma projeção demonstra a distorção com relação à estrutura perfeita mostrada na figura 6.

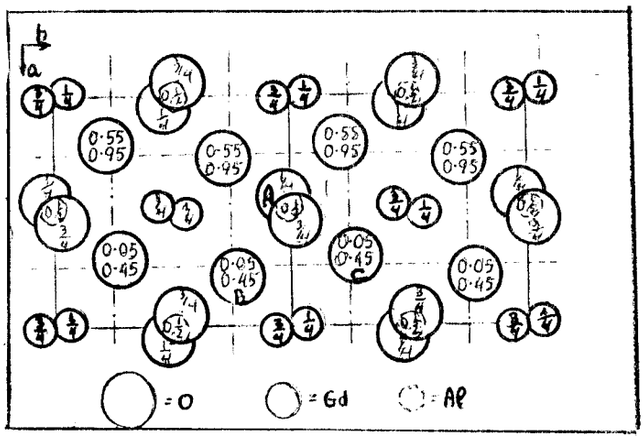

Fig.8. Projeção da célula unitária do $GdAlO_3$ sobre o plano (001).

Vamos escolher na figura 8, três átomos de oxigênio que denotaremos de A,B,e C e isolando um quarto da figura 7 veremos mais claramente esta distorção. Isto está mostrado na figura 9a . Na figura 9b, estamos mostrando todos os átomos ao redor do alumi nio imediatamente acima daqueles mostrados na figura 8.

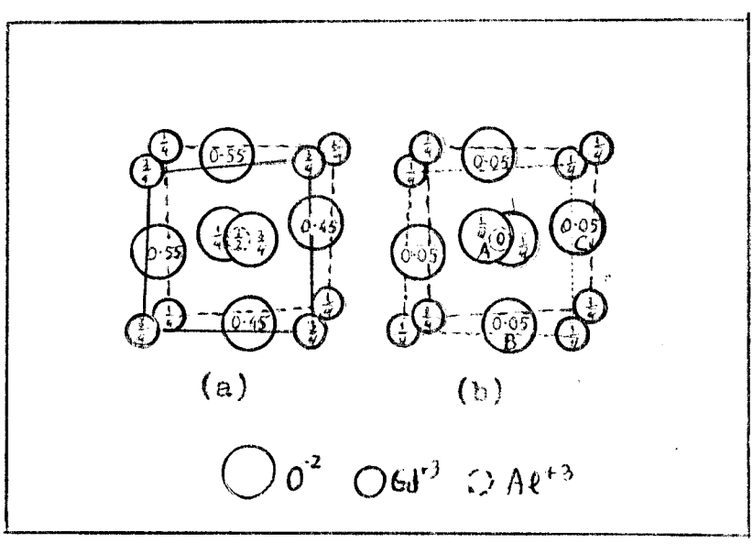

Fig.9. a) Esquema mostrando a distorção do cubo de gado línios ao redor do alumínio.
b) Esquema mostrando as vizinhanças dos oxigênios rotulados na figura 8.

Baseados nestas configurações vemos que enquanto os áto mos de alumínio estão localizados nos vértices de um cubo perfei-

to, os gadolínios localizam-se nos vértices de um cubo distorcido e os oxigênios em torno do alumínio formam um octaedro distorcido. Com respeito aos ângulos internos deste octaedro a distorção provoca certas alterações. Referindo-nos aos átomos rotulados de A,B e C os ângulos são dados por:

$$\text{ângulo } (O_A^{-2} - A\ell - O_C^{-2}) = 89^o$$

$$\text{ângulo } (O_B^{-2} - A\ell - O_C^{-2}) = 91^o$$

$$\text{ângulo } (O_A^{-2} - A\ell - O_B^{-2}) = 83^o$$

Um arranjo dos octaedros AlO_6 visto ao longo do eixo cristalográfico b é mostrado na figura 10. Nesta figura omitimos os átomos de alumínio e gadolínio a fim de proporcionar uma visão mais clara da distorção ortorrômbica.

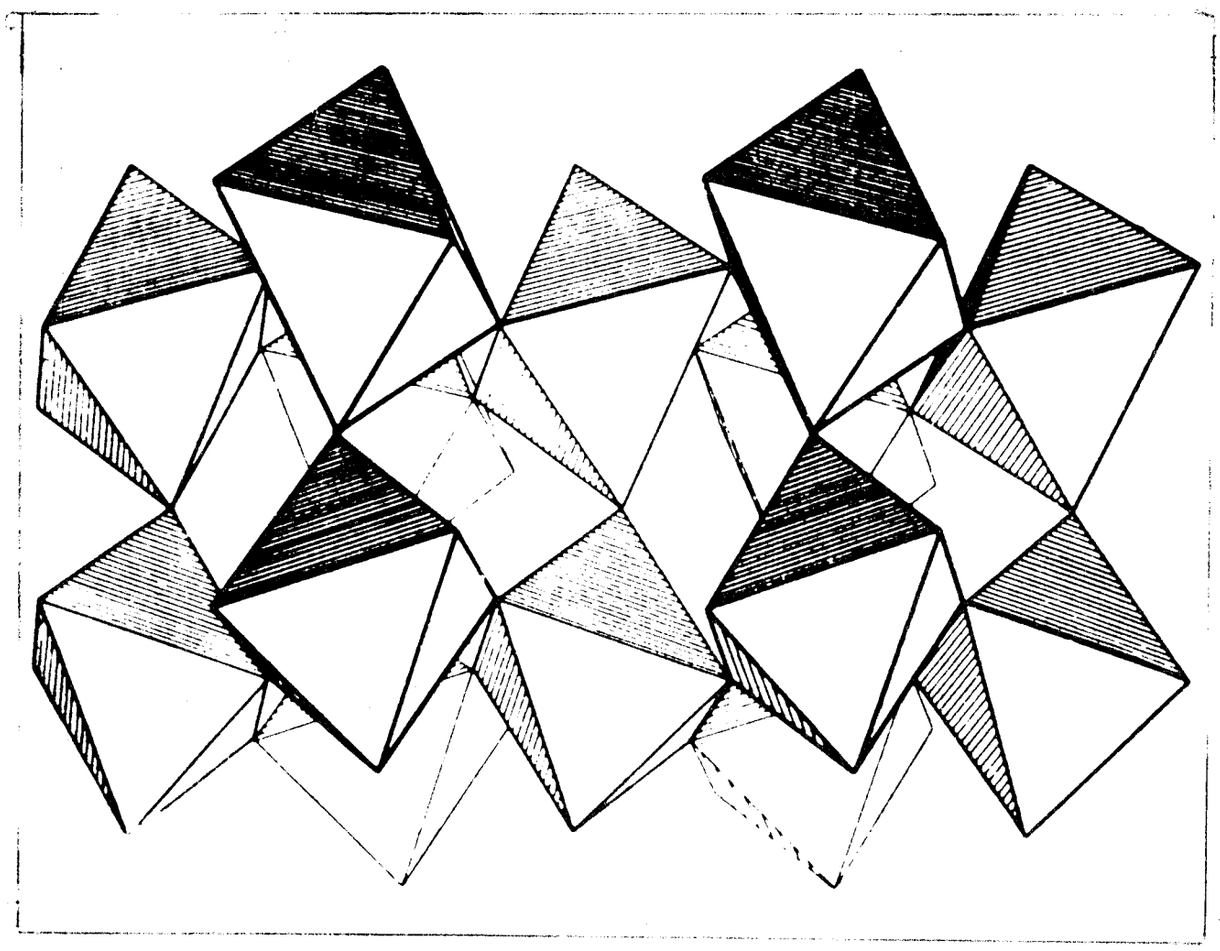

Fig.10. Arranjo dos octaedros AlO_6, mostrando a distorção ortorrômbica do $GdAlO_3$.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Introdução

Neste capítulo discutiremos os métodos experimentais utilizados no decorrer do trabalho. Começaremos discutindo a técnica de espectroscopia dispersiva utilizada na obtenção dos espectros na região do infravermelho médio (4000-300 cm^{-1}). Em seguida, abordaremos a técnica de espectroscopia com transformada de Fourier, usada para as medidas no infravermelho distante (300-15cm^{-1}) e espectroscopia Raman. Finalmente, nos referiremos aos sistemas de Dewar utilizados e à preparação das amostras.

3.2. Espectroscopia dispersiva no infravermelho

As medidas na região espectral de 4000 a 300cm^{-1} foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 180 cujo esquema óptico está mostrado na figura 11. A radiação gerada pelo Globar (G) é colimada por espelhos toroidais e dirigida por espelhos planos e toroidais até o chopper refletor B que gira à 15 Hz. Este chopper além de modular a radiação, tem a finalidade de dividir o feixe em dois, um deles passando pela amostra Am e o outro servindo de referência. Depois da passagem pelo compartimento da amostra, os feixes são recombinados pelo chopper B' que gira à 30 Hz e dirigidas através de espelhos para a fenda de um monocromador do tipo Ebert com f/6.

No monocromador várias redes de difração são montadas sobre um carrossel E que através de sua rotação seleciona a rede em cada intervalo espectral. Cada rede de difração apresenta um movimento de rotação, através do qual é feita a seleção do comprimento

de onda que atingirá o Detetor De.

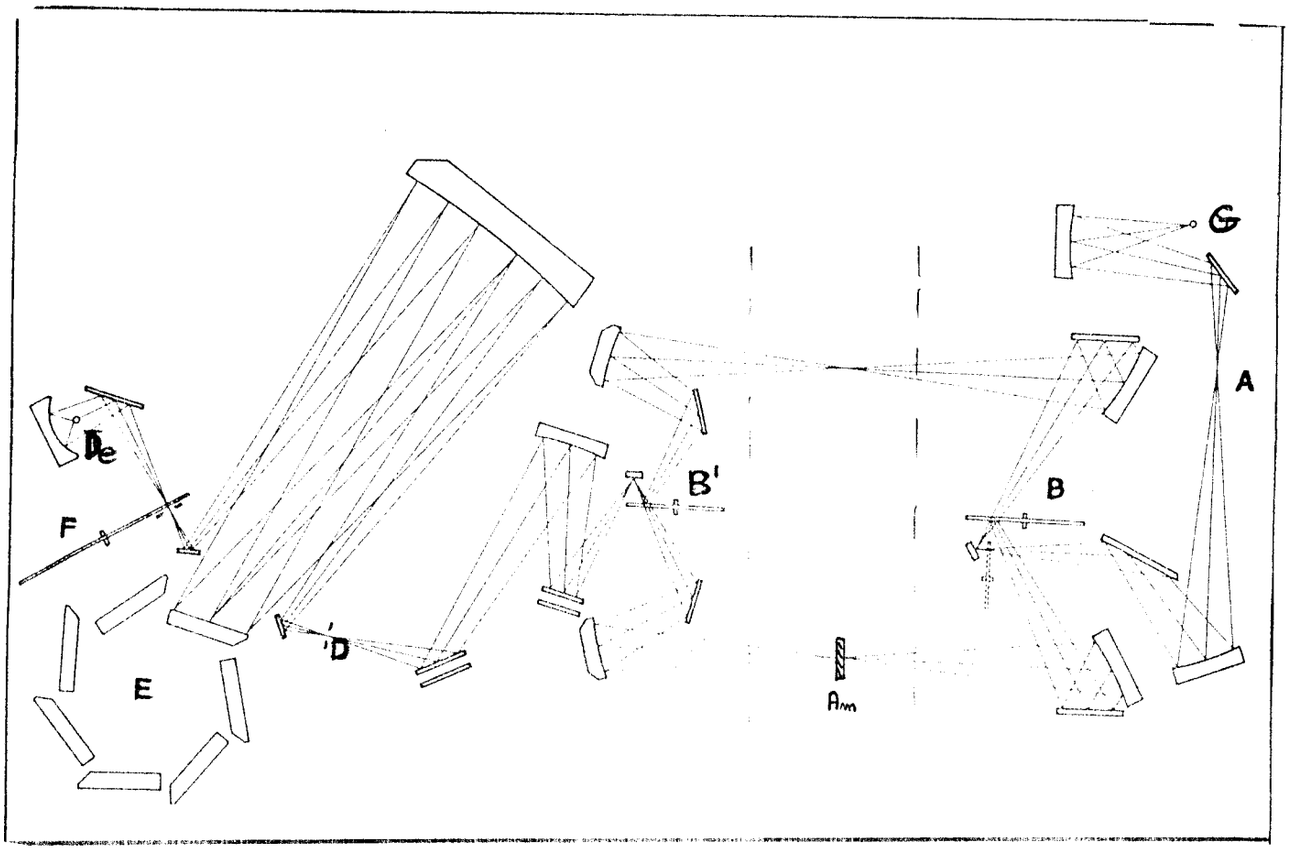

Fig.11. Esquema óptico do espectrômetro PE-180

Antes de atingir o detetor o feixe passa através de uma bateria de filtros F, que servem para eliminar ordens superiores da rede de difração. O detetor do tipo termopilha fica numa câmara evacuada equipada com uma janela plana de CsI.

3.3. Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho distante

Para obtenção dos espectros na região 300-15cm^{-1} foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier, totalmente construiído no DFCM[28]. A fim de entendermos esta técnica, comecemos descrevendo o funcionamento de um interferômetro de Michelson. A figura 12 mostra seu diagrama óptico. A radiação proveniente da fonte F é colimada por um espelho C_1 e tem sua amplitude dividida pelo divisor de feixes D. Uma parte da radiação reflete no espelho móvel En, reflete parcialmente no divisor de feixe e é focalizada

pelo espelho C_2 sobre o detetor S. A outra parte da radiação re - flete no espelho fixo Ef, é parcialmente transmitida pelo divisor de feixes e também focalizada sobre o detetor.

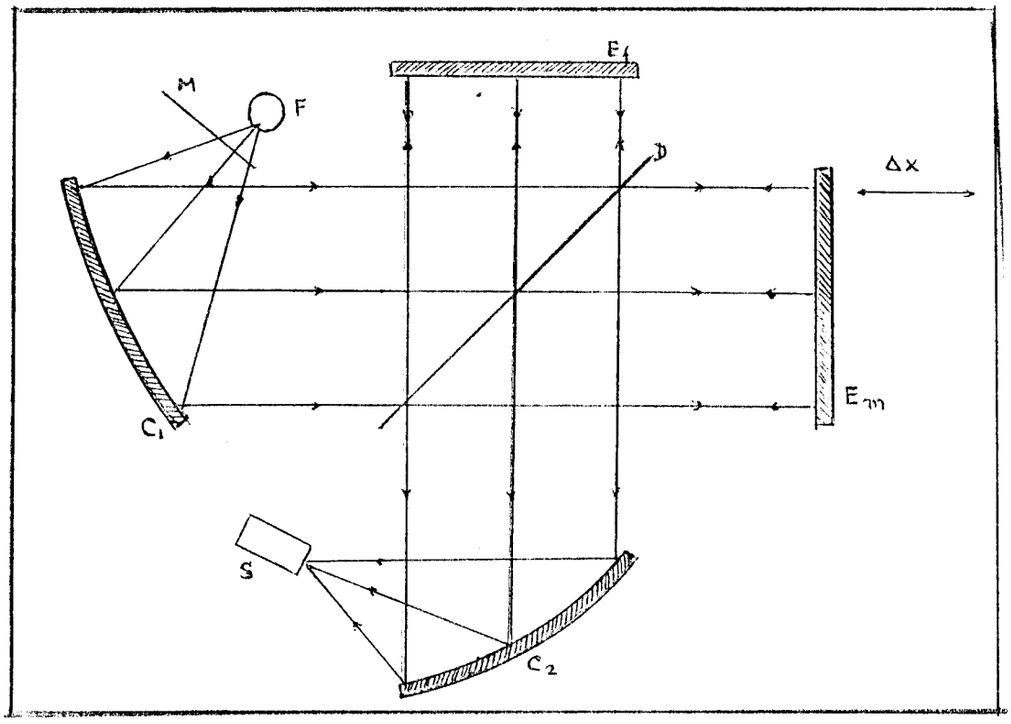

Fig.12. Interferômetro de Michelson. F: fonte de radiação, C_1: colimador de entrada, D: divisor de feixes, Em: espelho móvel, Ef: espelho fixo , C_2: colimador de saída, S: detetor e M: modulador.

Considerando a fonte F como sendo monocromática de número de onda $\sigma(=1/\lambda)$, é fácil mostrar que a densidade de fluxo incidente sobre o detetor[33] é:

$$B(\sigma,\delta) = \frac{c\varepsilon_o}{2}\vec{E}^*(\sigma,\delta) \cdot \vec{E}(\sigma,\delta) = c\varepsilon_o|rt|^2|\vec{E}(\sigma)|^2\left[1+\cos 2\pi\sigma\delta\right]$$

onde $E(\sigma)$ é a amplitude do campo elétrico de radiação, r e t são respectivamente os coeficientes de transmissão e reflexão do divisor de feixes e δ é a diferença de caminhos ópticos, sendo $\delta=2n\Delta x$ onde Δx é o deslocamento do espelho móvel.

Se ao invés de uma fonte monocromática, tivermos uma fon

te de banda larga, temos que somar sobre todas as frequências para obtermos a intensidade total atingindo o detetor:

$$I(\delta) = \frac{1}{\vec{\gamma}} \int_{o}^{\infty} B(\sigma,\delta)\, d\sigma$$

e substituindo $B(\sigma,\delta)$ temos:

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I(o) + \frac{c\varepsilon_o |rt|^2}{\vec{\sigma}} \int_{o}^{\infty} |E(\gamma)|^2 \cos(2\pi\sigma\delta)\, d\sigma$$

A função $I(\delta)$ é chamada de interferograma. O primeiro termo desta expressão corresponde a soma das intensidades individuais de cada feixe, enquanto o segundo é a modulação provocada pela interferência deles. A expressão de $I(\delta)$, mostra-nos que para obtermos o espectro a partir do interferograma basta calcular a transformada de Fourier inversa de $|I(\delta) - \frac{1}{2} I(o)|$. Assim, medimos o interferograma, calculamos sua transformada de Fourier num computador e temos o espectro.

Para obtenção do espectro de transmissão de uma amostra são necessárias duas medidas sob as mesmas condições operacionais, uma com a amostra no feixe e outra com a amostra fora dele. Dividindo-se estes dois espectros obtém-se a transmissividade da amostra além de eliminar-se a constante multiplicativa.

Na figura 13 mostramos um esquema do interferômetro utilizado.

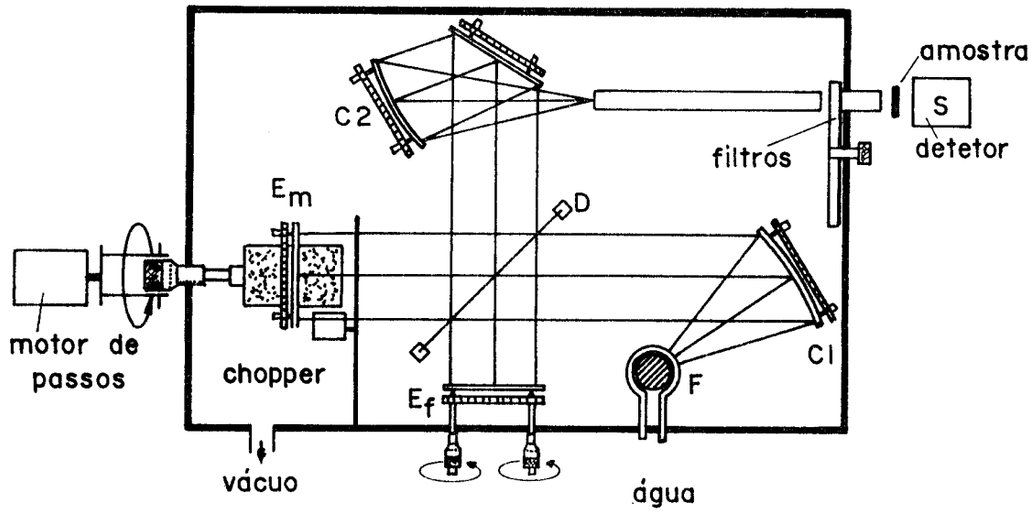

Fig.13. Esquema do interferômetro de Michelson utilizado.

A fonte F é uma lâmpada de mercúrio GE H100 A4/T com potência nominal de 100W refrigerada a água. Os colimadores de entrada C_1 e de saída C_2 são espelhos parabólicos fora de eixo. O divisor de feixes D constitui-se de uma película de mylar esticada e suportada por um aro metálico. Devido ao fato de ocorrer no divisor de feixes uma interferência de múltiplos feixes, a espessura desta película deve ser escolhida de acordo com a região a ser estudada. O espelho fixo Ef apresenta ajuste para alinhamento do sistema óptico. O espelho móvel Em, pode deslocar-se numa distância máxima de 5cm e acha-se localizado sobre uma plataforma de posicionamento de alta precisão, sendo o deslocamento controlado por um micrômetro acoplado a um motor de passos.

Antes de atingir o espelho móvel, a radiação é modulada por um chopper refletor. Após passar pelo interferômetro ela é focalizada na entrada de um cano de latão polido pelo qual caminha até o Dewar que contém a amostra e detetor. Antes de deixar o interferômetro a radiação é filtrada por meio de filtros do tipo Yoshinaga.

Um diagrama de blocos mostrando as várias partes do sis

tema experimental é mostrado na figura 14. O sinal proveniente do detetor é pré-amplificado e introduzido num amplificador do tipo "lock-in" (Princeton Applied Research- modelo 124A) que amplificará apenas sinais com a frequência do chopper do sistema. Após ser amplificado, o sinal analógico é convertido em digital pelo conversor A/D de 12 bits (Analog Devices AD 574 JD) e enviado ao computador PDP 11/45 onde é armazenado. Após esta sequência, o computador envia novo comando ao motor de passos (preset indexer SLO-SYN Superior Eletric) que avança para uma nova posição e a partir daí uma nova aquisição de dados se processa. Enquanto isto ocorre, pode-se ver no vídeo do terminal o interferograma sendo formado ponto a ponto. Após completa aquisição do interferograma, o programa FTS[28] calcula a transformada de Fourier e fornece o espectro.

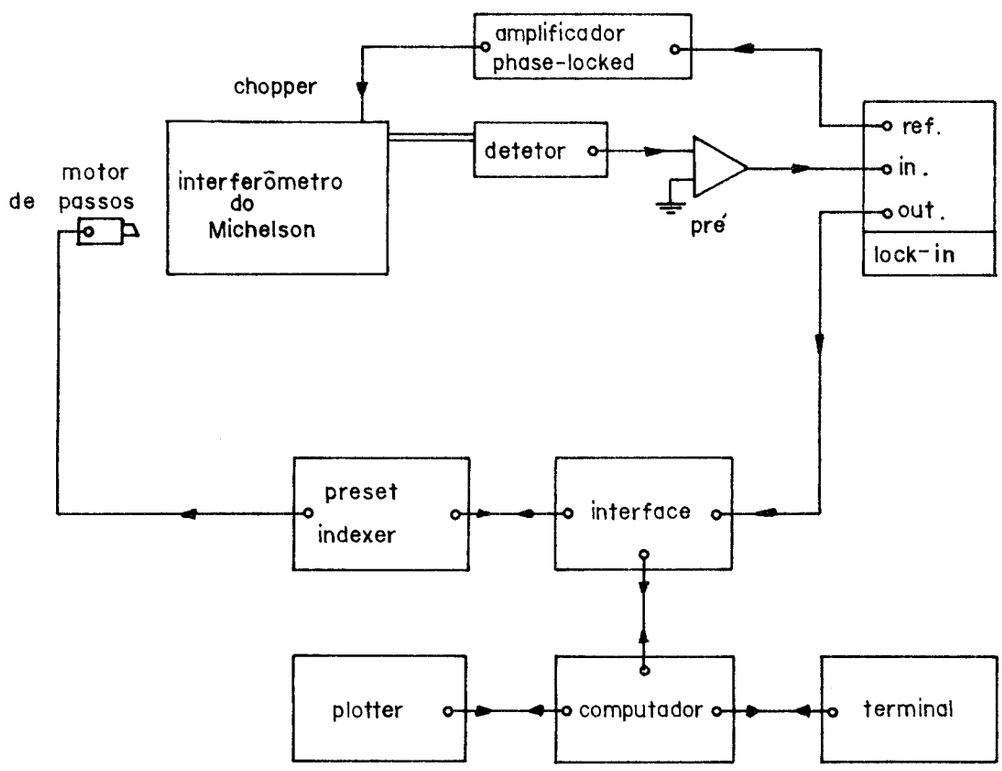

Fig.14. Esquema em blocos do sistema de aquisição de dados

3.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um laser de argônio da Spectra Physics, um monocromador duplo Spex, modelo 1402, com fendas 80-160-80μm (podendo ser variadas de acordo com a medida a ser realizada) uma fotomultiplicadora S-20 refrigerada a água e demais equipamentos necessários à obtenção de espectros Raman polarizados. O esquema experimental está mostrado na figura 15.

Utilizando a notação A(B,C)D, onde A é a direção da luz incidente, B e C as direções de polarização da luz incidente e espalhada, o sistema experimental da figura 15 foi disposto de modo a realizarmos as seguintes medidas: X(YY)Z, Z(XZ)X, Z(YZ)X,XX(YX)Z, Z(XX)Z e Z(XY)Z, sendo X,Y, e Z as direções cristalográficas da amostra. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

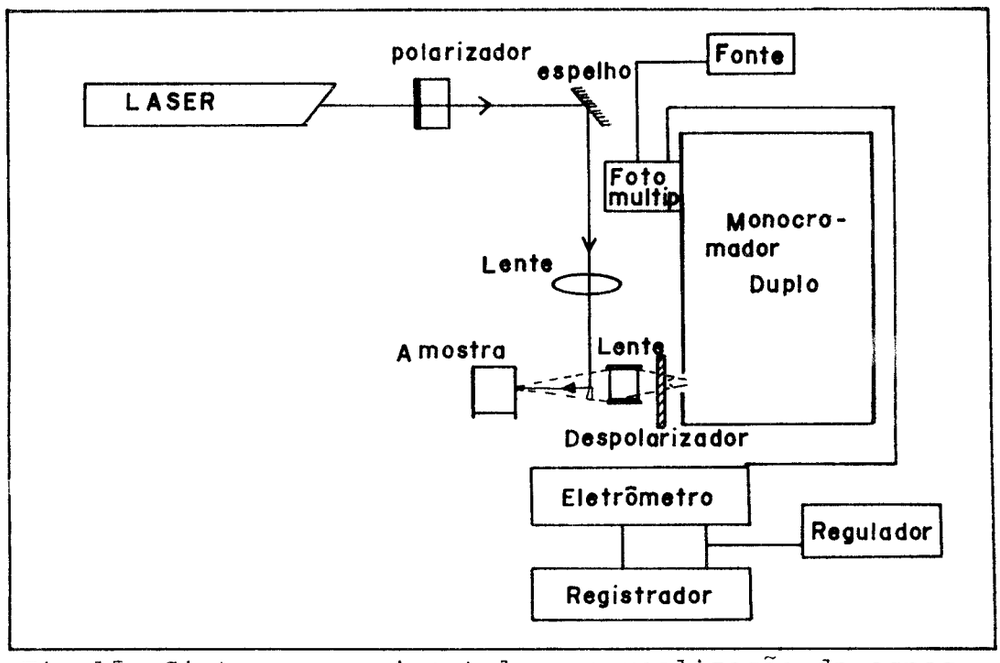

Fig.15. Sistema experimental para realização da espectroscopia Raman.

3.5. Dewars usados

Utilizamos dois tipos de Dewar para realização das medi-

das. Na região do infravermelho próximo (4000-300cm^{-1}) usamos um Dewar modelo 6 D T da Janis, cujo esquema é mostrado na figura 16. Este sistema permite a realização das medidas nas temperaturas de 298K, 77K, 4, 2K e 1,6Km sendo que nesta última temperatura uma pequena alteração é necessária para que a amostra fique imersa em hélio.

Para as medidas realizadas na temperatura de 77K (Nitrogênio líquido) colocamos nitrogênio diretamente no reservatório destinado ao hélio. Utilizamos janelas de CsI, que não apresentam bandas de absorção nesta região espectral.

Os espectros no infravermelho distante (300-15cm^{-1}) foram obtidos utilizando um Dewar 4 D T da Janis modificado para acomodar o suporte de amostras e o detetor. A parte modificada do sistema está mostrada na figura 17.

A radiação proveniente do interferômetro penetra no Dewar pela parte inferior, atravessa um filtro de quartzo cristalino F , passa pela amostra A e penetra no cone que concentra a radiação sobre o cristal de germânio que constitui o detetor B. O suporte de amostras apresenta movimento de rotação, permitindo trocar a amostra que intercepta o feixe sendo que em cada medida podemos colocar 3 amostras, deixando um suporte vazio para medida do "background".

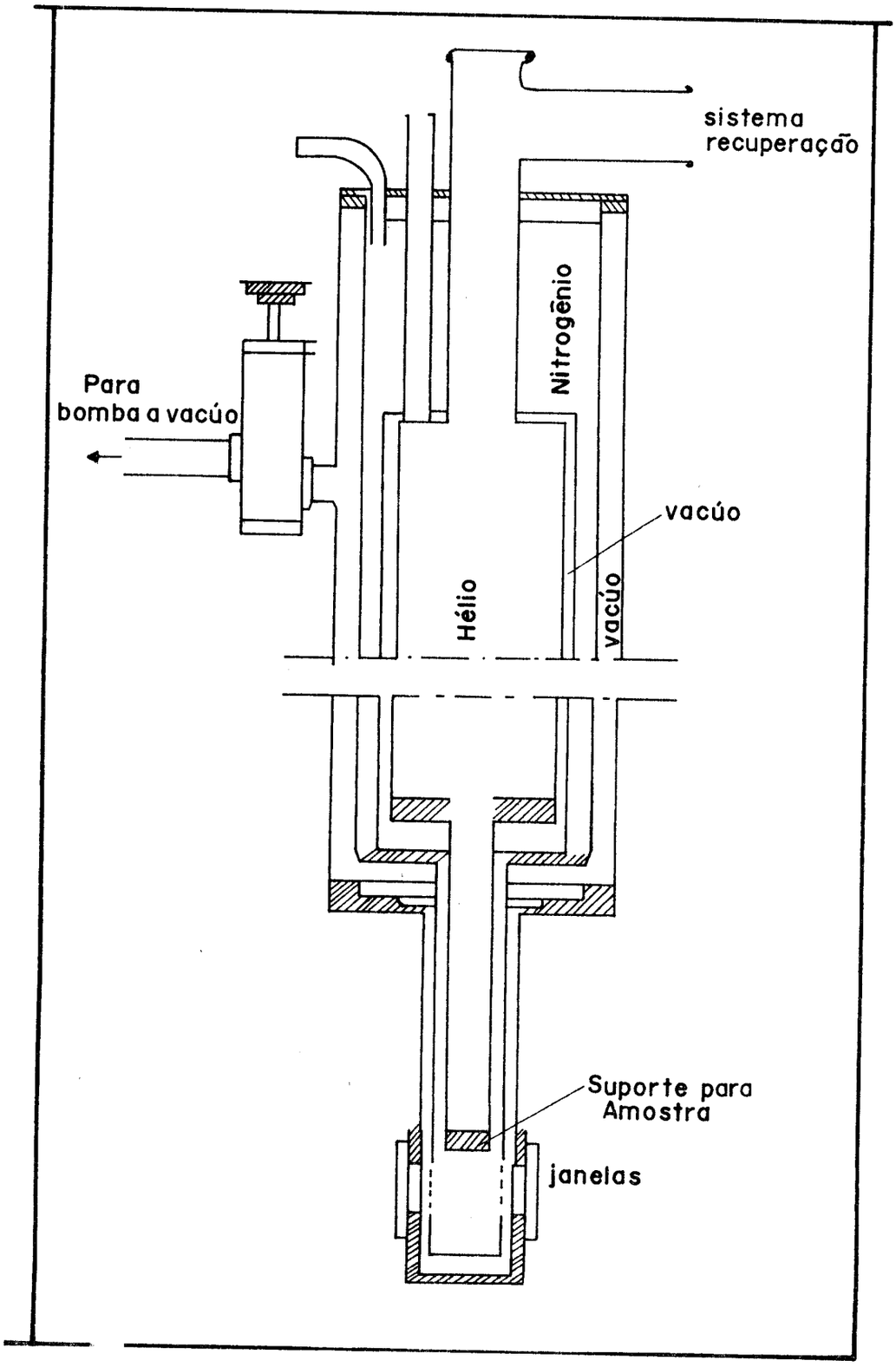

Fig.16. Esquema do Dewar da Janis, mostrando os vários compartimentos.

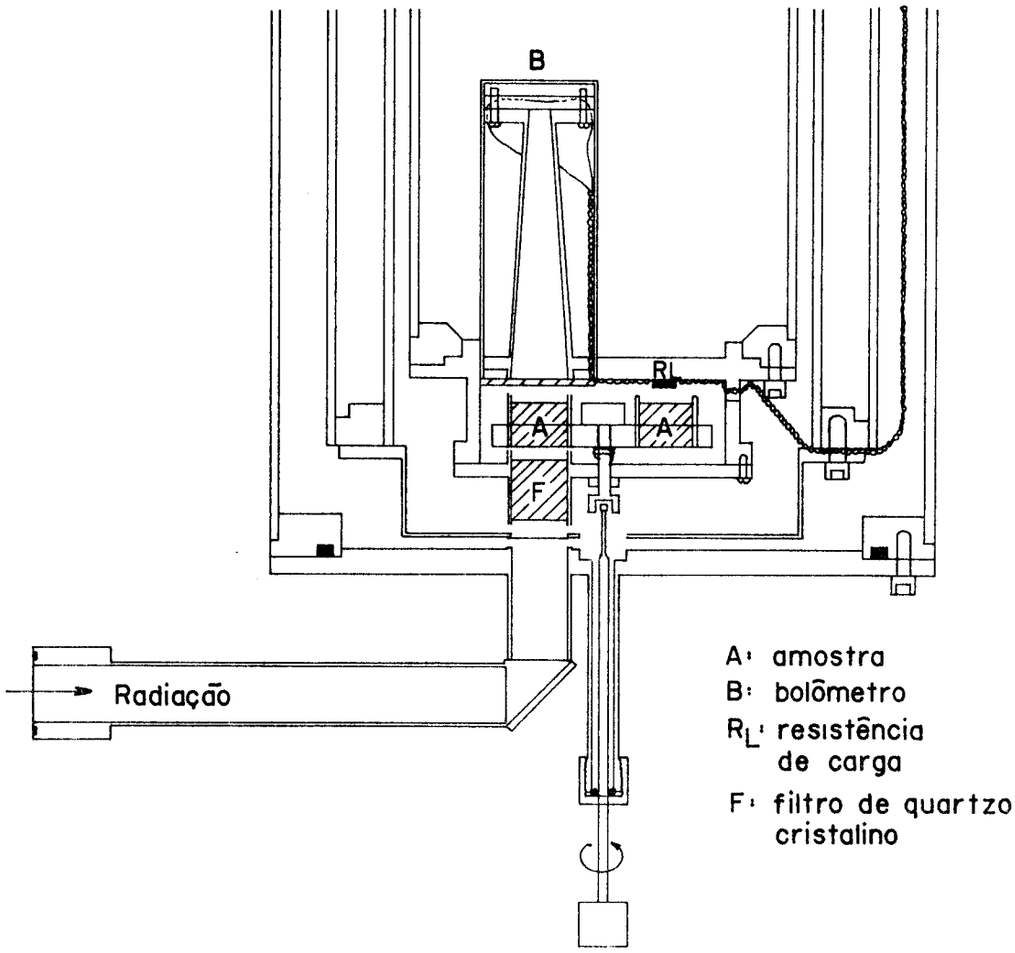

Fig.17. Detalhes das modificações realizadas no Dewar da Janis para acomodar o bolômetro.

3.6. Amostras

As amostras de $GdAlO_3$ puras e dopadas foram preparadas nos laboratórios da IBM (Suiça) pelos professores H.J.Scheel e J. P.Andreeta, estando o processo de crescimento descrito em várias publicações[7,29,30].

As amostras utilizadas foram: $GdAlO_3$ puro, $GdAlO_3$ dopado com Eu^{+3}.

As medidas dos modos vibracionais do sistema, foram realizadas com amostras na forma de pó pulverizado sobre KBr nas medidas de infravermelho médio e na forma de suspensão do pó em nujol para as medidas no infravermelho distante. A utilização das amostras na forma de pó deve-se a grande absorção que o monocristal a-

presenta nesta região, não sendo possível medir as bandas de ab - sorção.

Para as medidas de transições eletrônicas dos íons ter - ras raras em $GdAlO_3$, foram utilizados monocristais, o mesmo aconte cendo para os espectros Raman.

Cada amostra foi previamente submetida à análise com raio-X, e as monocristalinas orientadas segundo suas direções cris talográficas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Introdução

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos utilizando-se as técnicas experimentais que acabamos de descrever. Começaremos mostrando as medidas de raio-X para caracterização das amostras. Em seguida serão fornecidos os espectros K=0 na região de infravermelho médio e distante e espectroscopia por espalhamento Raman do $GdAlO_3$ puro. Finalmente serão apresentados os resultados para as transições eletrônicas dos sistemas $GdAlO_3$ dopado com Eu^{+3}, revelando a configuração dos níveis e suas simetrias.

Ao apresentarmos os resultados faremos, em alguns casos, uma pequena menção a algum detalhe considerado relevante no processo de medida e um pequeno comentário do aspecto geral dos resultados, deixando as discussões para o próximo capítulo.

4.2. Caracterização das amostras

Todas amostras foram previamente submetidas à difratometria de raio-X pelo método de Debye e pelo método de Laue. Esta análise foi realizada por dois motivos. Primeiro queríamos comparar com dados existentes na literatura e desta forma ficarmos certos quanto à estrutura e qualidade do material em estudo. Em segundo, algumas das técnicas de medidas com monocristais exige uma orientação do cristal segundo suas direções cristalográficas.

Na figura 18 estamos mostrando o espectro (I vs 2θ) do $GdAlO_3$ puro, obtido pelo método de Debye-Scherrer. Através das posições de seus picos podemos calcular o espaçamento entre planos da família responsável pela reflexão e ainda os índices de Müller

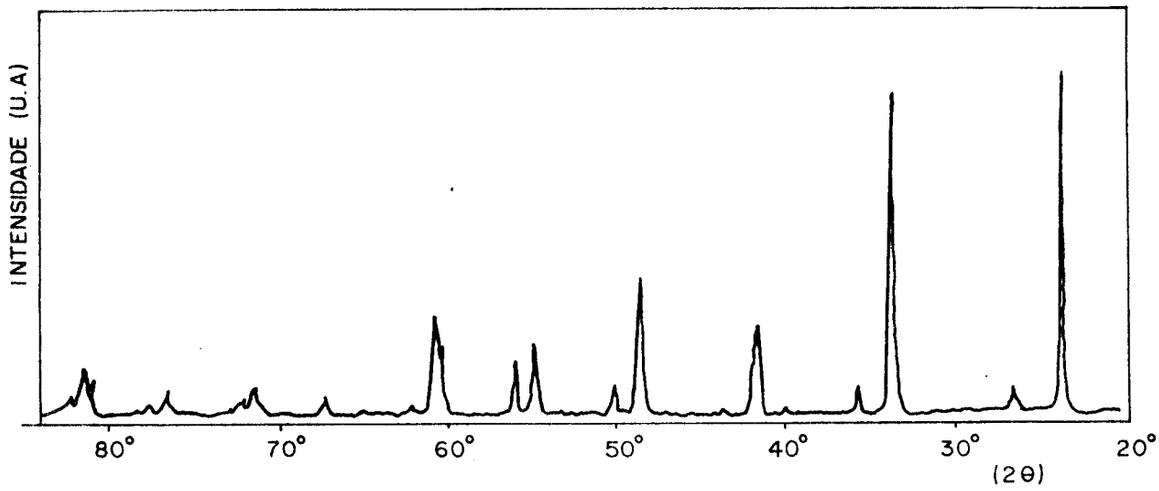

Fig.18. Espectro de difração de raio-X do $GdAlO_3$ puro, obtido pelo método de Debye-Scherrer.

dos referidos planos. Na Tabela II estamos fornecendo as distân - cias calculadas a partir do espectro da figura 18 e os obtidos por Geller e Bala[26].

Tabela II -Distâncias interplanares para $GdAlO_3$ puro

plano (hkℓ)	d_o (Å)	d_o (Å) (Geller)
(110),(002)	3.820(0,05)	3.712
(111)	3.380	3.321
(020)	2.660	2.646
(021)	2.527(0,05)	2.491
(211)	2.267	2.241
(002)	2.174	2.158
(113)	2.084	2.063
(220), (004)	1.886	1.861
(023), (221)	1.823	1.808
(114), (310)	1.688	1.665
(131)	1.640	1.633
(132), (024)	1.548	1.521
(204), (312)	1.537	1.517
(223)	1.503	1.490
(133)	1.407	1.387
(224), (400)	1.319	1.317
(041)	1.311	1.304

Tabela II- Distâncias interplanares para $GdAlO_3$ puro (continuação....)

plano (hkℓ)	d_o (Å)	d_o (Å) (Geller)
(134)	1.258	1.245
(402)	1.231	1.239
(240)	1.193	1.184
(420)	1.180	1.178

Considerando os erros de leitura e de cálculo, notamos uma boa concordância entre os resultados disponíveis e os obtidos por nós.

Na figura 19, mostramos os padrões de difração Laue para os monocristais de $GdAlO_3$ puro (fig.19a) e $GdAlO_3$ dopado com Eu^{+3} (fig.19b).

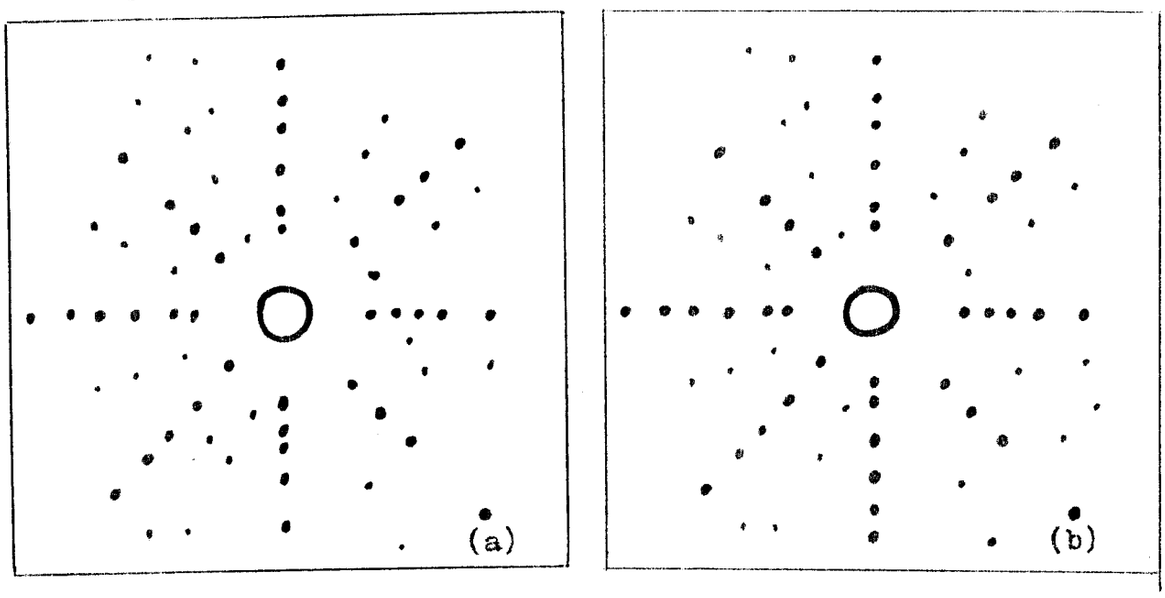

Fig.19. Padrões de difração Laue:
(a) $GdAlO_3$ puro
(b) $GdAlO_3 + Eu^{+3}$.

As difrações de raio-X mostradas na figura 19, foram realizadas segundo as faces macroscópicas dos monocristais. Podemos observar as linhas das reflexões principais mais intensas, que re-

velam estarem relacionadas com um plano da família (100). Isto é interessante, pois as direções cristalográficas principais são perpendiculares às faces do cristal, facilitando bastante sua orientação na realização das medidas Raman e infravermelho.

Além das reflexões mais intensas da figura 19, notamos reflexões fracas intermediárias que se devem à distorção do material que não apresenta uma estrutura cúbica perfeita.

4.3. Espectros no infravermelho médio e distante das amostras de $GdAlO_3$ puras

O espectro na região de 4000 à $300cm^{-1}$ para uma amostra monocristalina de $GdAlO_3$ puro é mostrado na figura 20. Notamos através deste espectro que este material apresenta uma transmissão de aproximadamente 80% desde $4000cm^{-1}$ até $1500cm^{-1}$ onde começa uma grande banda de absorção absorvendo praticamente 100% até $300cm^{-1}$. Dentro desta região de absorção é que estão as bandas devido às vibrações dos átomos que fazem parte da estrutura, nos quais estamos interessados. Este resultado mostra-nos que não conseguiremos estudar os modos vibracionais do $GdAlO_3$ por medidas de transmissão se usarmos amostras monocristalinas.

Baseados neste fato, resolvemos fazer o espectro de amostras na forma de pó pulverizado sobre KBr que como sabemos[34] é transparente nesta região espectral.

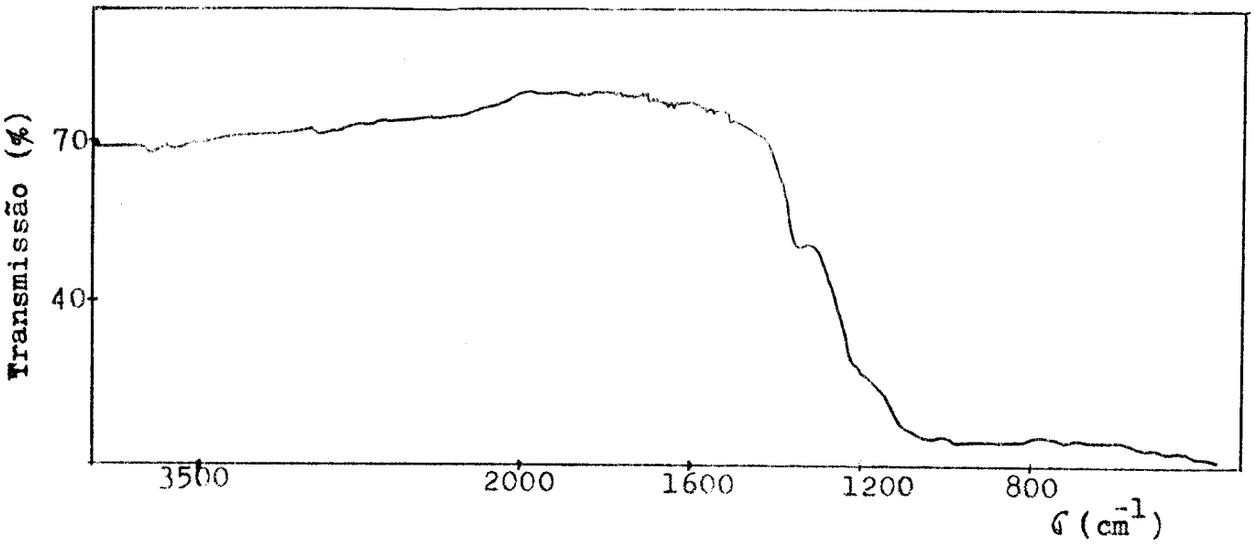

Fig.20. Espectro de transmissão 4000-300cm^{-1} para amostra de $GdAlO_3$ puro (monocristal de espessura 0,5mm). T=30°C.

O aspecto geral do espectro realizado para a amostra na forma de pó está mostrado na figura 21, onde podemos ver a existência de três regiões de absorção.

Na figura 22 mostramos o espectro entre 900 e 300cm^{-1} para a mesma amostra da figura 21 só que desta vez na temperatura de -196°C, onde as bandas aparecem melhor resolvidas.

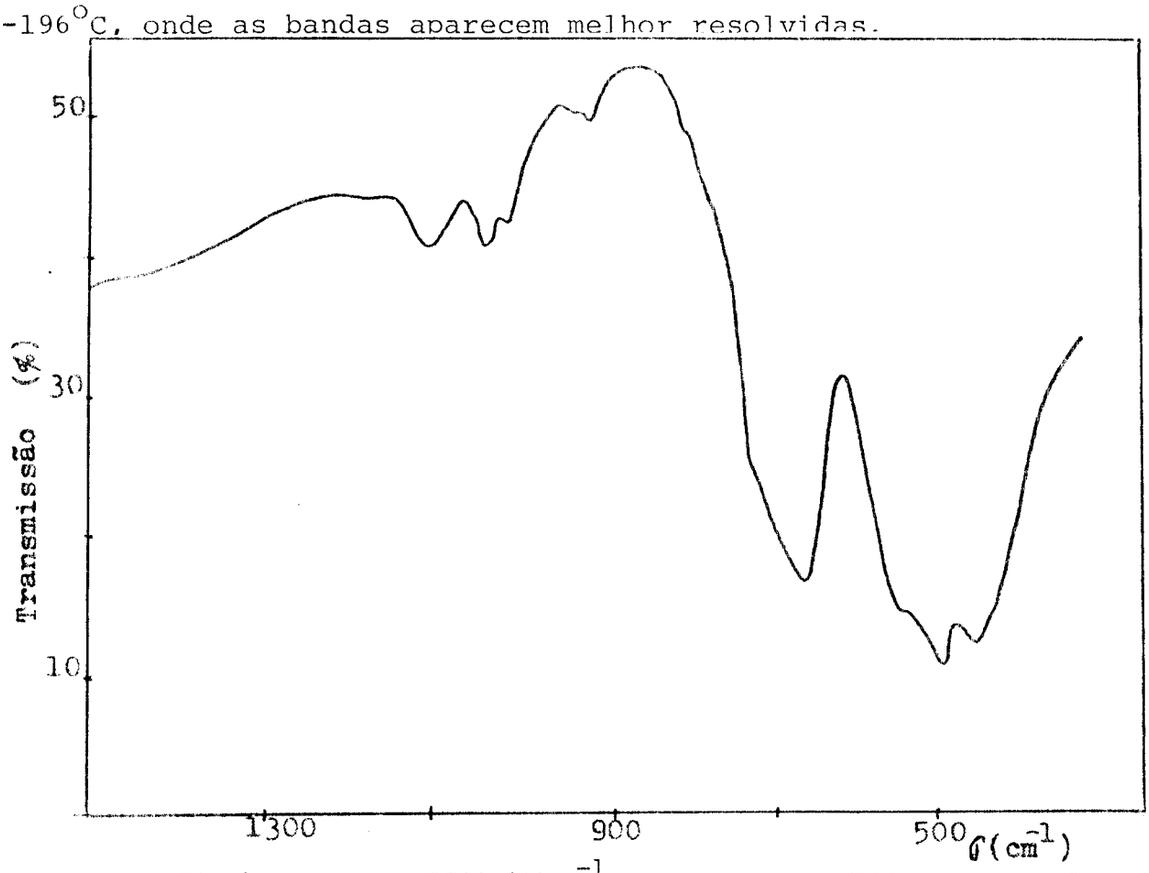

Fig.21. Espectro 1500-400cm^{-1} da amostra de $GdAlO_3$ pura, na forma de pó sobre KBr. T = 30°C.

Notemos que cada uma das bandas de absorção mostradas na figura 22, é formada por várias linhas de absorcão.

Na figura 23 apresentamos o espectro na região do infravermelho distante. Notamos a presença de uma banda de absorcão em torno de 200cm^{-1}, formada pela superposição de várias outras, cujos picos estão destacados no próprio gráfico.

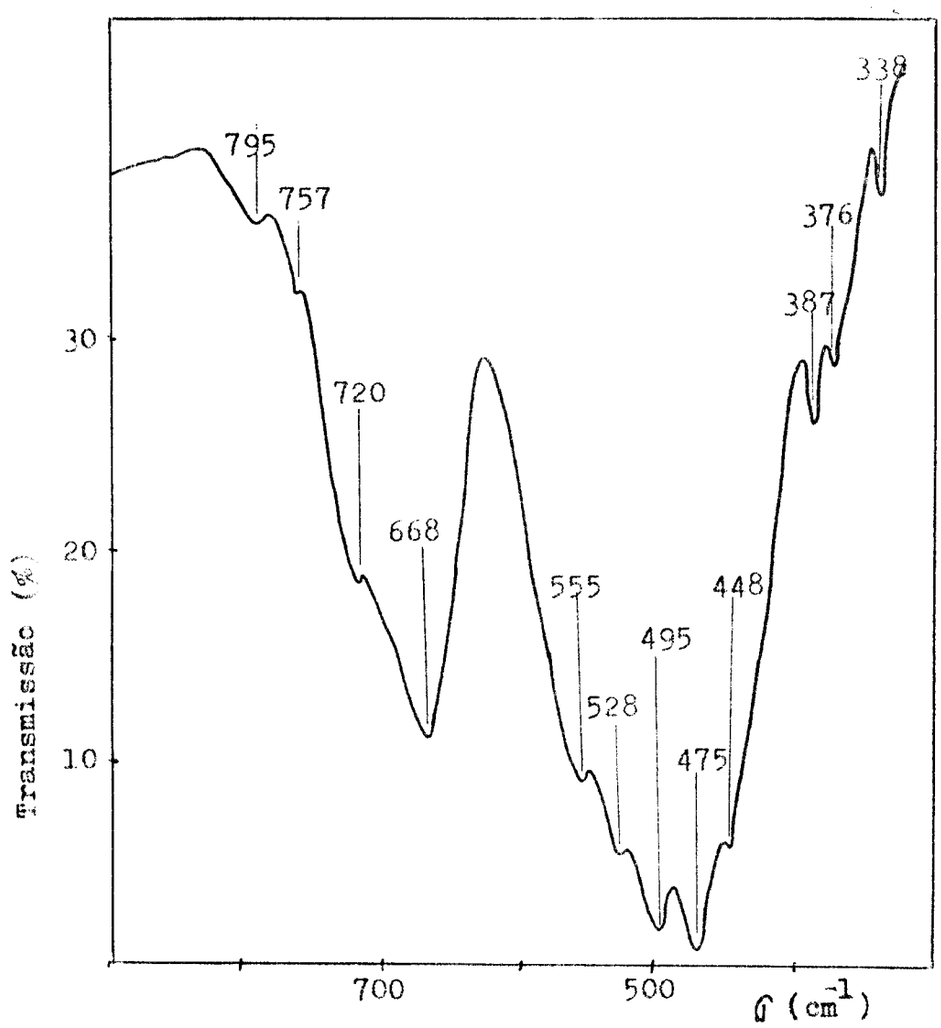

Fig.22. Espectro entre 900 e 300cm^{-1} para $GdAlO_3$ puro. A mostra na forma de pó. T=-196°C.

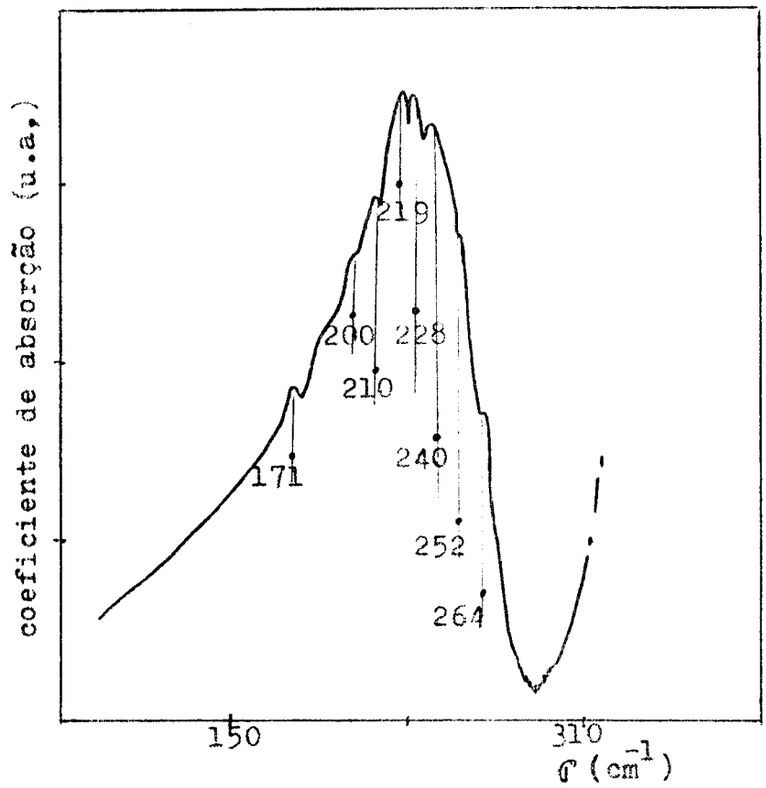

Fig.23. Espectro de 70 à 320cm^{-1} para amostra $GdAlO_3$ puro. Suspensão de pó em Nujol. T = -196°C.

4.4. Espalhamento Raman do $GdAlO_3$ puro

Utilizando o sistema experimental discutido no capítulo anterior, realizamos medidas de espalhamento Raman numa amostra monocristalina de $GdAlO_3$ de dimensões 5x5x2mm.

A figura 24 mostra o espectro Raman na região de 800 a 300cm^{-1}. Os vários picos observados estão destacados com seu valor.

O espectro na região de 300 a 10cm^{-1} é mostrado na figura 25.

É interessante notar que as linhas observadas não aparecem agrupadas, mas dispersas de uma maneira quase uniforme por todo o espectro, ao contrário dos resultados de infravermelho apresentados anteriormente.

No infravermelho, como as amostras estavam na forma de pós, não teria sentido fazermos medidas com luz polarizada a fim de

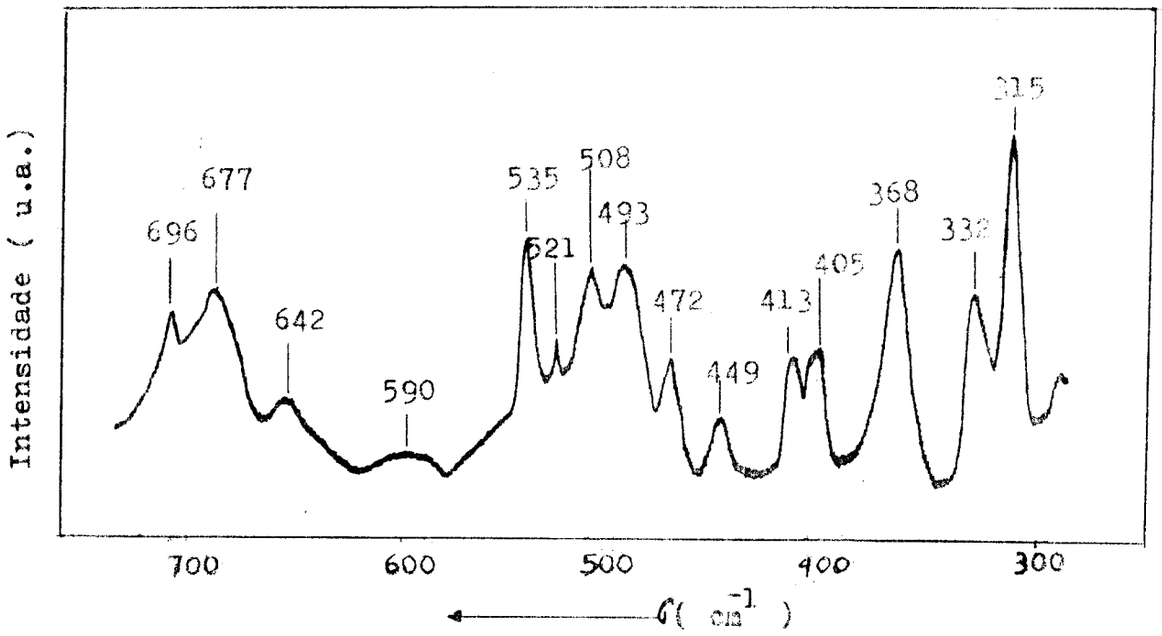

Fig.24. Espectro Raman do $GdAlO_3$ puro. T = 30°C.

descobrirmos as regras de seleção para os vários modos vibracionais. No entanto, sendo o espalhamento Raman feito com monocristal, variamos a polarização da luz incidente e espalhada e desta forma medimos as várias componentes do tensor de espalhamento Raman para descobrirmos as simetrias dos vários picos de absorção observados.

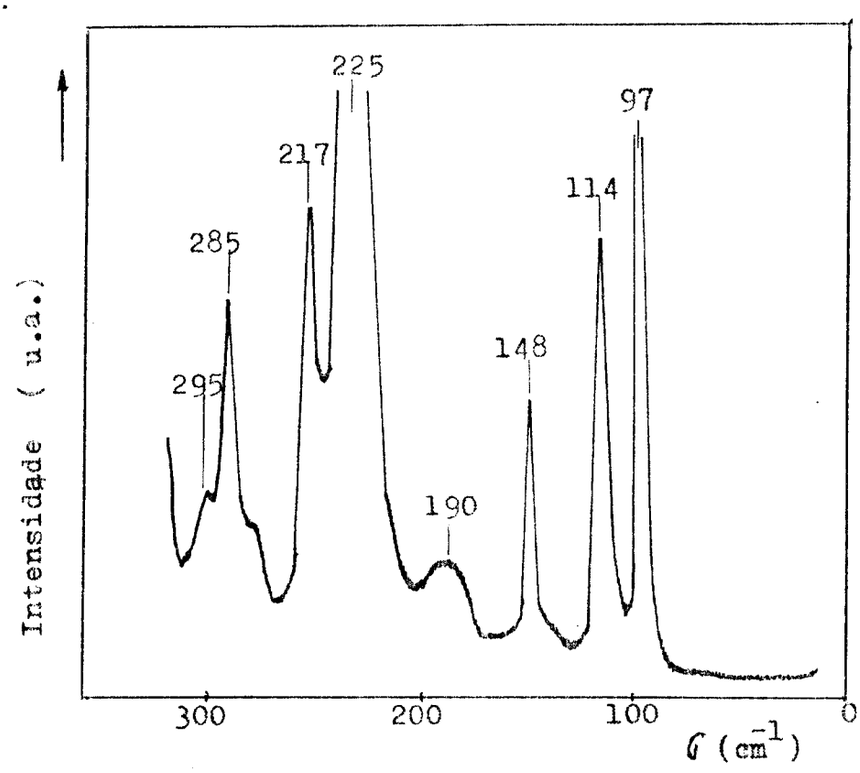

Fig.25. Espectro Raman do $GdAlO_3$ puro na região de 300 a $10cm^{-1}$. T = 30°C.

Consultando tabelas na literatura[35] vemos que para um cristal que apresenta uma simetria D_{2h} as componentes do tensor e a respectiva simetria da linha correspondente são:

α_{xx}, α_{yy} e α_{zz} → A_g

α_{xy} e α_{yx} → B_{1g}

α_{xz} e α_{zx} → B_{2g}

α_{zy} e α_{yz} → B_{3g}

Assim, para vermos linhas de simetria A_g devemos polarizar a luz incidente numa das direções cristalográficas do cristal e analisar a luz espalhada com polarização na mesma direção, e assim por diante. Variando-se a geometria do sistema realizamos as várias medidas que para as duas regiões espectrais estão mostradas nas figuras 26 e 27.

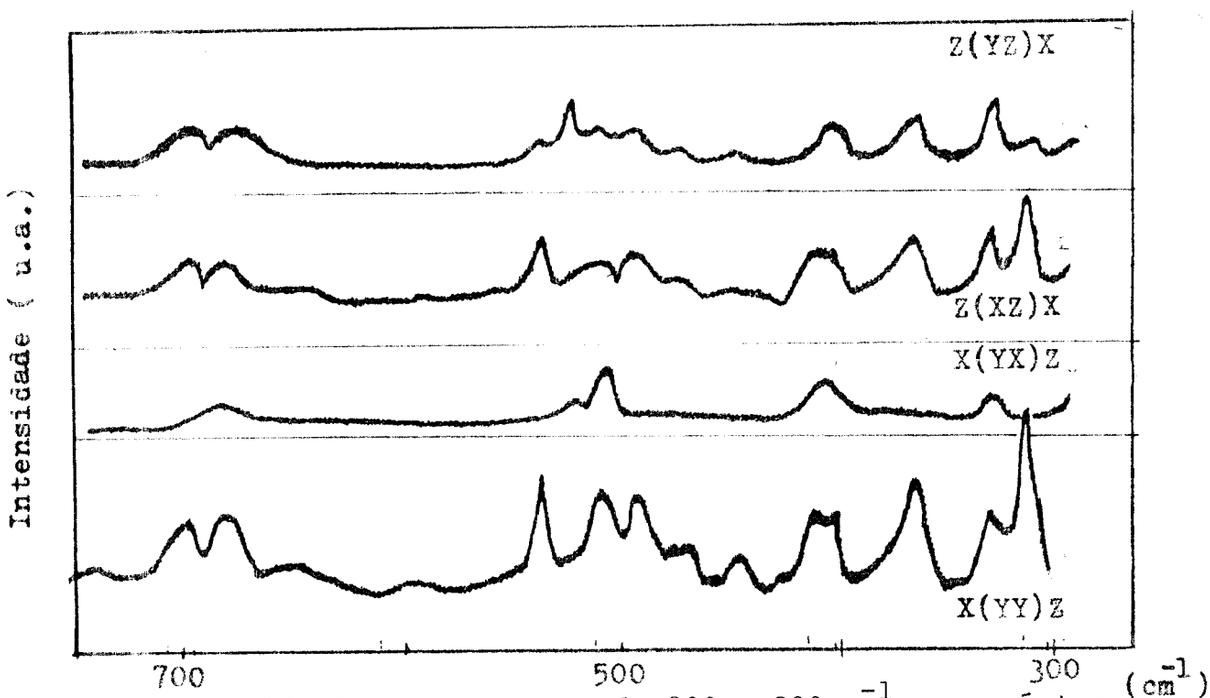

Fig.26. Espectros Raman de 800 a 300cm^{-1} para vários A(BC)D, sendo X,Y e Z os eixos. T = 30°C.

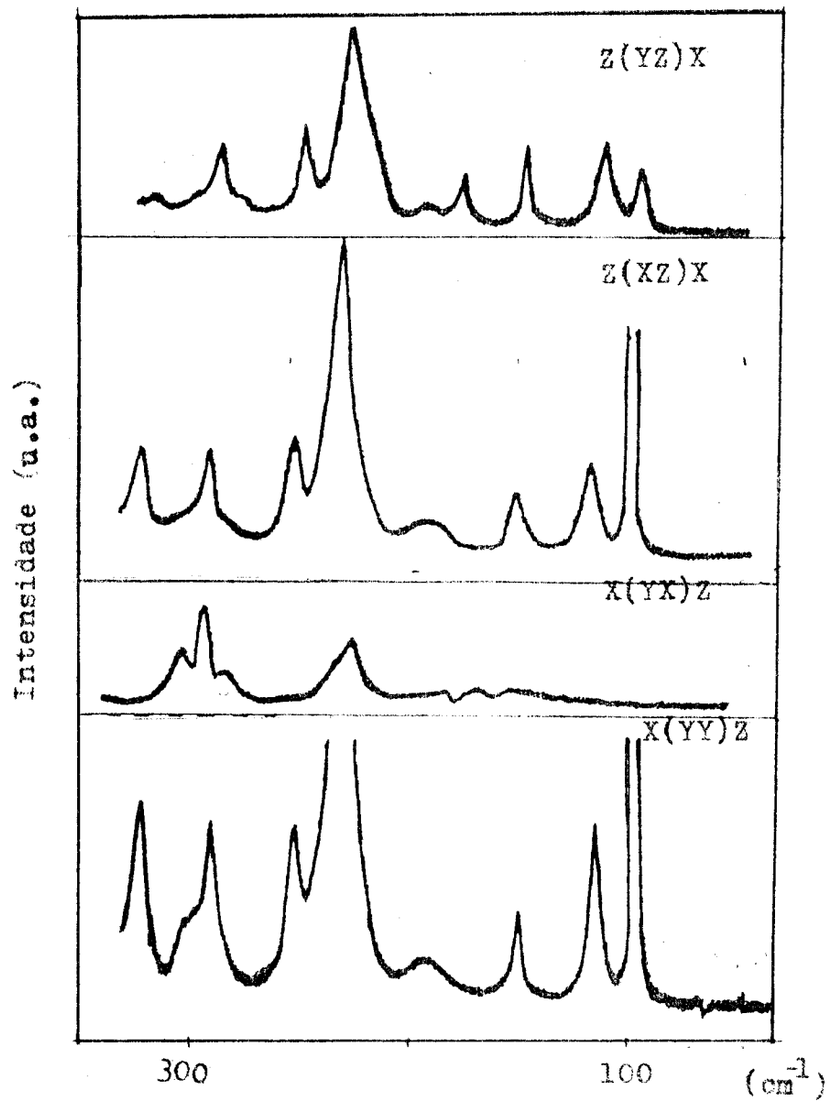

Fig.27. Espectro Raman de 300 a $10cm^{-1}$ para vários A(BC)D, sendo X,Y e Z os eixos cristalográficos. T = $30^{o}C$.

4.5. Espectroscopia no infravermelho do sistema $GdAlO_3 + Eu^{+3}$

Ao realizarmos medidas em amostras de $GdAlO_3$ contendo de 1 a 2% de Eu^{+3}, notamos a existência de grupos de linhas com uma absorção de aproximadamente 15% em regiões distintas do espectro.

Nas primeiras medidas cobrimos a região espectral de 4200 até $400cm^{-1}$ e notamos grupos de linhas em torno de $1900cm^{-1}$, $2850cm^{-1}$ e $4000cm^{-1}$. Na figura 28 mostramos as absorções em torno de $2850cm^{-1}$ e fazemos uma comparação com a amostra pura.

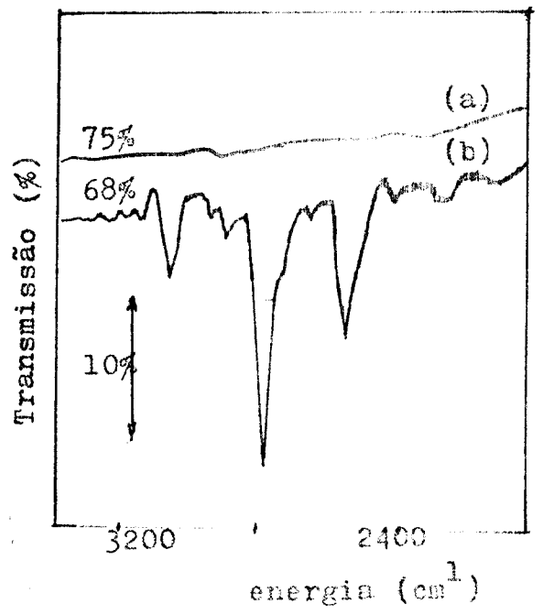

Fig.28. Absorção observada nos monocristais contendo Eu^{+3}. T = 30°C.
(a) $GdAlO_3$ puro
(b) $GdAlO_3$ + Eu^{+3}

O aspecto das linhas sugerem tratar-se de transições e - letrônicas. Esta suspeita é reforçada verificando-se na literatu - ra[36] que os níveis da estrutura fina do européio coincidem com os centros dos grupos de linhas observadas.

Uma vez que as linhas observadas relacionam-se com as transições eletrônicas do íon Eu^{+3}, passamos a estudar os grupos de linhas individualmente e apresentamos em seguida os resultados obtidos nestas medidas.

A amostra utilizada neste estudo possuia dimensões de 5x5x1mm e os espectros foram obtidos à -196°C. Através de técnicas de difração de raios-X pudemos constatar que todas as faces da a - mostra pertencem à família de planos (100) e desta forma cada uma das faces é perpendicular a um dos eixos cristalográficos X,Y,Z . Vamos chamar as três áreas de amostra de A. B e C.

A figura 29 mostra o espectro de transmissão para o caso da radiação incidindo perpendicularmente à face A. Podemos constatar que a variação da polarização da luz com relação a uma das a -

restas desta face não acarreta grandes alterações nos espectros . Por outro lado, quando a radiação incide perpendicularmente à face B, nota-se uma forte dependência das intensidades das linhas com a polarização da luz. Isto pode ser visto na figura 30.

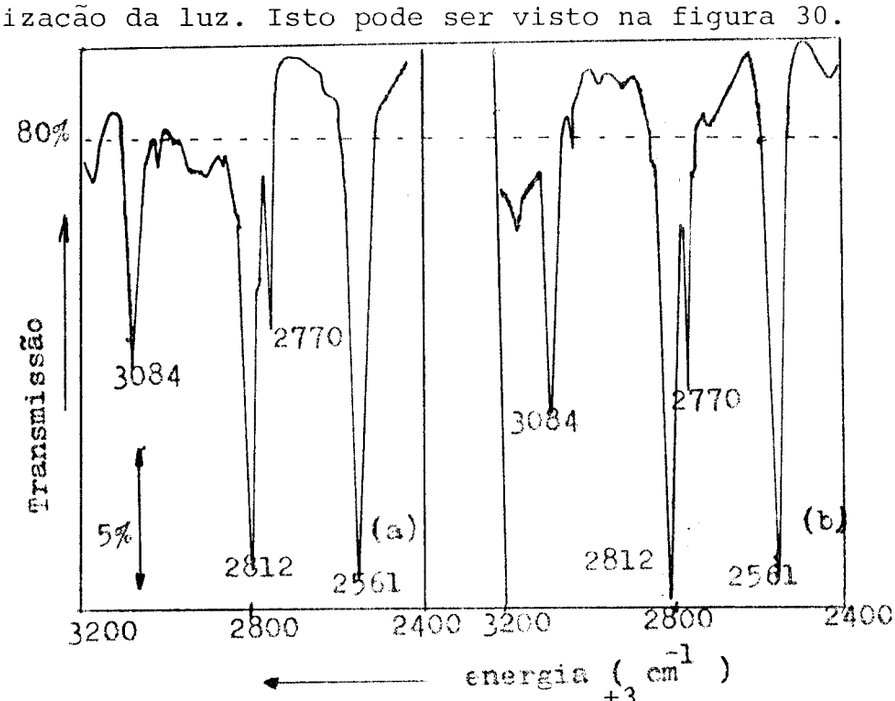

Fig.29. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$. Luz incidindo perpendicularmente à face A da amostra. T = -196°C
(a) Polarização de 0° com respeito à aresta
(b) Polarização de 90° com respeito à aresta

Notamos na figura 30, que exceto pela linha em 2812cm^{-1}, as demais chegam a desaparecer para certas direções de polarização. Além disto, quando a luz incide polarizada a 90° com respeito ao eixo que denominamos de Z, praticamente recuperamos o espectro da figura 29. Por este motivo, todas as medidas foram realizadas com a luz incidindo perpendicularmente à face B.

A maior intensidade de absorção observada na figura 30 , quando comparada com a figura 29, deve-se ao fato de que a espessura percorrida pela radiação é maior nesta última.

Os resultados até agora apresentados revelam a existência de dois tipos distintos de linhas de acordo com a polarização da luz incidente, exceto aquela em 2812cm^{-1}, que apresenta um com-

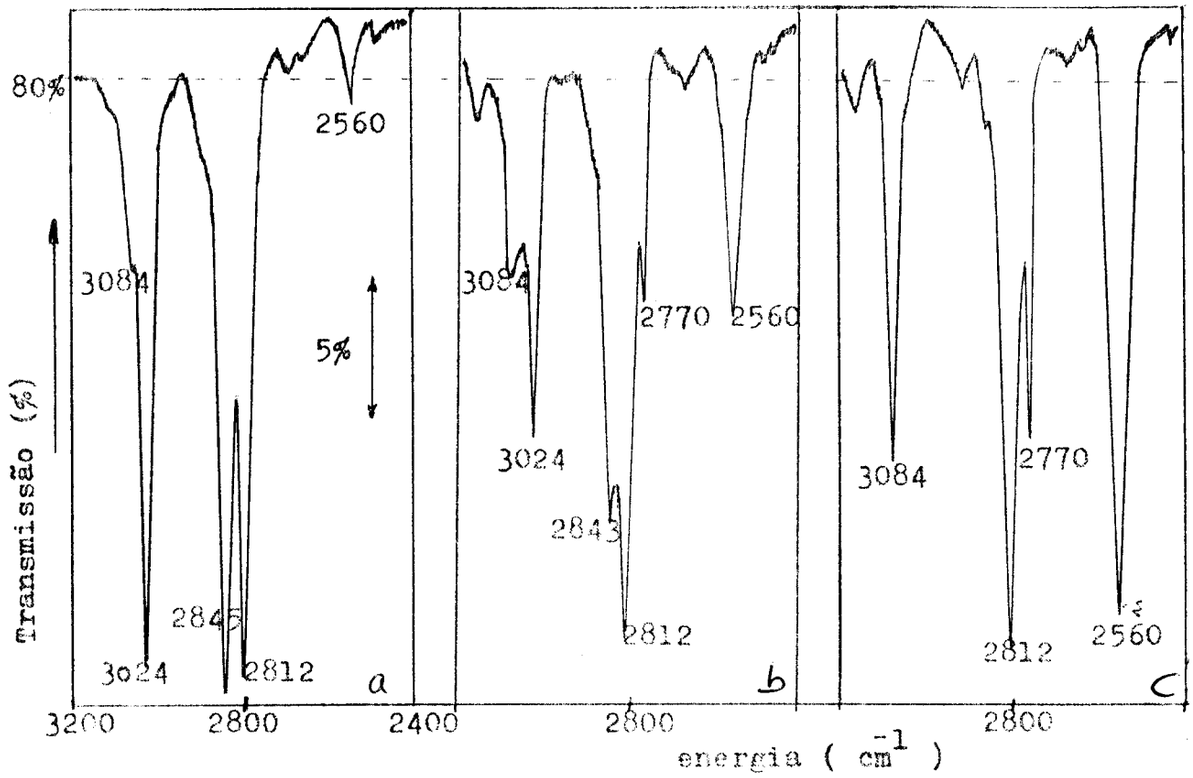

Fig.30. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$. Luz incidente perpendicularmente à face B da amostra . T = -196°C.
(a) Polarização de 0° com respeito à aresta
(b) Polarização de 45° com respeito à aresta
(c) Polarização de 90° com respeito à aresta

portamento misto. A figura 31 mostra as intensidades de absorção normalizadas das várias linhas pertencentes ao grupo em torno de 2850cm^{-1}, onde podemos observar o comportamento das linhas com respeito à polarização da luz incidente.

Não comentamos até agora porque as medidas foram realizadas à temperatura de -196°C. A figura 32 mostra os espectros obtidos à 30°C e -196°C, onde notamos o aumento da resolução das linhas com o decréscimo da temperatura, justificando a realização das medidas à -196°C. Para temperaturas mais baixas as linhas não apresentaram aumento significativo de resolução.

Os demais grupos de linhas foram analisados da mesma forma e os resultados apresentados nas figuras 33 e 34.

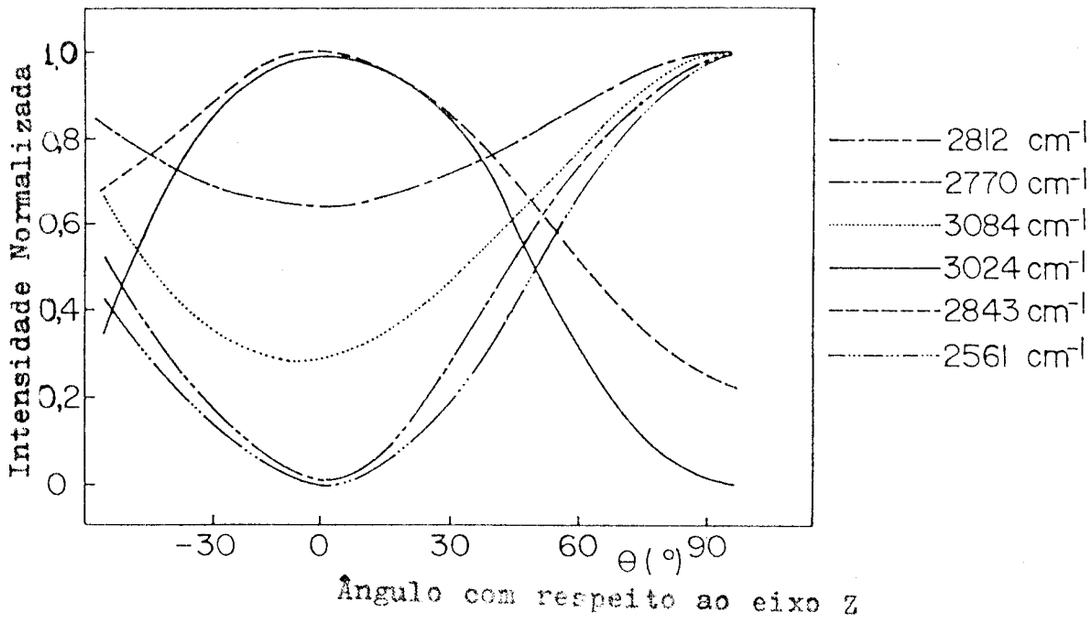

Fig.31. Intensidade de absorção normalizadas paras as linhas pertencentes ao grupo em torno de $2850cm^{-1}$, em função do ângulo de polarização.

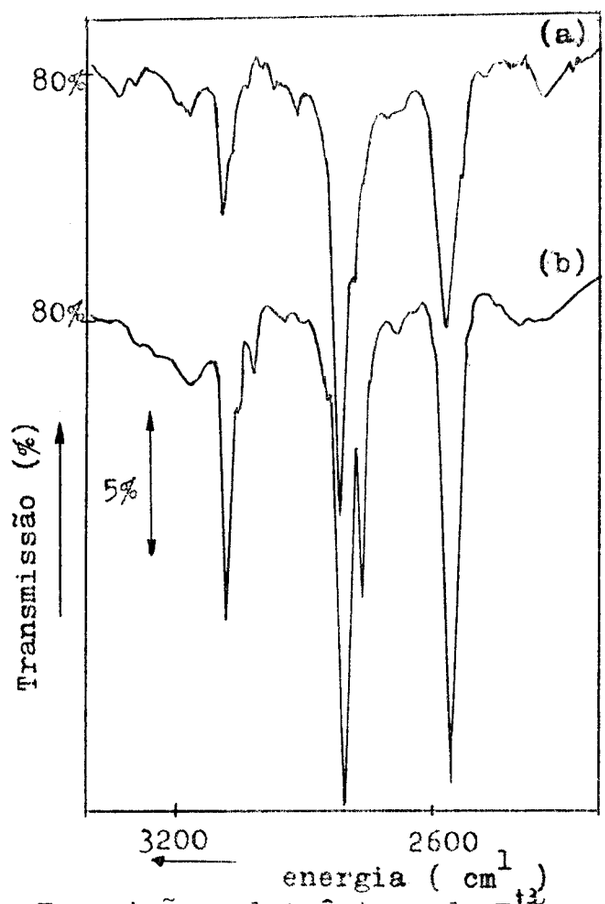

Fig.32. Transições eletrônicas do Eu^{+2} em $GdAlO_3$. Efeito da temperatura na resolução das linhas.
(a) T = 30°C
(b) T = -196°C

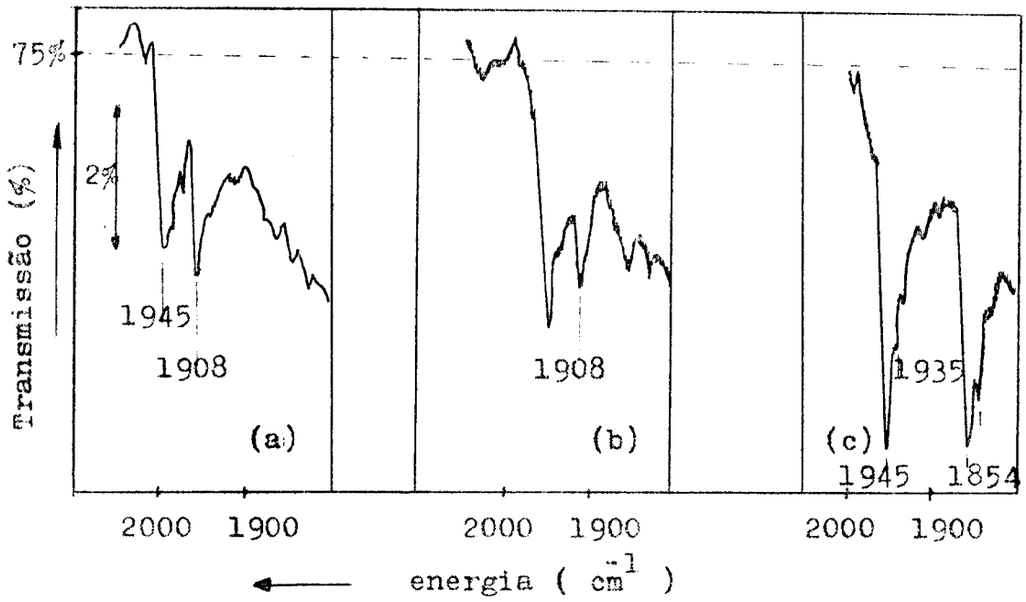

Fig.33. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$. T = = -196°C

(a) polarização de 0° com respeito ao eixo Z

(b) polarização de 45° com respeito ao eixo z

(c) polarização de 90° com respeito ao eixo z.

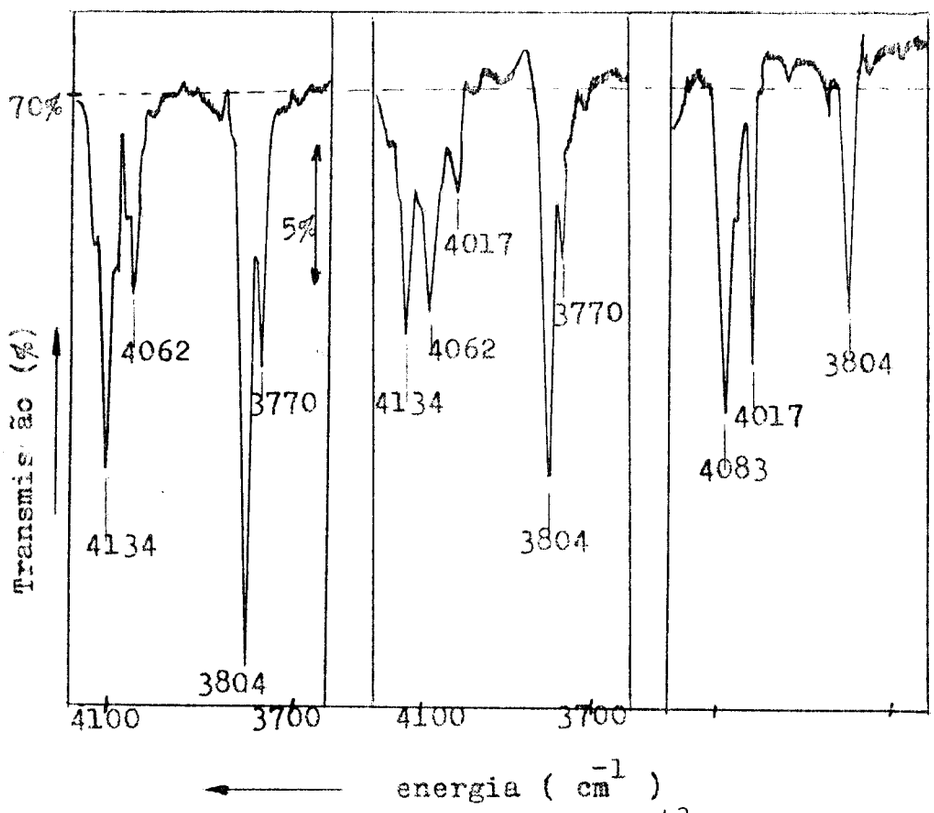

Fig.34. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$. Grupo de linhas em torno de $4000cm^{-1}$. T = -196°C.

(a) polarização de 0° com respeito ao eixo z

(b) polarização de 45° com respeito ao eixo z

(c) polarização de 90° com respeito ao eixo z.

O comportamento das absorções em torno de $4000cm^{-1}$ com relação à polarização da luz incidente é visto na figura 35. Não foi possível efetuar o mesmo estudo para o conjunto de linhas em torno de $1900cm^{-1}$, devido à sua baixa intensidade. Por outro lado, detectou-se ainda, com auxílio de uma espectrofotômetro Cary 17, um novo grupo de linhas em torno de $5000cm^{-1}$, que podem ser vistas na figura 36. Embora tenhamos colocado todos os valores dos picos de absorção nos gráficos, na tabela III resumimos estes resultados, bem como o comportamento de cada um dos picos com respeito à polarização da luz incidente. Os dois tipos de linhas serão denominados de A' e A".

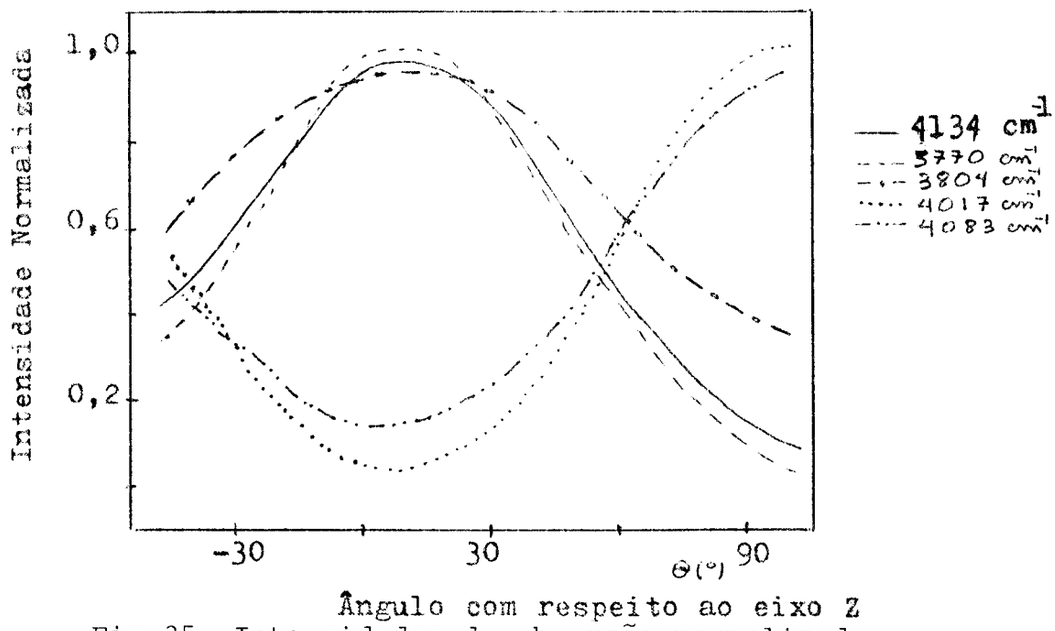

Fig.35. Intensidades de absorção normalizadas para o grupo de linhas em torno de $4000cm^{-1}$ em função do ângulo de polarização.

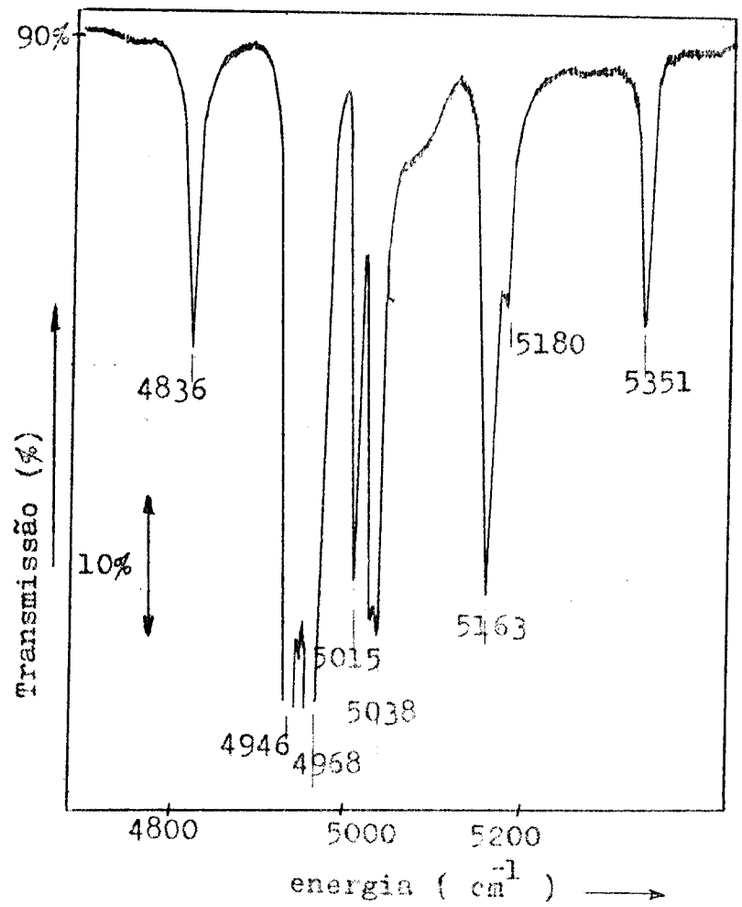

Fig.36. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$. Grupo de linhas em torno de $5000cm^{-1}$. T = $-196^{o}C$.

Tabela III- Valores dos picos de absorção medidos e o comportamento com a polarização

Valor médio do grupo (cm^{-1})	valor pico absorção (cm^{-1})	comportamento com a polarização
1900	1843±3	A'
	1854	A' + A"
	1908	A"
	1935	(?)
	1945	A'+A"
2850	2561±3	A'
	2770	A'
	2812	A' + A"
	2843	A"
	3024	A"
	3084	A'
4000	3770±4	A"
	3804	A' + A"
	4017	A'
	4062	A"
	4083	A'
	4105	A'
	4134	A'
	4160	A"
5000	4836±2	
	4946	
	4951	
	4968	
	5015	
	3030	
	5038	
	5163	
	5180	
	5351	

Estes são os resultados que obtivemos. Passaremos agora a discutí-los.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Introdução

Vamos em seguida discutir os resultados apresentados no capítulo anterior. Os espectros de transmissão no infravermelho médio e distante, bem como as medidas de espalhamento Raman, poderão ser justificadas através da aplicação do método da correlação ao $GdAlO_3$.

As linhas observadas nas amostras contendo Eu^{+3} serão discutidas baseadas nos resultados de teoria de grupo apresentados no apêndice C e modelos de potencial serão propostos, para o campo cristalino.

5.2. Espectros no infravermelho médio

Como mostrado na figura 21, entre 1500 e $400cm^{-1}$ temos três regiões de absorção. Os picos observados entre 1200 e $900cm^{-1}$ não serão discutidos neste trabalho. No momento, vamos analisar as duas bandas observadas entre 900 e $300cm^{-1}$, mostradas na figura 22.

O efeito da temperatura sobre o espectro pode ser visto se compararmos as figuras 21 e 22. Enquanto no espectro à $-196^{o}C$ notamos a presença de vários picos de absorção em cada uma das bandas centradas em 670 e $500cm^{-1}$, no espectro obtido à $30^{o}C$ eles não aparecem. Isto ocorre devido ao fato que o aumento da temperatura produz um alargamento dos picos de absorção[37] devido ao aumento do fator de amortecimento γ com a temperatura (a meia largura da banda está relacionada com γ pela expressão: $\omega=\gamma/2\pi$). Estudos do aumento de γ com a temperatura podem ser encontrados nos trabalhos

de Hass[38]. Na figura 37 transcrevemos o gráfico de γ/ω_T vs T para o caso do NaCl.

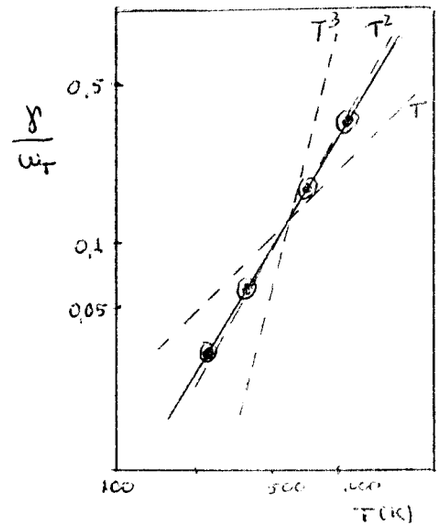

Fig.37. Dependência do fator de amortecimento (γ) com a temperatura para o NaCl. A curva cheia corresponde aos valores experimentais. (M.Hass Phys.Rv. 117, 1497 (1959)).

O alargamento dos picos de absorção acarretam uma diminuição da intensidade, fato que está evidente se observarmos o valor da absorção em torno de $500cm^{-1}$ para os espectros nas duas temperaturas.

A fim de entendermos o formato dos espectros obtidos, bem como o número de picos de absorção, comecemos recordando a estrutura do $GdAlO_3$ mostrada na figura 10. Sendo as ligações químicas Al-O predominantemente covalentes elas são mais fortes e desta forma os modos vibracionais internos do octaedro de oxigênio em torno do Al aparecerão em frequências mais altas, enquanto os modos externos aparecerão em frequências mais baixas.

Comecemos considerando o octaedro AlO_6 isolado e calculemos seus modos vibracionais. Este cálculo está feito no apêndice B e como resultado obtemos os 6 modos vibracionais listados na tabela IV com suas respectivas simetrias. Destes modos só os de simetria F_{1u} são infravermelhos ativos.

Tabela IV- Modos vibracionais para o grupo octaédrico AlO_6 com as respectivas simetrias.

Tipo de vibração	Simetria
estiramento na ligação Aℓ-O	A_{1g}, E_g e F_{1u}
flexão na ligação O-Aℓ-O	F_{2g}, F_{2u} e F_{1u}

Imaginemos um composto de estrutura cúbica perovskite perfeita (que denominaremos de ABO_3) cuja célula unitária está mostrada a figura 6. A estrutura cristalográfica é P_{m3n}-O_h^1 e portanto temos uma unidade cristalográfica por célula de Bravais. A simetria local de átomo pode ser facilmente encontrada e estão mostradas na Tabela V.

Tabela V- Simetrias locais para cada átomo do composto cúbico perovskite ideal ABO_3

Átomo	simetria local	Nº átomos equivalentes
A	O_h	1
B	O_h	1
O	D_{4h}	3

Sendo a simetria espacial O_h^1, o grupo fator é O_h. Vamos aplicar o método da correlação para este composto, utilizando para isto as tabelas de correlação do apêndice D. Fazendo as correlações do grupo local com o grupo pontual (ou fator) para cada espécie de ABO_3, temos:

<u>átomo A</u>

f^{γ}	t^{γ}	Simetria local (O_h)		Simetria Pontual (O_h)	C	a
3	3	F_{1u}	$\longrightarrow$	F_{1u}	3	1

portanto:

$$\therefore \uparrow \text{átomo A} = \sum_{f} a_{f} \cdot f = F_{1u}$$

<u>átomo B</u> (mesma correlação do átomo A)

portanto:

$$\therefore \uparrow \text{átomo B} = F_{1u}$$

<u>átomo O</u>

f^{γ}	t^{γ}	Simetria local		Simetria Pontual	C	a
3	$1(T_z)$	A_{2u}	$\longrightarrow$	F_{1u}	3	2
6	$2(T_{x,y})$	E_u	$\longrightarrow$	F_{2u}	3	1

portanto:

$$\text{átomo O} = 2F_{1u} + F_{2u}$$

Como no grupo O_h as translações transformam-se segundo F_{1u}, o modo acústico é de simetria F_{1u} ou seja:

$$\uparrow \text{acústico} = F_{1u}$$

e desta forma o espectro de vibrações do cristal ABO_3 é escrito como:

$$\uparrow^{ABO_3}_{\text{crist.vibração}} = \uparrow \text{átomo A} + \uparrow \text{átomo B} + \uparrow \text{átomo O} - \uparrow \text{acústico}$$

portanto:

$$\uparrow^{ABO_3}_{\text{crist.vibração}} = 3F_{1u} + F_{2u}$$

O mesmo F_{1u} é infravermelho ativo (já que as translações transformam segundo ele) enquanto que o modo F_{2u} é inativo. Lembrando o resultado para o octaedro BO_6 livre, vemos que dos tres modos F_{1u} ativos para o composto ABO_3, dois são devidos as vibrações internas do grupo BO_6 e o restante corresponde ao modo externo no qual o cátion A vibra contra o grupo octaédrico BO_3, como representado na figura 38.

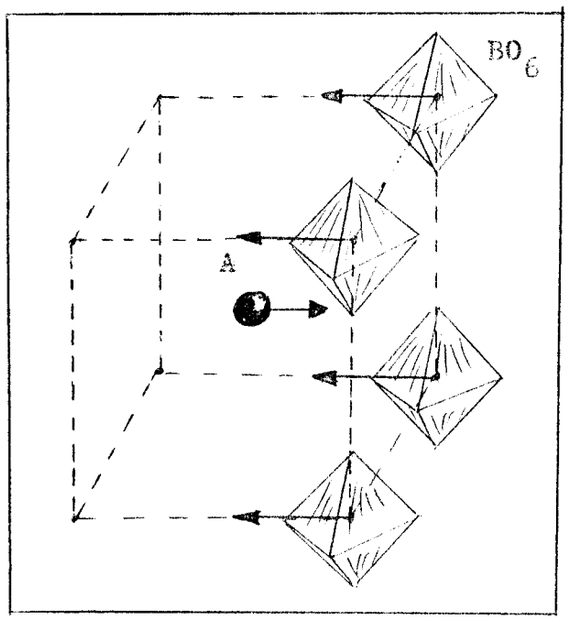

Fig.38. Representação do modo externo de simetria F_{1u} para o composto ABO_3.

Neste modo externo de simetria F_{1u}, os cátions A estão vibrando em fase o mesmo ocorrendo para os octaedros BO_6. Este resultado que acabamos de obter mostra que o espectro infravermelho do composto ABO_3 apresenta três bandas de absorção, duas sendo devido aos modos internos do grupo BO_3 (estiramento B-O e flexão O-B-O) e uma dos modos externos (A-BO_3). Isto pode ser comprovado experimentalmente para o composto $SrTiO_3$[39] que apresenta bandas de absorção em 610, 395 e 90cm^{-1}.

Toda esta discussão, embora refira-se à um composto de

estrutura cúbica perovskite perfeita, muito vai nos ajudar na compreensão dos espectros medidos para o $GdAlO_3$.

Introduzindo no composto ABO_3 uma distorção ortorrômbica, chegamos ao $GdAlO_3$ como mostrado na figura 38. A distorção produz uma queda de simetria no sistema. Vamos utilizar o método da correlação para analisar as vibrações do $GdAlO_3$ e assim verificarmos o efeito da distorção no espectro de fonons.

Como dissemos no capítulo II, o $GdAlO_3$ pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16}, com uma unidade cristalográfica por célula de Bravais e quatro moléculas por unidade cristalográfica. Verificando a tabela de decomposição do grupo espacial D_{2h}^{16} vemos que as possíveis simetrias locais são $C_i(4)$, $C_s(4)$ e $C_1(8)$. Através do conhecimento das posições de Wyckoff dos vários áromos (ver tabela I) podemos consultar manuais de cristalografia[40] e descobrirmos as simetrias locais de cada átomo. Fica evidente desde já que a posição com simetria local C_1 só poderá ser ocupada por oxigênio, pois este é o único elemento com 8 átomos disponíveis.

A simetria local de cada tipo de átomo do $GdAlO_3$, bem como o número de átomos equivalentes na célula de Bravais está mostrado na tabela VI.

Utilizando os dados da tabela VI e as tabelas de correlação do apêndice D vamos encontrar as contribuições vibracionais de cada átomo.

Tabela VI- Simetrias locais e número de átomos equivalentes para cada espécie do $GdAlO_3$

átomo	simetria local	Nº átomos equival.
Gd^{+3}	C_s	4
A^{+3}	C_i	4
O_I^{+3}	C_1	8
O_{II}^{+3}	C_s	4

<u>átomo Gd</u>

f^{γ}	t^{γ}	Simet.Local (C_s)	Simet.Pontual (D_2h)	C	a
8	2	A'(TxY)	A_g	1	2
			B_{1g}	1	2
4	1	A"(T_z)	B_{2g}	1	1
			B_{3g}	1	1
			A_u	1	1
			B_{1u} (T_z)	1	1
			B_{2u} (T_y)	1	2
			B_{3u} (T_x)	1	2

portanto:

$$\uparrow \text{átomo Gd} = 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{34}$$

<u>átomo Al</u>

f^{γ}	t^{γ}	Simetr.Local (C_i)	Simetr.Pont. (D_2h)	C	a
12	3	A_u ($T_{x,y,z}$)	A_g		
			B_{1g}		
			B_{2g}		
			B_{3g}		
			A_u	1	3
			B_{1u}	1	3
			B_{2u}	1	3
			B_{3u}	1	3

portanto:

$$\uparrow \text{átomo A}\ell = 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

<u>átomo O_{II}</u> (mesma correlação que Gd^{+3})

Portanto:

$$\uparrow \text{átomo } O_{II}^{-2} = 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} +$$

$$+ 2B_{2u} + 3B_{3u}$$

<u>átomo O_I</u>

f^γ	t^γ	Simetr.local(C_1)	Sim,Pont.(D_{2h})	C	a
24	3	$A(T_{x,y,z})$	A_g	1	3
			B_{1g}	1	3
			B_{2g}	1	3
			B_{3g}	1	3
			A_u	1	3
			B_{1u}	1	3
			B_{2u}	1	3
			B_{3u}	1	3

Portanto:

$$\uparrow \text{átomo } O_{II}^{-2} = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} +$$

$$+ 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

com isso temos:

$$\uparrow_{crist}^{GdA\ell O_3} = \uparrow \text{átomo Gd} + \uparrow \text{átomo A}\ell + \uparrow \text{átomo } O_{II} +$$

$$+ \uparrow \text{átomo } O_I = 7A_g + 8A_u + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} +$$

$$+ 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$$

Como os modos acústicos correspondem a:

$$\Gamma_{\text{acústico}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

temos que a representação dos modos vibracionais do $GdAlO_3$ é

$$\Gamma^{GdAlO_3}_{\text{crist.vibracional}} = \Gamma^{GdAlO_3}_{\text{crist.}} - \Gamma_{\text{acústico}} = 7A_g +$$

$$+ 8A_u + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 7B_{1u} +$$

$$+ 9B_{2u} + 9B_{3u}$$

que estão listados segundo suas atividades na tabela VII.

Tabela VII- Simetria e atividades dos modos do $GdAlO_3$

atividade	Simetrias	Número total
Infravermelho	$7B_{1u}+9B_{2u}+9B_{3u}$	(25)
Raman	$7A_g+7B_{1g}+5B_{2g}+5B_{3g}$	(24)
Inativos	$8A_u$	(8)

Comparando a ordem das representações dos vários modos do composto de estrutura ideal ABO_3 com o $GdAlO_3$, notamos que a distorção ortorrômbica levanta totalmente a degenerescência dos níveis vibracionais, já que para o $GdAlO_3$ as representações de todos os modos são unidimensionais, enquanto que no ABO_3 os modos eram triplamente degenerados. Este levantamento da degenerescência ocorre devido ao fato de que o deslocamento dos átomos nas várias direções possíveis não são mais equivalentes quando o sistema é distor

cido.

Quanto ao sensível aumento do número de bandas, este deve-se ao aumento do número de moléculas que formam a unidade cristalográfica com consequente aumento do número de graus de liberdade.

Voltando ao espectro da figura 22, observamos duas bandas principais localizadas em 675 e 500cm^{-1} que corresponderiam ao material removendo-se sua distorção. A distorção levanta a degenerescência destes níveis vibracionais e sendo modos de mesma natureza terão energias muito próximas e assim sobre cada banda aparecem os vários picos correspondentes aos modos não degenerados.

Dados existentes na literatura[41] mostram que o grupo AlO_6 fazendo parte de aluminatos apresentam bandas de absorção entre 680 e 500cm^{-1}. Isto permite-nos concluir que os modos vibracionais existentes em torno de 670 e 500cm^{-1} correspondem aos modos internos do octaedro AlO_6. Este fato fica mais evidente comparando o espectro da figura 22 com espectros de outros aluminatos que estão, no momento, sendo estudados por nós. Na figura 39, mostramos o espectro de infravermelho de $NdAlO_3$ (dopado com La^{+3}). Vemos que as duas bandas da figura 22 estão presentes embora um pouco deslocadas e com variação do número de picos já que trata-se de outra simetria espacial.

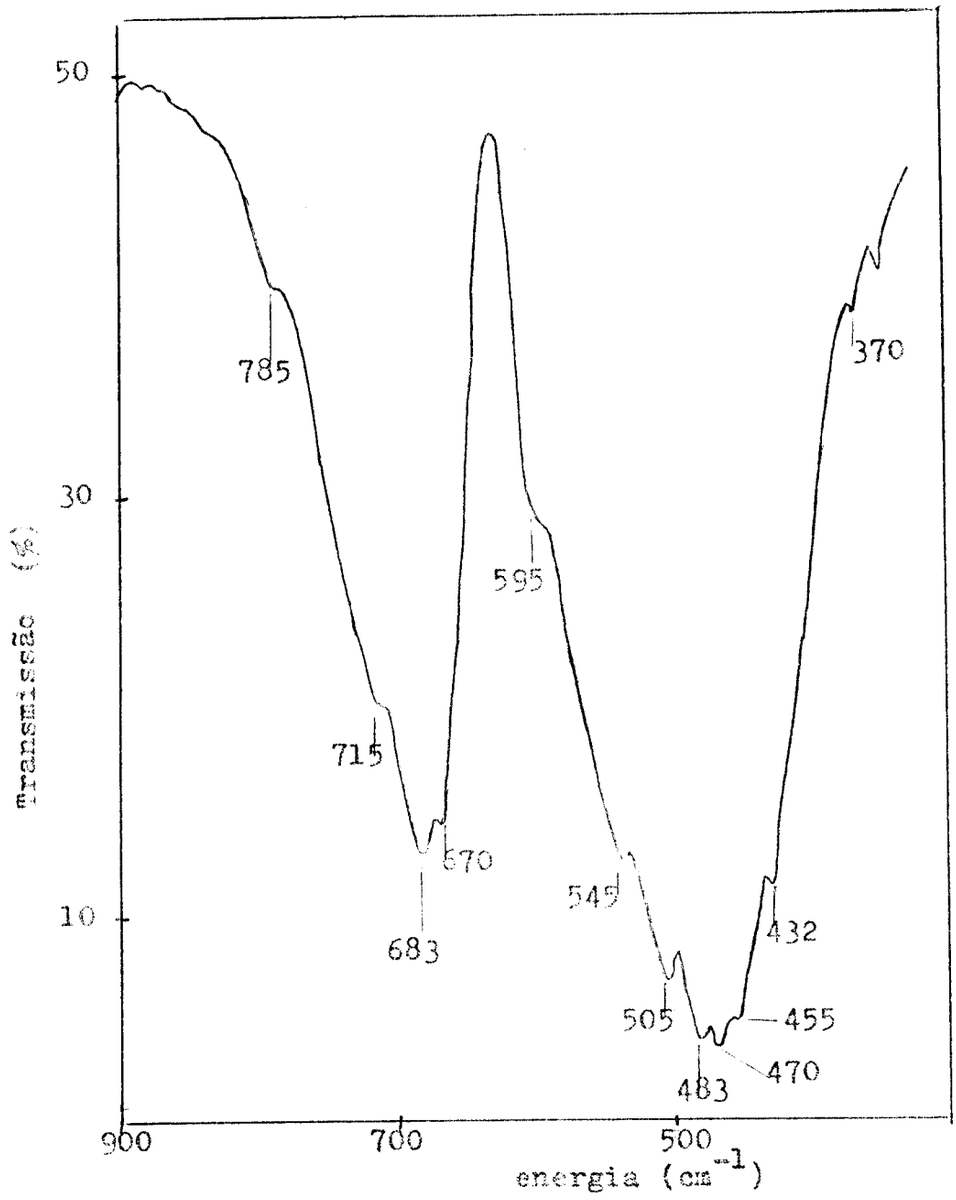

Fig.39. Espectro de infravermelho do $NdAlO_3$ contendo La^{+3}. Amostra na forma de pó sobre KBr. T = = -196°C.

Para sabermos quais dos modos previstos pelo método da correlação são internos e quais são externos, vamos imaginar que o octaedro AlO_6 esteja rígido. Com esta aproximação eliminamos os modos internos deste grupo de átomos. Aplicando o método da correlação para este sistema, temos:

$$\uparrow_{\text{grupo } AlO_6} = 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

$$\uparrow \text{átomo Gd} = 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} +$$

$$+ 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

e subtraindo o acústico, ficamos com:

$$\uparrow \begin{matrix} GdAlO_3 \\ \text{modos externos} \end{matrix} = 4A_u + 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} +$$

$$+ 3B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$$

Subtraindo este último resultado do obtido anteriormente para o $GdAlO_3$, teremos os modos internos.

Na tabela VIII reunimos todos os modos do $GdAlO_3$ classificando-os quanto ao tipo, atividade e simetria.

Tabela VIII- Classificação dos modos do $GdAlO_3$ quanto ao tipo, atividade e simetria.

atividade	Modos internos	Modos externos	Nº total
Infravermelho	$4B_{1u}+5B_{2u}+5B_{3u}$ (14)	$3B_{1u}+4B_{2u}+4B_{3u}$ (11)	25
Raman	$5A_g+5B_{1g}+4B_{2g}+4B_{3g}$ (18)	$2A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$ (6)	24
Inativos	$4A_u$	$4A_u$	8

Voltando novamente ao espectro da figura 22, vemos claramente a presença de 12 picos de absorção e assumindo que os modos de estiramente são mais energéticos que os modos de flexão temos os valores dos modos internos como listados na tabela IX.

Tabela IX- Valores e classificação dos modos internos do $GdAlO_3$.

classificação	valor (cm^{-1})
estiramento da ligação Aℓ-O	795±3
	757
	720
	668
flexão da ligação O-Aℓ-O	555
	528
	495
	475
	448
	387±7
	376
	338

Os dois modos que faltam para perfeita concordância do número de modos previstos e medidos, provavelmente apresentam energias próximas à um dos modos mencionados e desta forma não são resolvidos. Dos 12 modos medidos temos 4 de estiramente e 8 de flexão, fato já esperado pois a distorção altera mais os ângulos entre as ligações do que as distâncias interatômicas.

A identificação da simetria de cada linha não foi possível por não se tratar de uma amostra monocristalina.

5.3. Espectros no infravermelho distante

Nas contas realizadas no ítem anterior, já encontramos os modos externos e o espectro da figura 23 pode ser justificado da mesma forma que os demais. Como era esperado, observamos uma banda larga centrada em $200cm^{-1}$ (correspondente à simetria O_h do composto ABO_3) composta de vários picos de absorção que provém da distorção. Sendo os modos menos energéticos, correspondem aos mo -

dos externos. Dos 11 modos previstos só foram medidos 8 e seus valores são: 171, 200, 210, 219, 228, 240, 252 e 264cm^{-1}.

Medidas realizadas abaixo de 100cm^{-1} não revelaram nenhum pico de absorção.

5.4. Espalhamento Raman

Ao mostrarmos os espectros Raman das figuras 24 e 25, salientamos o fato das linhas não aparecerem em grupos como no caso do infravermelho. Isto, provavelmente deve-se ao fato de não termos bandas Raman ativas no composto sem distorção.

Contando o número de picos nos espectros Raman constatamos a existência de 24 absorções concordando com o número previsto segundo os resultados previstos pelo método da correlação.

Assumindo que os seis modos externos apresentem menor energia, podemos atribuir a cada pico um fonon do tipo externo ou interno (estamos assumindo que efeitos de segunda ordem como processos de multifonons não estejam ocorrendo). Assim, na tabela X mostramos os valores e o tipo dos vários modos medidos.

A fim de determinarmos a simetria de cada pico, realizamos as medidas variando-se as polarizações da luz incidente e espalhada. Os resultados foram mostrados nas figuras 26 e 27. Como cada configuração de medida A(BC)D foi escolhida para fornecer uma das simetrias, esperavamos que as linhas que aparecessem numa das medidas não aparecesse em nenhuma outra. Obtivemos que todas as medidas contêm todas as linhas. Para explicarmos este fato, voltamos ao capítulo II onde dissemos que o cristal de $GdAlO_3$ é biaxial e portanto, apresentando o fenômeno da birrefringência produzindo uma rotação no plano de polarização da luz ao propagar-se no cristal. Como os eixos ópticos não coincidem com os eixos cristalográficos[43], sempre que incidirmos luz polarizada num dos eixos crista

Tabela X- Valores e classificação dos modos Raman ativos

classificação	valor (cm^{-1})
externo	97 2
	114
	148
	190
	225
	247
internos	285
	295
	315
	332
	368
	405
	413
	449
	472
	493
	508
	521
	535
	590
	642
	677
	696
	738

lográficos haverá rotação da luz e assim excitamos modos de outras simetrias. É fácil mostrar que para qualquer uma das geometrias montadas todos os modos são excitados.

O efeito de birrefringência nos espectros Raman já foi observado por Porto et al[42] quando estudavam cristais de calcita .

5.5. Transições eletrônicas do Eu^{+3} em $GdAlO_3$

Comecemos esta discussão explicando a posição do Eu^{+3} na

matriz de $GdAlO_3$. Apresentando raio iônico próximo e pertencendo à mesma família do gadolínio, o európio entra na estrutura do $GdAlO_3$ de uma forma substitucional nos sítios destinados ao Gd^{+3}.

O európio trivalente apresenta uma distribuição eletrônica $[X_e]\,4f^6$ e estudos realizados para o íon livre[36], que levam em conta a interação spin-órbita, mostram que o estado fundamental é ^7F_o e os primeiros níveis excitados ^7F_j (j=1,2,3,4,5 e 6) estão mostrados na tabela XI e esquematizados na figura 40.

Tabela XI- Níveis eletrônicos resultantes da interação spin-órbita para Eu^{+3} livre. (G.S.Ofelt - J. Chem.Phys. 38, 2171 (1964))

Nível	Energia (cm^{-1})
^7F_o	0
$^7F_1$	374
$^7F_2$	1036
$^7F_3$	1888
$^7F_4$	2866
$^7F_5$	3921
$^7F_6$	5022

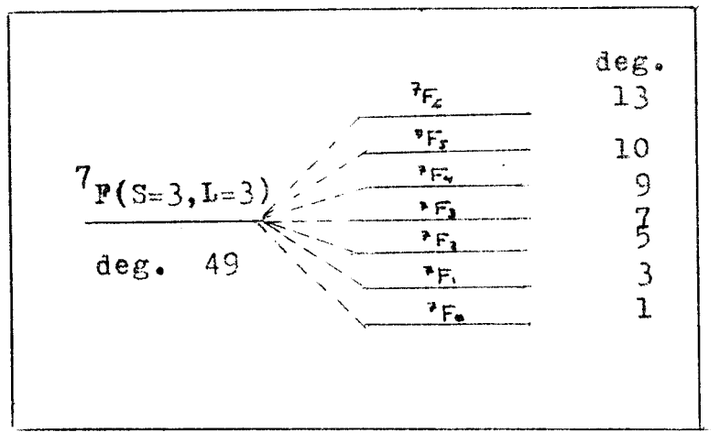

Fig.40. Diagrama esquemático para os níveis da interação fina do Eu^{+3}

Nota-se que os valores apresentados na tabela XI estão bem próximos aos dos centros dos grupos de linhas medidos experimentalmente.

Como no nosso caso o íon não está livre, mas no interior de um sólido, o campo elétrico dos íons vizinhos contribuem com um termo adicional no Hamiltoniano do íon livre e esta interação produz uma abertura de cada um dos níveis ^7F_j, levantando parcialmente ou totalmente a degenerescência destes níveis, dependendo da simetria dos íons vizinhos.

Pelos resultados medidos e os fornecidos na tabela XI , vemos que a interação spin-órbita produzindo uma abertura entre níveis da ordem de $1000cm^{-1}$ é muito mais intensa que o efeito do campo cristalino com um espaçamento entre níveis da ordem de $100cm^{-1}$. Este resultado confirma uma importante propriedade dos íons de terras raras, como discutido no capítulo II.

Sabemos que as transições eletrônicas medidas ocorrem entre os níveis ^7F_o e ^7F_j, os quais são modificados devido a interação com o campo cristalino do $GdAlO_3$. Vamos usar técnicas de teoria de grupos (ver apêndice C) para entendermos como ocorrem estas aberturas de níveis, porque temos duas linhas que se comportam diferentemente face à polarização da luz incidente e finalmente porque estas transições são permitidas.

Como o Eu^{+3} substitui o Gd^{+3}, terá a mesma simetria local Cs (como visto no ítem 5.2). Vamos estudar o efeito do campo cristalino de simetria Cs nos níveis dos elétrons f do Eu^{+3} a fim de entendermos os espectros medidos.

Lembrando da estrutura do $GdAlO_3$ vemos que removendo a pequena distorção ortorrômbica os íons Eu^{+3} ocuparão posições de simetria O_h (que é o mesmo que imaginarmos o composto de estrutura ideal ABO_3 com Eu^{+3} substituindo A^{+3}). Assim, para facilitar os cálculos, vamos começar supondo que o íon Eu^{+3} ocupa um sítio de simetria O_h e depois introduziremos a distorção de uma maneira perturbativa.

Consideremos a tabela de caracteres do grupo O_h com suas várias representações e os operadores de simetria expressos em termos de rotações-inversões (veja Tabela D.1- apêndice D). Lembrando a expressão que deduzimos no apêndice C, os caracteres das representações redutível $\uparrow_J$ para o estado ^7F_j, na presença de campo de simetria O_h, são dadas por:

$$\chi(\theta) = \frac{\operatorname{sen}(J+\frac{1}{2})\theta}{\operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta}$$

onde θ é o ângulo de rotação efetuada pelo operador de simetria. No caso de uma rotação seguida de inversão o sinal de $\chi(\theta)$ é trocado para j semi-inteiro e não é trocado para j inteiro. Utilizando esta expressão, calculamos todos os caracteres das representações redutíveis para os vários níveis ^7F_j em questão. O resultado deste cálculo será mostrado na tabela XII.

Tabela XII- Caracteres das representações redutíveis dos estados ^7F_j na presença de um campo cristalino de simetria O_h.

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

Baseados nestes valores e na tabela de caracteres do grupo O_h (apêndice D) podemos expressar cada uma destas representações redutíveis em termos das representações irredutíveis do grupo de simetria. Isto pode ser feito utilizando-se a relação $a_i = 1/h \sum_R \chi^i(R)\chi^j(R)$ proposta no apêndice A. O resultado obtido é o seguinte:

$$\uparrow_o = A_{1g}$$

$$\uparrow_1 = F_{1g}$$

$$\uparrow_2 = E_g + F_{2g}$$

$$\uparrow_3 = A_{2g} + F_{1g} + F_{2g}$$

$$\uparrow_4 = A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g}$$

$$\hat{\Gamma}_5 = E_g + 2F_{1g} + F_{2g}$$

$$\hat{\Gamma}_6 = A_{1g} + A_{2g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g}.$$

Isto mostra-nos que a presença de um campo cristalino O_h produz sobre um nível eletrônico, por exemplo $^7F_4$, uma abertura em 4 níveis como mostrado no esquema da figura 41.

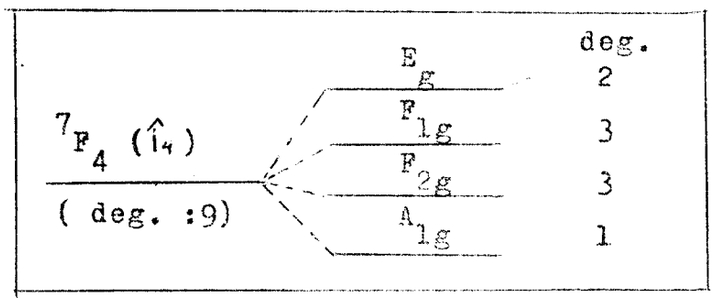

Fig.41. Esquema representativo da abertura do nível $^7F_4$ na presença de um campo cristalino de simetria O_h.

As representações para cada nível, significa que a função de onda do estado correspondente transforma-s segundo ela. Como a representação A_{1g} é monodimensional, isto significa que o estado que transforma-se como A_{1g} não será degenerado. Analogamente, o estado que transforma como E_g será duplamente degenerado e os representados por F_{1g} e F_{2g}, triplamente degenerados.

Da mesma forma que analisamos o nível $^7F_4$, podemos estudar os demais e vermos o efeito de um campo O_h sobre cada um deles. É claro que as ordens dos níveis não são trivialmente obtidas e dependerão da expressão do potencial cristalino.

Um ponto a ser abordado a esta altura da discussão é se as transições $^7F_0 \rightarrow {}^7F_j$ são permitidas quando o Eu^{+3} se encontra na simetria O_h. Lembrando que a probabilidade de transição via dipolo elétrico entre dois níveis depende do elemento de matriz $\langle f|\vec{r}|i\rangle$, no presente caso o estado inicial é $^7F_0$ (não degenerado) e transforma-se como A_{1g}. O vetor deslocamento $\vec{r}$ transforma-se segundo a

representação F_{1u} (esta informação é obtida diretamente da tabela de caracteres do grupo O_h, verificando-se em quais representações transformam X,Y e Z.

Os possíveis estados para os quais podemos ter transição transformam-se segundo as representações A_{1g}, A_{2g}, E_g, F_{1g} e F_{2g}. Olhando numa tabela de multiplicação[45] vemos que nenhuma destas representações multiplicadas por F_{1u} conterá A_{1g}, ou seja , nunca teremos $\langle A_{1g}|A_{1g}\rangle$ de modo que sempre o elemento de matriz $\langle f|\vec{r}|i\rangle$ será nulo, portanto as transições $^7F_o \rightarrow {}^7F_j$ para o Eu^{+3} num campo octaédrico não são permitidas. Assim, esta abertura provocada pelo campo cristalino só poderia ser vista pela técnica de fluorescência.

Para acharmos as funções de onda (dependência angular) dos vários estados resultantes da abertura pelo campo cristalino , basta acharmos qual a combinação entre harmônicos do tipo Y_j^m que transformam-se segundo a representação do nível quando sujeita às operações de simetria do grupo O_h. Estas combinações podem ser encontradas em vários livros do assunto[19] e estão transcritas na tabela XIII, pois serão usadas mais adiante.

Tab. XIII - Combinações lineares entre Harmônicos esféricos, de acordo com suas propriedades de transformação no grupo O_h.

J=2	F_{2g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2})$
		Y_2^1
		Y_2^{-1}
	E_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$
		Y_2^0
J=3	F_{1g}	$\sqrt{3/8}\ Y_3^1 + \sqrt{5/8}\ Y_3^{-3}$
		$\sqrt{3/8}\ Y_3^{-1} + \sqrt{5/8}\ Y_3^3$
		Y_3^0
	F_{2g}	$\sqrt{5/8}\ Y_3^1 - \sqrt{3/8}\ Y_3^{-3}$
		$\sqrt{5/8}\ Y_3^{-1} - \sqrt{3/8}\ Y_3^3$
	A_{3g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 + Y_3^{-2})$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 - Y_3^{-2})$
J=4	F_{2g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^2 - Y_4^{-2})$ A"
		$\sqrt{1/8}\ Y_4^{-1} - \sqrt{7/8}\ Y_4^3$ A'
		$\sqrt{1/8}\ Y_4^1 - \sqrt{7/8}\ Y_4^{-3}$ A'
	A_{1g}	$\sqrt{\frac{7}{12}}\ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{12}}(Y_4^4 + Y_4^{-4})\ \frac{1}{\sqrt{2}}$ A'
	E_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^2 + Y_4^{-2})$ A'
		$\sqrt{\frac{5}{12}}\ Y_4^0 - \sqrt{\frac{7}{12}}(Y_4^4 + Y_4^{-4})\ \frac{1}{\sqrt{2}}$ A'
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^4 - Y_4^{-4})$ A'
	F_{1g}	$\sqrt{7/8}\ Y_4^{-1} + \sqrt{1/8}\ Y_4^3$ A'
		$\sqrt{7/8}\ Y_4^1 + \sqrt{1/8}\ Y_4^{-3}$ A'

J=0	A_{1g}	Y_0^0
J=1	F_{1g}	Y_1^{-1}
		Y_1^0
		$-Y_1^1$
J=5	E_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_5^2 - Y_5^{-2})$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_5^4 - Y_5^{-4})$
	F_{2g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_5^2 + Y_5^{-2})$
		$-\frac{\sqrt{120}}{16}Y_5^{-5} + \frac{\sqrt{112}}{16}Y_3^{-1} + \frac{\sqrt{24}}{16}Y_5^3$
		$-\frac{\sqrt{120}}{16}Y_5^5 + \frac{112}{16}Y_5^1 + \frac{24}{16}Y_5^3$
		Y_5^0
	F_{1g}	$\frac{\sqrt{126}}{16}Y_5^{-5} + \frac{\sqrt{60}}{16}Y_5^{-1} + \frac{\sqrt{70}}{16}Y_5^3$
		$\frac{\sqrt{126}}{16}Y_5^5 + \frac{\sqrt{60}}{16}Y_5^1 + \frac{\sqrt{70}}{16}Y_5^{-3}$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_5^4 + Y_5^{-4})$
	$F_{1g}^{(2)}$	$\frac{\sqrt{10}}{16}Y_5^{-5} + \frac{\sqrt{84}}{16}Y_5^{-1} - \frac{\sqrt{162}}{16}Y_5^3$
		$\frac{\sqrt{10}}{16}Y_5^5 + \frac{\sqrt{84}}{16}Y_5^1 - \frac{\sqrt{162}}{16}Y_5^{-3}$

Um tratamento analítico do comportamento de elétrons f em campos de simetria cúbica foi realizado por Lea et al[44], onde é discutida a adição de termos de ordem 6 na expressão do campo cristalino cúbico deduzido no apêndice C.

Chamando:

$$B_4 = \frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta = A_4 \langle r^4 \rangle$$

$$B_6 = \frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^7} \langle r^6 \rangle \gamma = A_6 \langle r^6 \rangle$$

onde R é a distância às cargas nucleares Ze, β e γ são os chamados fatores multiplicativos de Stevens[48], sendo:

$$V_4 = B_4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_4^4 + Y_4^{-4} \right) \right]$$

e

$$V_6 = B_6 \left| \sqrt{\frac{3}{14}} \; Y_6^0 - \sqrt{\frac{3}{4}} \left(Y_6^4 + Y_6^{-4} \right) \right|$$

escrevemos o campo cristalino de simetria O_h como:

$$V_{octaedr} = W_J \left[x_j V_4 + (1 - |X_j|) V_6 \right]$$

onde W_j é o fator de escala e conversão para cm^{-1} e X_j é um fator de peso entre as duas contribuições, que varia no intervalo $[1,-1]$.

Lea et al[44] analisaram a relação existente entre os parâmetros X de um estado de momentum J_1 com outro estado de momentum J_2. O resultado obtido mostra-nos que:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x_{j1}}{1-|x_{j1}|} \; \frac{F_{j1}(6)}{F_{j1}(4)} = \frac{x_{j2}}{1-|x_{j2}|} \; \frac{F_{j2}(6)}{F_{j2}(4)}$$

onde X_j é o parâmetro para estados de momentum j, $F_j(6)$ e $F_j(4)$ são grandezas definidas de modo a fazer X_j variar no intervalo [1,-1]. Os mesmos autores encontram os valores de $F_j(6)$ e $F_j(4)$ para elétrons f, estes valores estão transcritos na tabela XIV. Com estes valores, a relação acima e o conhecimento de um determinado X_j , permite-nos calcular os vários X_j.

Tabela XIV- Valores dos parâmetros F(6) e F(4) para vários J. (Lea et al- J.Phy.Chem.Solids 23 , 1381 (1962)).

J	F(4)	F(6)
3	15	180
4	60	1260
5	14	1260
6	60	7560

A participação dos termos de ordem 6 (Y_6^m) já era esperada pois como dissemos na apêndice C, os termos desta ordem também transformam-se segundo a representação totalmente simétrica do grupo O_h e assim podem constituir uma base para a representação mais simétrica. Nesta discussão não analisaremos os termos de ordem 8.

O valor do parâmetro X não altera o número de níveis previstos pela teoria de grupos, mas sim a ordem deles e seus espaçamentos relativos. Na figura 42 estamos mostrando a evolução do ordenamento e do espaçamento entre os níveis resultantes da interação de ^7F_j (j=3,4,5 e 6) com o campo cristalino de simetria O_h.

Já conhecemos o comportamento dos elétrons f do Eu^{+3} na presença do campo O_h. Vamos agora introduzir a distorção ortorrômbica ao sistema, chegando a um campo cristalino de simetria Cs, que é justamente o nosso caso.

Para prevermos através da teoria de grupos como cada nível se comporta, basta reduzirmos as representações do grupo O_h em Cs. Para isto usamos as chamadas tabelas de compatibilidade[45], a decomposição que obtemos é a seguinte:

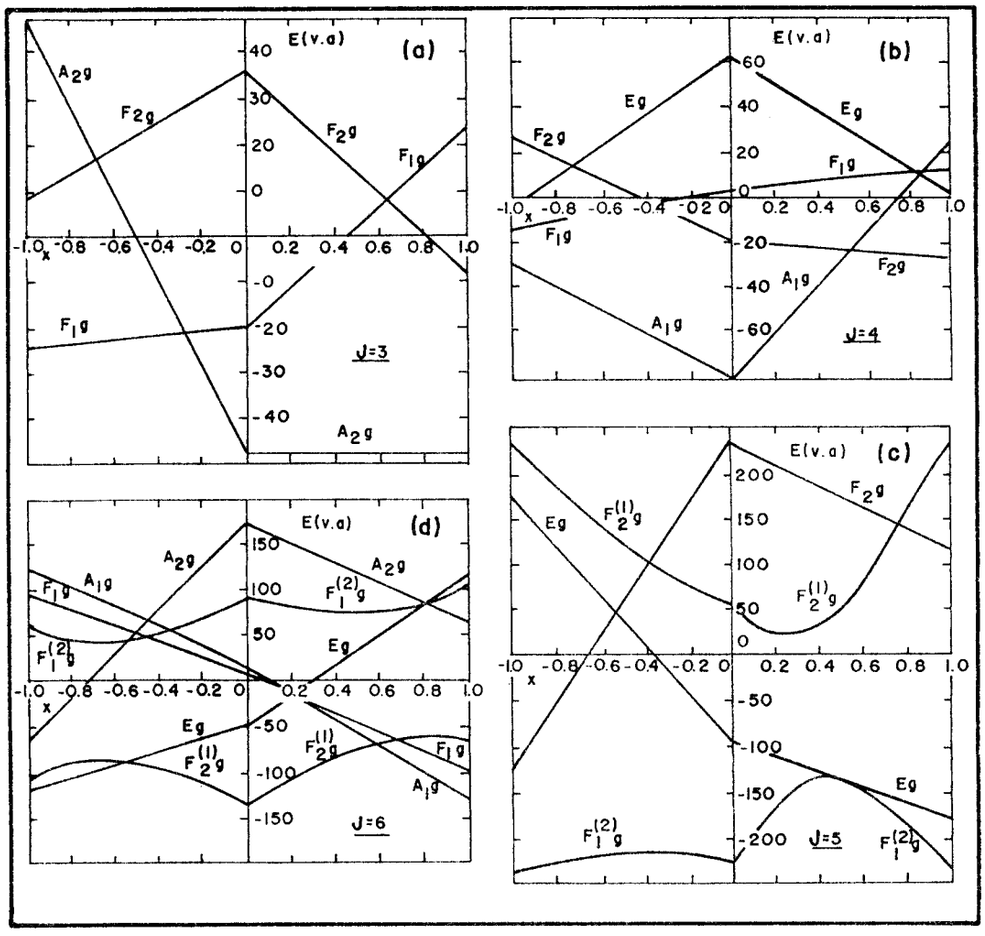

Fig.42. Variação do ordenamento e espaçamento relativo dos níveis ^7F_j numa simetria O_h em função do parâmetro X.
(a) J=3, (b) J=4, (c) J=5 e (d) J=6.

O_h		Cs
A_{1g}	$\longrightarrow$	A'
A_{2g}	$\longrightarrow$	A"
E_g	$\longrightarrow$	A' $\oplus$ A"
F_{1g}	$\longrightarrow$	A' $\oplus$ 2A"
F_{2g}	$\longrightarrow$	2A' $\oplus$ A"

O grupo Cs apresenta duas representações, sendo A' a totalmente simétrica (ver tabela de caracteres de Cs- Apêndice D) . Esta decomposição significa que ao introduzirmos a distorção um estado que transformava-se, por exemplo, como F_{1g} (degenerescência 3) levantará sua degenerescência abrindo-se em 3 estados, um deles transformando-se como A' e os outros dois como A".

Desta forma, o diagrama de níveis de estado $^7F_4$ (figura 41) na presença do campo Cs fica como mostra a figura 43.

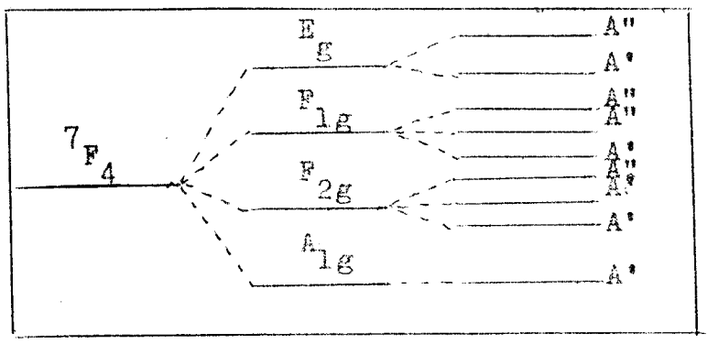

Fig.43. Diagrama de níveis mostrando o efeito da distorção (Cs) sobre o estado $^7F_4$.

É claro que não sabemos qual é o ordenamento entre os níveis, mas como todas as representações de Cs são unidimensionais , não teremos nenhum estado degenerado.

O mesmo que fizemos para $^7F_4$ pode ser feito para os demais ^7F_j e o resultado disto está reunido na tabela XIV, onde mostramos a abertura de cada estado de O_h quando a distorção é introduzida.

Tab. XV - Efeito da redução da simetria $O_h \rightarrow C_s$ sobre os vários níveis eletrônicos.

J	Γ_J	Níveis na simetria O_h	Níveis na simetria C_s
0	Γ_o	A_{1g}	A'
1	Γ_1	F_{1g}	A' A" A"
2	Γ_2	E_g	A' A"
		F_{2g}	A' A' A"
3	Γ_3	A_{2g}	A"
		F_{1g}	A' A" A"
		F_{2g}	A' A' A"
4	Γ_4	A_{1g}	A'
		E_g	A' A"
		F_{1g}	A' A" A"
		F_{2g}	A' A' A"
5	Γ_5	E_g	A' A"
		F_{1g}	A' A" A"
		F_{1g}	A' A" A"
		F_{2g}	A' A' A"
6	Γ_6	A_{1g}	A'
		A_{2g}	A"
		E_g	A' A"
		F_{1g}	A' A" A"
		F_{2g}	A' A' A"
		F_{2g}	A' A' A"

Estes resultados mostram-nos que teremos dois tipos de linhas (A' e A"). Se verificarmos a tabela de caracteres do grupo Cs, veremos que X,Y transformam-se como A' enquanto Z transforma-se segundo A". Assim sendo o estado fundamental A' (^7F_o) a probabilidade de transição dependerá do elemento $\langle A_f|\vec{r}|A'\rangle$. Das tabelas de multiplicação do grupo Cs vemos que:

$$A'.A' = A' \qquad A''.A'=A'' \quad e \quad A''.A'' = A'$$

e como a representação de $\vec{r}$ conterá A' e A", para qualquer estado final (A' ou A") o elemento de matriz $\langle f|\vec{r}|i\rangle$ terminará com uma parcela do tipo $\langle A'|A'\rangle$ que não é nula e desta forma todas as transições são permitidas. Isto justifica porque observamos as transições diretamente, enquanto muitos autores[46] que estudaram o efeito do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos do Eu^{+3} utilizando sistemas de simetrias mais altas, só puderam observar estes níveis por medidas de fluorescência. Concluindo, vemos que a distorção ortorrômbica torna permitidas as transições $^7F_o \rightarrow {}^7F_j$.

Os estados que transformam como A', só poderão ser excitados quando a polarização da luz estiver na direção X ou Y, pois como XeY transformam-se como A' e A'.A'=A', teremos probabilidade de transição não nula. Por outro lado, os estados de simetria A" só serão excitados com luz polarizada ao longo da direção cristalográfica Z,

Segundo a explicação acima, se a luz incidir normalmente ao plano XY, só as linhas de simetria A' é que serão excitadas, variando-se a polarização da luz incidente não teremos grande alteração. Assim, voltando à figura 29 não existem grandes diferenças entre os espectros e portanto o plano designado por A na apresentação dos resultados corresponde ao plano cristalográfico XY. Com uma análise semelhante podemos notar que o espectro da figura 30

corresponde à incidência da luz no plano contendo eixos Z e X (ou Y). Analisando simultaneamente as linhas que aparecem nas figuras 29 e 30 teremos os níveis de simetria A'. Por outro lado aquelas que só aparecem na figura 30 e que desaparecem para uma determinada direção de polarização ($\theta=0^{o}$ com eixo Z) correspondem aos níveis de simetria A".

Na figura 31, vemos o comportamento dos dois tipos de linhas. Notamos nas curvas desta figura que a intensidade de transição $I \alpha \ sen^{2}\theta$ (onde θ é o ângulo de polarização com respeito ao eixo X ou Y). Na mesma figura, vemos uma linha com comportamento misto denotando a presença de dois níveis de simetria diferentes mas com energias próximas de modo que não ficaram resolvidos no espectro.

A mesma análise feita para o estado $^{7}F_{4}$ pode ser feita para os demais através dos resultados apresentados nas figuras 33, 34 e 35.

Uma característica interessante observada nos vários espectros medidos é que as linhas aparecem agrupadas em torno de certos valores. Assim, por exemplo, para o estado $^{7}F_{4}$ (figuras 29 e 30) temos três grupos de linhas distintos em torno de 3050, 2800 e $2560cm^{-1}$. A distorção ortorrômbica embora altere totalmente a simetria do cristal, não altera muito as posições dos íons e desta forma não produz grandes mudanças nos valores das energias. Assim, a distorção faz com que os níveis se abram em torno daquelas da simetria O_{h}. Com isto queremos dizer que o centro de massa de um grupo de linhas deve corresponder aproximadamente às posições dos níveis que teríamos na simetria O_{h}.

Quando os estados correspondentes ao O_{h} são muito próximos a abertura provocada pela distorção proporciona uma mistura entre eles. Sendo próximas as linhas, não são resolvidas quando obtemos experimentalmente o espectro, Este fato ocorre para o conjunto de linhas em torno de $2800cm^{-1}$ observado nos espectros das figuras

29 e 30.

Calculando o centro de massa dos grupos de linhas próximas para estimarmos a configuração dos níveis na ausência da distorção, montamos os diagramas mostrados na figura 44.

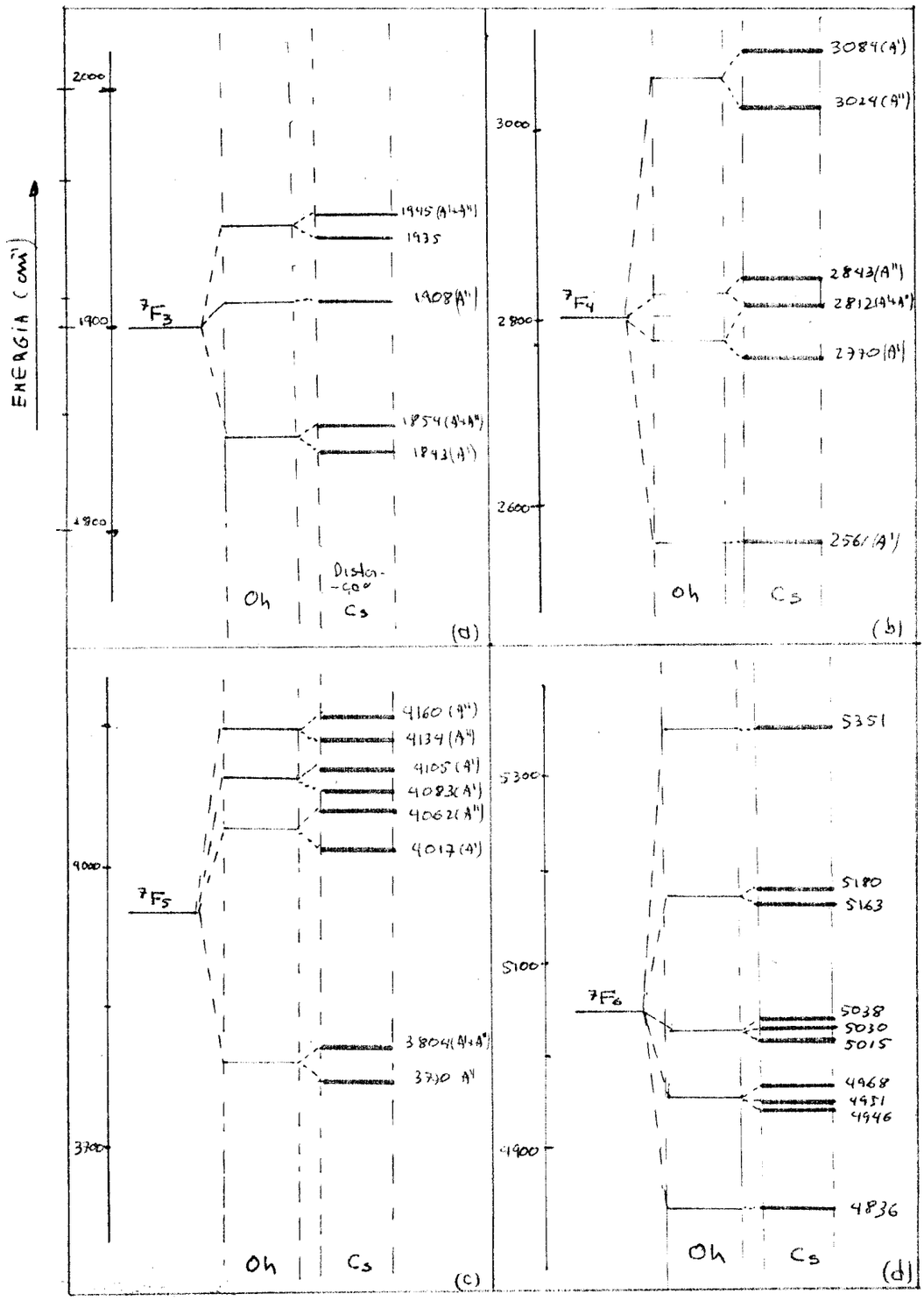

Fig.44. Diagramas mostrando os níveis medidos para o sistema com simetria Cs e os estimados para o mesmo sistema com simetria O_h.
(a) $^7F_3$, (b) $^7F_4$, (c) $^7F_5$ e (d) $^7F_6$.

Comparando os espaçamentos entre as linhas correspondentes à simetria O_h da figura 44 com os diagramas de níveis em função do parâmetro X mostrados na figura 42 vemos que os valores dos parâmetros X que melhor correspondem às medidas são:

$J = 3 \rightarrow X_3 \sim -0.5$

$J = 4 \rightarrow X_4 \sim -0.3$ (ou -0.4)

$J = 5 \rightarrow X_5 \sim -0.45$

$J = 6 \rightarrow X_6 \sim 0.0$

Como já dissemos o efeito da distorção não altera muito a posição das linhas obtidas com a simetria O_h e assim sendo, podemos considerar a distorção como uma perturbação ao campo octaédrico. Desta forma o novo campo cristalino deve ser escrito como:

$$V_{crist} = V_{octaedr.} + V_{dist.}(Cs)$$

onde $V_{dist.}(Cs)$ é uma perturbação ao campo O_h e deverá apresentar simetria Cs, transformando-se segundo A^o. É fácil verificar que as combinações $Y_2^{-2} + Y_2^2$ e $Y_4^2 + Y_4^{-2}$ apresentam simetria de reflexão ($Z \rightarrow -Z$). Portanto um modelo razoável para o campo cristalino é:

$$V_{crist.} = W_J\left[a(Y_2^{-2}+Y_2^2)+b(Y_4^2+Y_4^{-2})+x_J V_4+(1-|X_J|)V_6\right]$$

onde W_J, a,b e X_J são constantes a serem ajustadas com os valores experimentais. Estes termos, adicionados ao $V_{crist.}$, devido ao abaixamento da simetria, já foram discutidos por Weaklien[47] para o caso de elétrons d onde verifica-se que embora eles não alterem grandemente o valor das energias, mudam completamente as intensidades das transições entre os níveis.

Os cálculos podem ser realizados utilizando-se a teoria

convencional de perturbação, tomando-se como base de funções as autofunções para o campo O_h que fornecemos na tabela XIII.

termo $V_{crist.}$ seria diagonal nesta base se não fosse o fato de existirem níveis muito próximos e portanto produzindo estados que misturam estas autofunções. Desta forma, é necessário diagonalizarmos uma matriz (2J+1)(2J+1) para cada estado $^7F_5$.

Embora isto seja assunto de outro trabalho, vamos realizar as contas para o estado $^7F_4$.

Utilizando o potencial acima e as autofunções do campo de simetria O_h, a matriz que obtemos para ser diagonalizada é a seguinte:

$$
\begin{array}{c}
 \\ E_g \\ \\ \\ F_{2g} \\ \\ \\ F_{1g} \\ \\ \\ A_{1g}
\end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccccc} \overbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}^{E_g} & & \overbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}^{F_{2g}} & & & \overbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}^{F_{1g}} & & & \overbrace{\qquad}^{A_{1g}} \end{array} \\
\begin{bmatrix}
\begin{array}{c}0.517x\\+0.487\end{array} & \begin{array}{c}-0.095a\\-0.222b\end{array} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\begin{array}{c}-0.095a\\+0.222b\end{array} & \begin{array}{c}0.517x\\+0.487\end{array} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \begin{array}{c}0.137x\\0.034\end{array} & 0 & 0 & \begin{array}{c}-0.106a\\+0.196b\end{array} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \begin{array}{c}0.137x\\+0.0304\end{array} & \begin{array}{c}0.08a\\-0.06b\end{array} & 0 & 0 & \begin{array}{c}0.053a\\-0.095b\end{array} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \begin{array}{c}0.08a\\-0.06b\end{array} & \begin{array}{c}0.137x\\+0.0304\end{array} & 0 & \begin{array}{c}0.053a\\-0.095b\end{array} & 0 & 0 \\
0 & 0 & \begin{array}{c}-0.106a\\+0.196b\end{array} & 0 & 0 & \begin{array}{c}-0.35x\\-0.152\end{array} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \begin{array}{c}0.053a\\-0.095b\end{array} & 0 & \begin{array}{c}-0.35x\\-0.152\end{array} & \begin{array}{c}-0.28a\\-0.084b\end{array} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \begin{array}{c}0.053a\\-0.095b\end{array} & 0 & 0 & \begin{array}{c}-0.28a\\-0.084b\end{array} & \begin{array}{c}-0.35x\\-0.152\end{array} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \begin{array}{c}-0.395x\\-0.608\end{array}
\end{bmatrix}
\end{array}
$$

Através de um programa de computação ajustamos os parâmetroa X, a e b que melhor concordam com os resultados experimentais e obtivemos os seguintes valores:

X = -0,295 a = -0,1 b = -0,15

e as energias encontradas estão mostradas na tabela XVI onde os valores experimentais foram colocados para comparação.

Tabela XVI- Valores experimentais e calculados para os níveis provenientes do $^7F_4$.

Valor experimental (δ=±4cm^{-1})	Calculado com x = =-0.295, a=-0.1 b= -0.15
3084cm^{-1}	3078cm^{-1}
3024	3028
2843	2847
2812	2851
2770	2852
	2834
	2819
	2800
2560	2560

Estes resultados mostram uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais. O grupo de linhas em torno de 2800cm^{-1}, como já dissemos, é difícil de ser resolvido experimentalmente, fato este comprovado pela teoria mostrando que estão muito próximos.

Vamos usar este valor do parâmetro X ajustado para $^7F_4$ e encontrarmos os parâmetros para os outros J's. O resultado está mostrado na tabela XVII, onde estamos comparando os valores calculados com os estimados grosseiramente a partir dos dados de Lea et al[44].

Tabela XVII- Valores estimados e calculados para os parâmetros X dos vários grupos de linhas medidos.

J	χ_J(estimado)	χ_J(calculado)
3	-0.5	-0.423
4	-0.3	-0.295
5	-0.45	-0.089
6	0.0	-0.065

Vemos uma boa concordância exceto para J=5 onde acreditamos que os níveis de O_h não correspondem aos centros das linhas medidas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em vista dos resultados apresentados e da análise feita sobre eles, podemos tirar as seguintes conclusões:

1) A distorção ortorrômbica presente no $GdAlO_3$ faz com que não haja estados vibracionais degenerados e os vários modos internos e externos foram medidos mostrando boa concordância com o resultado previsto pelo método da correlação. A banda de modos internos de estiramento ocorre em torno de $670cm^{-1}$, a de flexão em $480cm^{-1}$ e os modos externos estão em torno de $200cm^{-1}$. Devido à grande absorção do cristal, não foi possível realizarmos medidas com monocristais para descobrirmos as simetrias de cada modo.

2) A espectroscopia Raman revelou a existência de 24 modos ativos, número que concorda com o previsto. Devido ao fenômeno de birrefringência, as medidas nas várias polarizações excitaram linhas de todas as simetrias não sendo possível identificar a simetria de cada modo.

3) A ação do campo cristalino do $GdAlO_3$ sobre os elétrons do nível $4f^6$ do európio produz um levantamento total da degenerescência dos níveis ^7F_j provenientes da estrutura fina. As transições $^7F_o \rightarrow {}^7F_j$ normalmente proibidas devido à paridade dos estados passam a ser permitidas face ao campo cristalino. A distorção ortorrômbica quebra a simetria do potencial e faz com que os estados com mesmo momentum angular (L=3) apresentem paridades diferentes, tornando não nulos os elementos de matriz $\langle J\ J_z|\vec{r}|00\rangle$.

Os resultados experimentais concordam com os previstos pela teoria de grupos, revelando a existência de dois tipos de linhas que comportam-se diferentemente com o estado de polarização da radiação. Cálculos preliminares realizados, permitiram calcu -

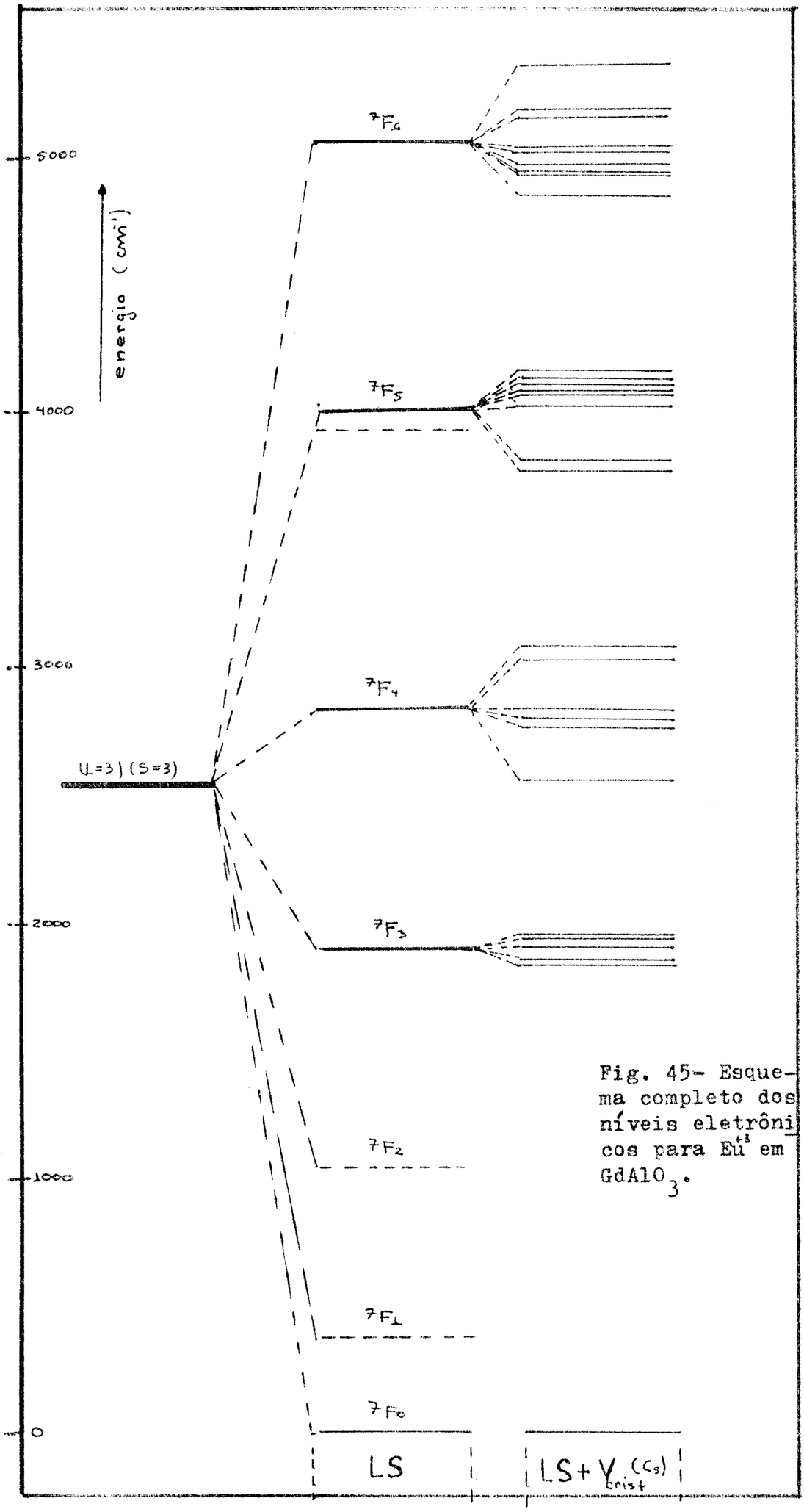

Fig. 45- Esquema completo dos níveis eletrônicos para Eu^{+3} em $GdAlO_3$.

lar os parâmetros de campo cristalino para o estado $^7F_4$ havendo grande concordância entre os resultados teóricos e experimentais . Baseados nestes resultados podemos propor o diagrama de níveis de energia para o estado L=3, S=3 do Eu^{+3} em $GdAlO_3$ como mostrado na figura 45.

Como prosseguimento do trabalho aqui exposto, sugerimos o seguinte:

a) Medidas das transições eletrônicas entre os estados $^4I_{1/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$ do Nd^{+3} em $GdAlO_3$, sendo desta forma possível a realização dos cálculos aqui apresentados para estados de J semi-inteiro. Algumas medidas neste sistema já foram realizadas, e na figura 46 podemos observar as transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_j$.

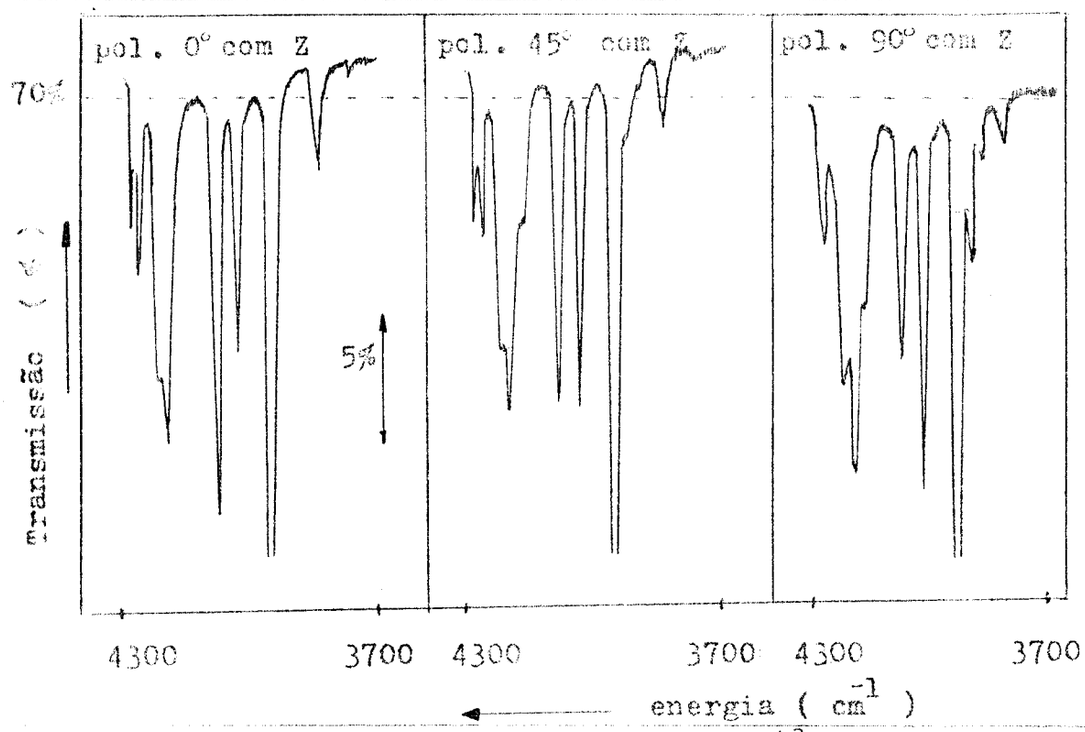

Fig.46. Transições eletrônicas do Nd^{+3} em $GdAlO_3$. T=-196°C. Polarizações especificadas nas figuras.

b) Medidas das simetrias dos fonons através de medidas de reflexão. Realizando-se medidas de reflexão sobre monocristais nas várias polarizações da luz incidente podemos verificar as linhas ativas em cada estado de polarização. À partir deste aspec -

tro é possível obter o espectro de absorção utilizando para isto a relação de Kramers-Kroning. Algumas medidas já foram realizadas e na figura 47 mostramos os resultados.

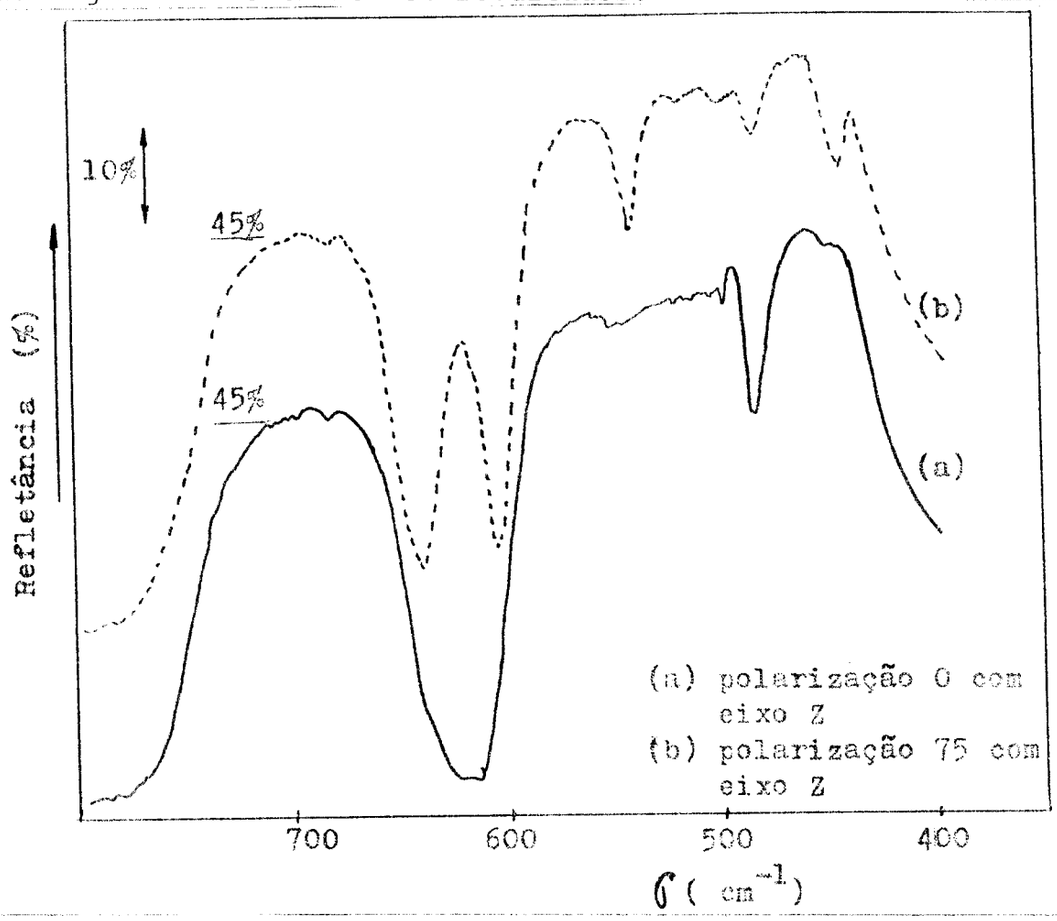

Fig.47- Medidas de reflexão sobre monocristais de $GdAlO_3$. Notemos as diferenças entre os espectros.

c) Espectroscopia Raman de amostras de $GdAlO_3$ dopadas com Eu^{+3} e Nd^{+3}.

d) Estudo das transições $^7F_o \rightarrow {}^5D_j$ para o européio em $GdAlO_3$ e sua dependência com a temperatura.

e) Mecanismos de transferência de energia de cristais com dopagem dupla.

APÊNDICE A

INTRODUÇÃO À TEORIA DE GRUPOS

A.1. Introdução

A utilização da teoria de grupos para o estudo de problemas físicos consiste em expor as propriedades de simetria do sistema de uma forma conveniente. Neste apêndice faremos uma breve introdução à teoria dos grupos, fornecendo os conceitos fundamentais os quais julgamos necessários para o bom entendimento do trabalho realizado.

A.2. Grupos de simetria pontual

Consideremos uma certa unidade (por exemplo, a célula de Bravais) de um determinado sólido. Esta unidade apresenta uma geometria bem determinada e assim, uma simetria conhecida que é denominada de simetria pontual. Esta unidade está contida num arranjo de unidades semelhantes segundo uma outra geometria que chamamos de simetria espacial.

Os grupos pontuais são classificados de acordo com as operações de simetria que apresentam. Temos as seguintes operações de simetria:

a) Centro de inversão- designado por i, esta operação refere-se ao agrupamento onde a existência de um átomo no ponto (X,Y e Z) implica na existência de outro semelhante em (-X,-Y,-Z). Dos 32 grupos pontuais, 11 são centro-simétricos.

b) Eixo de rotação n- designado por Cn, representa um eixo em torno do qual rodando o sistema de $\theta = 2\pi/n$ a configuração obtida é indistinguivel da original.

c) Planos de simetria- designados por σ_v, σ_h e σ_d estes planos dividem o sistema em duas partes, que são imagens especulares.

σ_v - plano orientado verticalmente

σ_h - plano orientado horizontalmente

σ_d - plano orientado diagonalmente

com respeito ao eixo de rotação de maior ordem.

d) Eixos de rotação-reflexão- designados por Sn, esta operação consiste de uma rotação de $2\pi/n$ seguida de uma reflexão num plano perpendicular a este eixo.

e) Identidade, I - esta operação é requerida de modo a fazer com que as operações de simetria constituam um grupo, matematicamente dizendo.

Para os vários grupos pontuais, a ordem das rotações ou rotações-reflexões são 1,2,3,4 e 6.

Os símbolos que utilizamos para designar os grupos podem ser de duas formas. Os espectroscopistas usam a nomenclatura de Schönflies, enquanto os cristalográfos preferem a de Hermann-Mauguin. Os símbolos de Schonflies indicam os elementos independentes que gerarão todas as operações de simetria do grupo. Os grupos mais simples são designados por C_n, onde a única operação é a rotação de $2\pi/n$. Somente esta operação aplicada várias vezes gera todos os elementos (C_n^j) que significa a aplicação consecutiva j vezes da operação C_n.

Um outro grupo gerado por somente uma operação de simetria é o S_n, onde os elementos são S_n^k.

Quando o grupo apresenta n eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n de maior ordem, o grupo é designado por D_n. Estes contém 2n operações. Quando planos de simetria $_d$ fazem bisseção com ei -

xos C_2, o grupo é chamado de D_{nd}. Havendo planos de simetria σ_h perpendiculares ao eixo C_n o grupo é denominado de D_{nh}, sendo que ambos apresentam 4n operações de simetria.

O grupo no qual os planos de simetria contêm o eixo principal C_n são denominados de C_{nv} e apresentam 2n operações. Quando n é ímpar estes planos são indistinguíveis.

Os grupos pontuais gerados acima, incluem 27 dos 32 existentes e são denominados de grupos axiais. Os cinco grupos restantes são chamados de grupos cúbicos. Tres deles (T,T_h e T_d) apresentam operações de simetria baseadas num tetraedro regular e dois deles (O e O_h) num octaedro regular.

A tabela A.I fornece os vários grupos pontuais com suas operações de simetria. Quando o sistema é distorcido, abaixando a simetria, os elementos de simetria que permanecem válidos devem pertencer ao grupo original. Neste caso o novo grupo pontual originado é dito ser um subgrupo do grupo anterior.

A.3. Propriedades dos grupos

As operações de simetria formam um grupo pois:

a) Incluem a identidade I (AI=IA=A)

b) Se A e B são elementos do grupo, então AB=C também o é

c) Lei associativa (AB)C=A(BC)

d) Elemento inverso AA = A A =1

Baseados nestas propriedades podemos montar as tabelas de multiplicação para os grupos. Nestas tabelas temos o resultado da aplicação sucessiva de dois operadores de simetria. Como exemplo, para o grupo C_{2v} temos:

Vamos considerar dois elementos de um grupo, A e X. Quando a combinação X AX=B produz um outro elemento do grupo (B), en -

Tabela A.I- Grupos pontuais com suas operações de simetria.

Sistema	Grupo Pontual S	Grupo Pontual H/M	Elementos de simetria	Nº de oper.
Triclinico	C_1	1	$i = C_1$	1
	$C_1 = S_2$	$\bar{1}$	$I, i(=S_2)$	2
Monoclínico	C_2	2	I, C_2	2
	$C_S=C_{1h}=C_{1v}$	m	I, σ	2
	C_{2h}	2/m	I, C_2, σ_h, i	4
Orthorhombico	C_{2v}	mm2	$I, C_2, 2\sigma$	4
	D_2	222	$I, 3C_2$	4
	D_{2h}	mmm	$I, 3C_2, 3\sigma, i$	8
Tetragonal	C_4	4	I, C_4	4
	S_4	$\bar{4}$	$I, S_4(=C_2)$	4
	D_4	422	$I, C_4(=C_2), 2C_2', 2C_2''$	8
	C_{4v}	4mm	$I, C_4, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	8
	C_{4h}	4/m	$I, C_4(=S_4), \sigma_h, i$	8
	D_{2d}	$\bar{4}$2m	$I, S_4(=C_2), 2C_2', 2\sigma_d$	8
	D_{4h}	4/mmm	$I, C_4(=S_4), 2C_2', 2C_2'', 2\sigma_v, 2\sigma_d, i$	16
Trigonal	C_3	3	I, C_3	3
	$C_{3i}=S_6$	$\bar{3}$	$I, S_6(=C_3), i$	6
	D_3	32	$I, C_3, 3C_2$	6
	C_3	3m	$I, C_3, 3\sigma_v$	6
	D_{3d}	$\bar{3}$m	$I, S_6(=C_3), 3C_2, 3\sigma_d, i$	12
Hexagonal	C_6	6	I, C_6	6
	C_{3h}	$\bar{6}$	$I, S_3(=C_3), \sigma_h$	6
	D_6	622	$I, C_6, 3C_2', 3C_2''$	12
	D_{3h}	$\bar{6}$m2	$I, C_3(=S_3), 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	12
	C_{6h}	6/m	$I, C_6(=S_6), \sigma_h, i$	12
	C_{6v}	6mm	$I, C_6, 3\sigma_v, 3\sigma_d$	12
	D_{6h}	6/mmm	$I, C_6(=S_6), 3C_2', 3C_2'', 3\sigma_v, 3\sigma_d, \sigma_h, i$	24

Tabela A.I- Grupos pontuais com suas operações de simetria (continuação...)

Sistema	Grupo Pontual S	Grupo Pontual H/M	Elementos de Simetria	Nº de oper.
Cúbico	T	23	$I, 3C_2, 4C_3$	12
	T_h	m3	$I, 3C_2, 4C_3(=S_6), 3\sigma_h, i$	24
	T_d	$\bar{4}3m$	$I, 3C_2(=S_4), 4C_3, 6\sigma_d$	24
	O	432	$I, 3C_2, 4C_3, 3C_4$	24
	O_h	m3m	$I, 3C_2, 4C_3(=S_6), 3C_4(=S_4), 3\sigma_h, 6\sigma_h, 6\sigma_d, i$	48

tão A e B são ditos conjugados. O conjunto completo dos elementos conjugados formam uma classe cujo número de elementos é chamado de ordem da classe. Membros da mesma classe sempre serão operações do mesmo tipo. O produto de duas classes pode ser escrito como:

$$C_j \, C_k = \sum_m c_{jkm} \, C_m$$

onde c_{jkm} é um coeficiente que denota o número de vezes que a classe c_m aparece no produto. Estes coeficientes são usados para construção das tabelas de caracteres.

Temos que procurar uma forma de representar as operações de um grupo de maneira matematicamente correta. As funções que representarão estes elementos, deverão multiplicar-se da mesma forma que nas tabelas de multiplicação. As funções que melhores se encaixam nestes requisitos são as matrizes e por isto são usadas. É interessante notar que não precisamos usar toda a matriz para representar o elemento do grupo, bastando apenas o caracter (soma dos elementos da diagonal principal) dela. Todas as matrizes representando operadores da mesma classe apresentarão o mesmo traço e portanto o mesmo caracter.

Podemos ter um número infinito de matrizes representando o mesmo grupo. Estamos interessados num conjunto de representações chamadas de irredutíveis. Consideremos um conjunto de matrizes A, B,C... representando os elementos de um grupo. Deve ser possível acharmos uma matriz S tal que seja possível a transformação:

$$A' = S^{-1} A \, S$$

formando desta forma um novo conjunto de matrizes A',B',... que também constituem-se numa representação do grupo. Este processo é chamado de redução da representação, e quando o conjunto que te -

mos não pode ser mais parcionado em blocos denominamos de representação irredutível. Toda representação redutível pode ser transformada e expressa em termos das representações irredutíveis.

Todas as propriedades entre representações são melhores entendidas se considerarmos cada elemento da matriz como sendo uma componente de um vetor no espaço h dimensional (sendo h a ordem do grupo, que é o número de operações deste).

As tabelas de caracteres são construídas baseadas numa série de propriedades que passamos a enumerar.

Regra 1 : A soma das dimensões das representações irredutíveis ao quadrado é igual à ordem do grupo.

$$\sum_i \ell_i^2 = h$$

Regra 2 : Operadores da mesma classe apresentam o mesmo caracter na mesma representação.

Regra 3 : A soma do quadrado dos caracteres de qualquer representação irredutível é igual à ordem do grupo.

$$\sum_R \left[\chi^{(i)} (R)\right]^2 = h$$

Regra 4 : Vetores cujas componentes são os caracteres de duas representações irredutíveis diferentes são ortogonais.

Regra 5 : Os elementos da i-ézima representação irredutível são relacionados pela expressão:

$$N_j \chi^{(i)} (C_j) N_K \chi^{(i)} (Cn) = \ell i \sum_i c_{jkm} N_m \chi^{(i)} (Cm)$$

onde N_j, N_K e N_m são os números de operação nas classes j,K e m e

c_{jkm} são os coeficientes já definidos.

Regra 6 : O número de representações irredutíveis de um grupo é igual ao número de classes deste grupo.

As representações irredutíveis podem ser representadas por $\uparrow^{(1)}$, $\uparrow^{(2)}$,... ou utilizando os símbolos de Mullikem A,B,E,F (ou T) com subscritos apropriados. Os símbolos A e B denotam representações unidimensionais. Aquelas que são simétricas com respeito ao eixo de rotação de maior ordem são designadas por A e as antissimétricas por B.

Os símbolos E e F (ou T) denotam representações bi e tridimensionais, respectivamente.

Os subscritos g ou u denotam simetria ou antissimetria com respeito à operação de inversão. Os supercristos (') ou (") denotam simetria ou antissimetria com respeito à reflexão em planos.

O número de vezes que a representação redutível (j) contém a representação irredutível (i) é dada pelos coeficientes a_j que podem ser calculados como:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(i)}(R)\ \chi^{(j)}(R)$$

onde $\chi^{(i)}(R)$ são os caracteres da representação (i) para a operação R.

APÊNDICE B

ANÁLISE DOS MODOS VIBRACIONAIS DE MOLÉCULAS

Aplicação à molécula octaédrica XY_6

B.1. Introdução

O conhecimento dos modos vibracionais de moléculas livres é importante pois ajuda-nos no estudo de vibrações em sólidos que apresentam grupos de átomos que comportam-se como moléculas fixas nos pontos da rede.

Nesta seção mostraremos como obtemos os modos vibracionais de moléculas livres utilizando teoria de grupos. Faremos aplicação à molécula octaédrica XY_6.

B.2. Equação secular e coordenadas de simetria

Quando uma molécula vibra, os deslocamentos de seus átomos deve ser expresso através de suas coordenadas generalizadas. Da mesma forma, as energias potencial e cinética também devem ser expressas nestas coordenadas. Assim:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} b_{ij}\, q_i q_j$$

$$2T = \sum_{i,j=1}^{3N} a_{ij}\, \dot{q}_i\, \dot{q}_j$$

Utilizando as equações de Lagrange $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) + \frac{\partial V}{\partial q} = 0$ para cada coordenada, teremos um sistema de 3N-6 equações do tipo:

$$\sum_j \left(a_{jk}\, \ddot{q}_j + b_{jk}\, q_j\right) = 0$$

com K=1,2,..., 3N-6, sendo N o número de átomos na molécula. Este sistema de equações apresenta solução, funções do tipo:

$$q_j = A_j \text{ sen}(\lambda^{1/2} t + \varepsilon)$$

que substituídas no sistema de equações levam-nos a seguinte condição para solução diferente da trivial:

$$\det|b_{jk} - a_{jk}\lambda| = 0$$

Este determinante é um determinante secular, cujos autovalores (λ) estão relacionados com as frequências normais de vibração. O cálculo do determinante fica simplificado se fizermos uma transformação de coordenadas de modo que a simetria das novas coordenadas correspondam às simetrias das representações irredutíveis da molécula . Neste caso o determinante acima poderá ser fatorado em blocos cada qual correspondendo a uma representação irredutível para um modo vibracional existente.

As coordenadas requeridas para simplificar o cálculo do determinante são denominadas de coordenadas de simetria, S e são construídas como combinação linear das coordenadas internas da molécula. Estas coordenadas internas podem ser variações nos comprimentos das ligações (coordenadas de estiramento) e dos ângulos entre ligações (coordenadas de flexão).

B.3. Uso da teoria de grupo para cálculo dos modos vibracionais e das coordenadas de simetria da molécula XY_6

A molécula XY_6 pertence ao grupo O_h, cuja tabela de caracteres é mostrada no apêndice D. A fim de determinarmos que tipos de modos são infravermelho ativos, devemos calcular os carac-

teres da representação dipolo elétrico, os quais são dados por: $\chi(\mu) = (\pm 1 + 2\cos\theta)$ onde o sinal positivo é usado para as rotações próprias e o negativo para as impróprias. A tabela B.I mostra os caracteres desta representação, para as várias operações do grupo.

Tabela B.I. Caracteres da representação dipolo-elétrico

	$I(=C_1^1)$	$8C_3$	$3C_2^4(=3C_4^2)$	$6C_4$	$6C_2$	$i=(S_2^1)$	$8S_6$	3_h	$6S_4$	6_d
θ	0	120°	180°	90°	180°	180°	60°	0°	90°	0°
$\chi(\mu)$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1

Comparando a tabela acima com a do grupo O_h, vemos que esta representação corresponde à representação F_{1u}. Este resultado mostra que apenas os modos de simetria F_{1u} é que serão infravermelho ativos.

Um procedimento semelhante serve para a determinação dos modos que serão Raman ativos, isto calculando os caracteres da representação da polarizabilidade, os quais são dados por $\chi(\alpha) = 2\cos\theta(\pm 1+2\cos\theta)$, valendo a mesma regra de sinal dada anteriormente. Realizando este cálculo vemos que a representação $\Gamma(\alpha)$ é composta das representações irredutíveis A_{1g}, E_g e F_{2g}, revelando que modos com estas simetrias serão Raman ativos.

O próximo passo é calcular a representação $\Gamma(v)$ das vibrações. Para tal, teremos que calcular $\chi(m)$ os caracteres da representação de todos os movimentos da molécula e descontar as rotações e translações da molécula como um todo. Sendo $\chi(t)$ e $\chi(R)$ os caracteres das translações e rotações podemos montar a tabela B.II, sendo N o número de átomos que não são deslocados pelas operações de simetria da classe.

Tabela B.II. Caracteres das representações de movimento, translações e rotações.

Classes	I	$8C_3$	$3C_2''$	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_i$	$3\sigma_h$	$8S_4$	$6\sigma_d$
N	7	1	3	3	1	1	1	5	1	3
$\chi(m)=N(\pm 1+2\cos\theta)$	21	0	-3	3	-1	-3	0	5	-1	3
$\chi(t) = \chi(\mu)$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\chi(R) = \pm\chi(\mu)$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$\chi(v)=\chi(m)-\chi(t)-\chi(R)$	15	0	-1	1	1	-3	0	5	-1	3

Baseados nesta lista de caracteres da representação (v) das vibrações podemos escrevê-la em termos das representações irredutíveis do grupo. Assim:

$$\Gamma(v) = A_{1g} + E_g + F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u}$$

resultado que mostra que temos 6 modos normais de vibração para o grupo octaédrico XY_6, um dos quais F_{2u} (triplamente degenerado) não é nem infravermelho e nem Raman ativo.

Queremos agora visualizar estas vibrações. Para isto devemos calcular as coordenadas de simetria, que serão expressas como combinações lineares das coordenadas internas. Comecemos utilizando a regra de Décius[49] para determinarmos o número de coordenadas internas necessárias para descrever os modos vibracionais. Sendo r coordenadas de estiramento, α coordenadas de flexão e τ coordenadas de torção, temos que o número de cada tipo de coordenadas necessárias para descrever os modos de vibração são:

$$n_r = b$$

$$n_\alpha = 4b-3a+a_1$$

$$n_\tau = b - a_1$$

onde b é o número de ligações, a o número de átomos e a_1 o número de átomos que participam em apenas uma ligação. No presente caso temos: b=6, a=7 e a_1=6, no que resulta: n_r=6, n_α=9 e n_τ=0.

As coordenadas internas do estiramento e flexão estão mostradas no esquema da figura B.1.

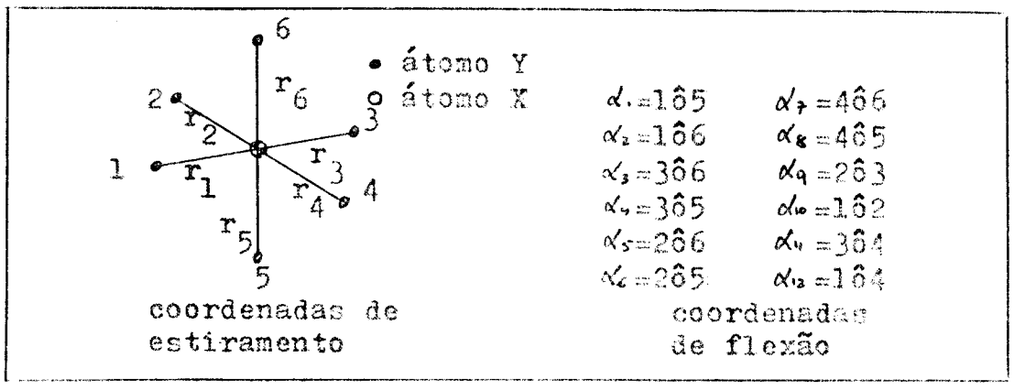

Fig.B.1. Esquema da molécula octaédrica XY_6, mostrando as coordenadas internas.

Como vemos temos 6 coordenadas internas de estiramento concordando com o número previsto pela regra de Decius, enquanto das 12 coordenadas internas de flexão só 9 foram requeridas. Isto significa que das 12 coordenadas angulares 3 são redundantes. Esta redundância ocorre devido ao fato que os ângulos entre 4 ligações coplanares devem somar 360°.

Devemos conhecer a que representações estas coordenadas redundantes pertencem para descontarmos os modos vibracionais devido à elas. Para isto, construimos a representação das coordenadas internas cujos caracteres são χ_{int} e seu valor para cada classe é justamente o número de coordenadas internas que permanecem inalteradas quando a operação de simetria é executada. Subtraindo desta a representação das vibrações $\chi(v)$ ficaremos com χ_{red} que são os caracteres das coordenadas redundantes. Os caracteres podem ser escritos como soma de $\chi_{int}(r)$ e $\chi_{int}(\alpha)$ que também repre

sentam as vibrações de estiramento e flexão, respectivamente.

Executando as operações de simetria sobre o octaedro , montamos a tabela B.III.

Tabela B.III- Caracteres das representações das coordenadas internas de estiramento e flexão para cálculo das coordenadas redundantes.

	I	$8C_3$	$3C_2''$ (*)	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_i$	$3\sigma_4$	$8S_4$	$6\sigma_d$
$\chi_{int}(r)$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$\chi_{int}(\alpha)$	12	0	0	0	2	0	0	4	0	2
χ_{int}	18	0	2	2	2	0	0	8	0	4
$\chi(v)$	15	0	-1	1	1	-3	0	5	-1	3
$\chi_{int}-\chi(v)=\chi_{red}$	3	0	3	1	1	3	0	3	1	1

(*) $C_2'' = C_4^2$

Com os dados da tabela B.III podemos calcular as representações irredutíveis dos modos de estiramento e de flexão. Com isto temos:

$$\Gamma_{int}(r) = A_{1g} + E_g + F_{1u} + F_{2u} + F_{2g}$$

$$\Gamma_{int}(\alpha) = A_{1g} + E_g + F_{1u}$$

e

$$\Gamma_{red} = A_{1g} + E_g$$

Subtraindo dos modos de flexão $_{red}$ ficamos com:

$$\Gamma'_{int}(\alpha) = {}_{int}(\alpha) - {}_{red} = F_{1u} + F_{2u} + F_{2g}$$

Desta forma, temos os seguintes modos de vibração para o grupo XY_6:

estiramento: A_{1g}, E_g e F_{1u}

flexão: F_{1u}, F_{2u} e F_{2g}

Destes vários modos apenas dois serão infravermelho ativos, sendo um de estiramento e outro de flexão (ambos de simetria F_{1u}).

Nosso próximo passo é determinar as coordenadas de simetria da molécula. Tendo escolhido as coordenadas internas, as coordenadas de simetria podem ser escritas como:

$$S_i = \sum_j u_{ij} I_j$$

onde I_j é a j-ézima coordenada interna e U_{ij} são os coeficientes escolhidos de modo que as várias S_i formem um conjunto ortonormal. Assim:

$$\sum u_{ij}^2 = 1 \quad \text{(normalização)}$$

$$\sum_n u_{in} u_{jn} = 0 \quad \text{(ortogonalidade)}$$

O conjunto ortogonal das coordenadas de simetria podem ser encontrados utulizando-se das relações de Nielsen e Beryman[50] :

$$S_i^{(\gamma)} = \sum_R \chi^{(\gamma)}(R)\, R\, I_\kappa$$

Isto significa que para construirmos a coordenada de simetria da representação escolhemos convenientemente uma das coordenadas internas, que denominamos de coordenada geradora (pode ser uma combinação entre elas), atuamos sobre esta todos os operadores de simetria, multiplicando o resultado pelo caracter do operador nesta de

terminada representação e somamos todos os resultados. Assim, é preciso sabermos como cada coordenada interna transforma-se sob a ação dos vários operadores do grupo. Na tabela B.IV estamos mos - trando o efeito dos vários operadores sobre as várias coordenadas internas do octaedro XY_6.

Utilizando os dados da tabela B.IV e a regra citada acima temos as seguintes coordenadas de simetria:

estiramento A_{1g} : $S_1(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [r_1+r_2+r_3+r_4+r_5+r_6]$

estiramento E_g : $S_a(E_g) = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2r_6-r_1-r_4-r_3-r_2+2r_s]$

$S_b(E_g) = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2r_1+2r_3-r_6-r_4-r_2-r_s]$

estiramento F_{1n} : $S_a(F_{1n}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [r_6-r_5]$

$S_b(F_{1n}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [r_4-r_2]$

$S_c(F_{1n}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [r_1-r_3]$

flexão F_{2g} : $S_a(F_{2g}) = \frac{1}{2} [\alpha_2+\alpha_4-\alpha_3-\alpha_1]$

$S_b(F_{2g}) = \frac{1}{2} [\alpha_{12}+\alpha_9-\alpha_{11}-\alpha_{10}]$

$S_c(F_{2g}) = \frac{1}{2} [\alpha_5+\alpha_8-\alpha_7-\alpha_6]$

flexão F_{2u}: $S_a(F_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{5}} [2\alpha_2-2\alpha_3-2\alpha_4+\alpha_{11}+\alpha_9-\alpha_{10}-\alpha_{12} +$

$+ \alpha_8+\alpha_6-\alpha_7-\alpha_5]$

$$S_b(F_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{5}}\left[2\alpha_{12}-2\alpha_{10}-2\alpha_9+\alpha_5+\alpha_6-\alpha_8-\alpha_7+\alpha_4+\alpha_3-\alpha_1-\alpha_2\right]$$

$$S_c(F_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{5}}\left[2\alpha_8-2\alpha_7-2\alpha_5+\alpha_2+\alpha_3-\alpha_1-\alpha_4+\alpha_{10}+\alpha_9-\alpha_{12}-\alpha_{11}\right]$$

flexão F_{1u} :

$$S_a(F_{1u}) = \frac{1}{4}\left[2\alpha_2-2\alpha_4+\alpha_{12}+\alpha_{10}-\alpha_9-\alpha_{11}+\alpha_7+\alpha_5-\alpha_8-\alpha_6\right]$$

$$S_b(F_{1u}) = \frac{1}{4}\left[2\alpha_{12}-2\alpha_9+\alpha_8+\alpha_7-\alpha_6-\alpha_5+\alpha_1+\alpha_2-\alpha_4-\alpha_3\right]$$

$$S_c(F_{1u}) = \frac{1}{4}\left[2\alpha_8-2\alpha_5+\alpha_1+\alpha_4-\alpha_2-\alpha_3+\alpha_{12}+\alpha_{11}-\alpha_{10}-\alpha_9\right]$$

Na figura B.2 estamos mostrando uma coordenada de simetria de cada tipo, destacando o movimento dos átomos.

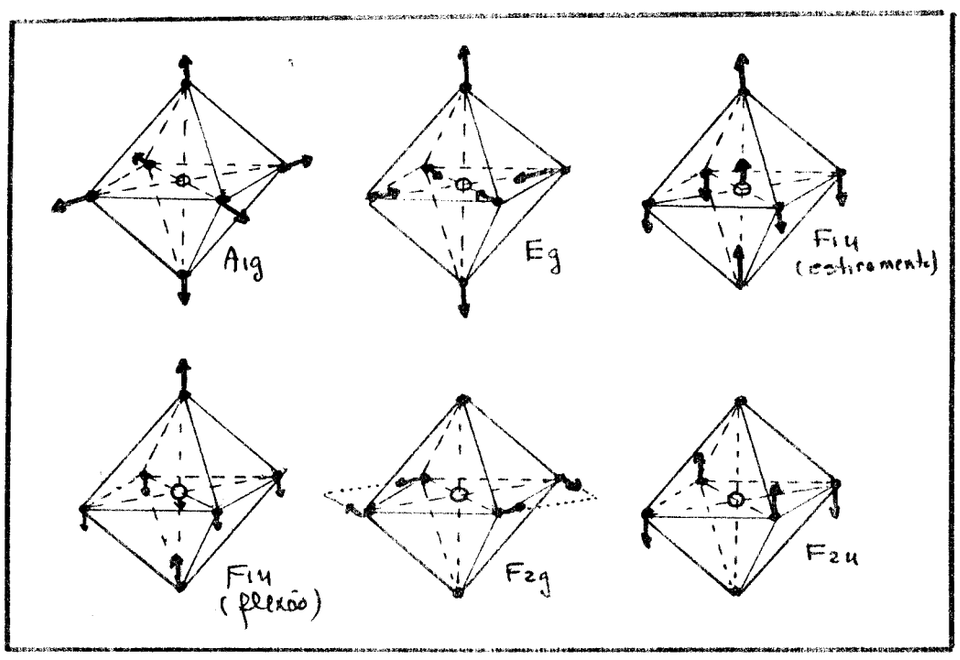

Fig.B.2. Representação das coordenadas de simetria da molécula octaédrica XY_6.

Tabela B.IV- Efeito dos operadores de simetria sobre as coordenadas internas da molécula XY_6.

	I	C_3								C_2''			C_4						C_2						i	S_6								σ_h			S_4						σ_d					
	E	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
r_1	r_1	r_5	r_2	r_4	r_6	r_6	r_2	r_4	r_5	r_3	r_1	r_3	r_6	r_1	r_4	r_5	r_1	r_2	r_3	r_3	r_2	r_4	r_6	r_5	r_3	r_5	r_4	r_2	r_5	r_6	r_2	r_4	r_6	r_1	r_1	r_3	r_6	r_5	r_3	r_3	r_4	r_2	r_1	r_1	r_5	r_6	r_4	r_2
r_2	r_2	r_1	r_5	r_5	r_3	r_1	r_6	r_6	r_3	r_2	r_4	r_4	r_2	r_6	r_1	r_2	r_5	r_3	r_6	r_5	r_1	r_3	r_4	r_4	r_4	r_3	r_5	r_6	r_1	r_1	r_5	r_6	r_3	r_2	r_4	r_2	r_4	r_4	r_6	r_5	r_1	r_3	r_6	r_5	r_2	r_2	r_3	r_1
r_3	r_3	r_6	r_4	r_2	r_5	r_5	r_4	r_2	r_6	r_1	r_3	r_1	r_5	r_3	r_2	r_6	r_3	r_4	r_1	r_1	r_4	r_2	r_5	r_6	r_1	r_6	r_2	r_4	r_6	r_5	r_4	r_2	r_5	r_3	r_3	r_1	r_5	r_6	r_1	r_1	r_2	r_4	r_3	r_3	r_6	r_5	r_2	r_4
r_4	r_4	r_3	r_6	r_6	r_1	r_3	r_5	r_5	r_1	r_4	r_2	r_2	r_4	r_5	r_3	r_4	r_6	r_1	r_5	r_6	r_3	r_1	r_2	r_2	r_2	r_1	r_6	r_5	r_3	r_3	r_6	r_5	r_1	r_4	r_2	r_4	r_2	r_2	r_5	r_6	r_3	r_1	r_5	r_6	r_4	r_4	r_1	r_3
r_5	r_5	r_2	r_1	r_3	r_2	r_4	r_3	r_1	r_4	r_6	r_6	r_5	r_1	r_2	r_5	r_3	r_4	r_5	r_4	r_2	r_6	r_6	r_3	r_1	r_6	r_2	r_1	r_1	r_4	r_2	r_3	r_3	r_4	r_6	r_5	r_5	r_1	r_3	r_2	r_4	r_6	r_6	r_4	r_3	r_1	r_3	r_5	r_5
r_6	r_6	r_4	r_3	r_1	r_4	r_2	r_1	r_3	r_2	r_5	r_5	r_6	r_3	r_4	r_6	r_1	r_2	r_6	r_2	r_4	r_5	r_5	r_1	r_3	r_5	r_4	r_3	r_3	r_2	r_4	r_1	r_1	r_2	r_5	r_6	r_6	r_3	r_1	r_4	r_2	r_5	r_5	r_2	r_4	r_3	r_1	r_6	r_6
α_1	α_1	α_6	α_{10}	α_{11}	α_5	α_7	α_9	α_{12}	α_8	α_3	α_2	α_4	α_2	α_{10}	α_8	α_4	α_{12}	α_6	α_{11}	α_9	α_5	α_7	α_3	α_1	α_3	α_6	α_{12}	α_{10}	α_8	α_5	α_9	α_{11}	α_7	α_2	α_1	α_4	α_2	α_4	α_9	α_{11}	α_7	α_5	α_{12}	α_{10}	α_1	α_3	α_8	α_6
α_2	α_2	α_8	α_9	α_{12}	α_7	α_5	α_{10}	α_{11}	α_6	α_4	α_1	α_3	α_3	α_{12}	α_7	α_1	α_{10}	α_5	α_7	α_{11}	α_6	α_8	α_2	α_4	α_4	α_8	α_{11}	α_9	α_6	α_3	α_{10}	α_{12}	α_5	α_1	α_2	α_3	α_3	α_1	α_{11}	α_4	α_8	α_6	α_{10}	α_{12}	α_4	α_2	α_7	α_5
α_3	α_3	α_7	α_{11}	α_{10}	α_8	α_6	α_{12}	α_9	α_5	α_1	α_4	α_2	α_4	α_{11}	α_5	α_2	α_9	α_7	α_{10}	α_{12}	α_8	α_6	α_1	α_3	α_1	α_7	α_7	α_{11}	α_5	α_8	α_2	α_{10}	α_6	α_4	α_3	α_2	α_4	α_2	α_{12}	α_{10}	α_6	α_8	α_4	α_{11}	α_3	α_1	α_{10}	α_7
α_4	α_4	α_5	α_{12}	α_9	α_6	α_8	α_{11}	α_{10}	α_7	α_2	α_3	α_1	α_1	α_9	α_6	α_3	α_{11}	α_8	α_{12}	α_{10}	α_7	α_5	α_4	α_2	α_2	α_5	α_{10}	α_{12}	α_7	α_6	α_{11}	α_9	α_8	α_3	α_4	α_1	α_1	α_3	α_{10}	α_{12}	α_5	α_7	α_{11}	α_9	α_2	α_4	α_6	α_8
α_5	α_5	α_{12}	α_4	α_1	α_{11}	α_{10}	α_8	α_3	α_9	α_6	α_2	α_7	α_9	α_7	α_2	α_{10}	α_6	α_3	α_5	α_8	α_1	α_4	α_{12}	α_{11}	α_8	α_{11}	α_4	α_3	α_{10}	α_{12}	α_1	α_2	α_9	α_6	α_7	α_5	α_{11}	α_{12}	α_7	α_6	α_1	α_9	α_5	α_8	α_9	α_{10}	α_3	α_2
α_6	α_6	α_{10}	α_1	α_4	α_9	α_{12}	α_3	α_2	α_{11}	α_5	α_7	α_8	α_{10}	α_5	α_1	α_7	α_8	α_4	α_7	α_6	α_2	α_3	α_{11}	α_{12}	α_7	α_9	α_1	α_2	α_{12}	α_{10}	α_4	α_3	α_{11}	α_5	α_8	α_6	α_{12}	α_{11}	α_5	α_8	α_2	α_3	α_7	α_6	α_{10}	α_7	α_9	α_1
α_7	α_7	α_{11}	α_3	α_2	α_{12}	α_9	α_1	α_4	α_{10}	α_8	α_6	α_5	α_{11}	α_8	α_3	α_{12}	α_5	α_2	α_6	α_7	α_4	α_1	α_{10}	α_9	α_6	α_{12}	α_3	α_4	α_9	α_{11}	α_2	α_{12}	α_4	α_{10}	α_8	α_5	α_7	α_9	α_{10}	α_8	α_5	α_4	α_1	α_6	α_7	α_{11}	α_{12}	α_2	α_3
α_8	α_8	α_9	α_2	α_3	α_{10}	α_{11}	α_4	α_1	α_{12}	α_7	α_5	α_6	α_{12}	α_6	α_4	α_{11}	α_7	α_1	α_8	α_5	α_3	α_2	α_9	α_{10}	α_5	α_{10}	α_2	α_1	α_{11}	α_9	α_3	α_4	α_{12}	α_7	α_6	α_8	α_{10}	α_9	α_6	α_7	α_3	α_2	α_8	α_5	α_{12}	α_{11}	α_1	α_4
α_9	α_9	α_2	α_8	α_6	α_4	α_1	α_7	α_5	α_3	α_{10}	α_{11}	α_{12}	α_6	α_3	α_{10}	α_5	α_4	α_{11}	α_2	α_1	α_{12}	α_9	α_8	α_7	α_{12}	α_3	α_6	α_7	α_2	α_1	α_8	α_5	α_4	α_9	α_{11}	α_{10}	α_8	α_7	α_2	α_1	α_{10}	α_6	α_3	α_4	α_7	α_{12}
α_{10}	α_{10}	α_1	α_6	α_8	α_3	α_2	α_5	α_7	α_4	α_9	α_{12}	α_{11}	α_5	α_2	α_{12}	α_6	α_1	α_9	α_3	α_4	α_{10}	α_6	α_7	α_8	α_{11}	α_4	α_8	α_5	α_1	α_2	α_6	α_7	α_3	α_{10}	α_{12}	α_9	α_7	α_8	α_3	α_4	α_{12}	α_9	α_2	α_1	α_6	α_5	α_{11}	α_{10}
α_{11}	α_{11}	α_3	α_7	α_5	α_1	α_4	α_8	α_6	α_2	α_{12}	α_9	α_{10}	α_8	α_4	α_9	α_7	α_3	α_{12}	α_1	α_2	α_{11}	α_{10}	α_6	α_5	α_{10}	α_2	α_5	α_8	α_3	α_4	α_7	α_6	α_1	α_{10}	α_9	α_{12}	α_6	α_5	α_1	α_2	α_9	α_{12}	α_4	α_3	α_7	α_8	α_{10}	α_{11}
α_{12}	α_{12}	α_4	α_5	α_7	α_2	α_3	α_6	α_8	α_1	α_{11}	α_{10}	α_9	α_7	α_1	α_{11}	α_8	α_2	α_{10}	α_4	α_3	α_9	α_{12}	α_5	α_6	α_9	α_1	α_7	α_6	α_4	α_7	α_5	α_8	α_2	α_{12}	α_{10}	α_{11}	α_5	α_6	α_4	α_3	α_6	α_{10}	α_1	α_2	α_8	α_7	α_{12}	α_4

APÊNDICE C

CAMPO LIGANTE

C.1. Introdução

No capítulo II fizemos uma breve menção ao problema da ação do campo cristalino sobre os estados eletrônicos dos íons da rede. A fim de entendermos melhos os ítens discutidos neste trabalho vamos nos alongar um pouco mais neste assunto, dando alguns pormenores úteis.

C.2. Estrutura eletrônica de íons livres

A função de onda de um único elétron pertencente à um átomo pode ser escrita como o produto de quatro fatores, sendo que três deles correspondem à dependência com as tres coordenadas esféricas e o quarto diz respeito ao seu estado de spin.

$$\psi = R(|\vec{r}|)\Theta(\theta).\Phi(\phi).\psi_s$$

Estes fatores apresentam uma dependência paramétrica com certas quantidades (n,l,m,s) denominadas de números quânticos. O número n determina a dependência da parte radial l exprime o momentum angular do elétron em unidades de h e por razões históricas seu valor é expressado por letras:

l=	0	1	2	3	4	5	6	...
símbolo	s	p	d	f	g	h	i	...

O número quântico m indica a inclinação do plano de movimento orbital com respeito à uma direção de referência, podendo assumir va

lores de +l à -l.

Embora estes 4 números quânticos sejam suficientes para especificar o estado do elétron temos um outro número quântico bastante útil, o J.

Quando temos vários elétrons, as camadas completas são esfericamente simétricas e seu efeito nos elétrons pertencentes à camadas não fechadas é o de diminuição da atração nuclear, através de um efeito de blindagem. Isto significa que a função de onda de um elétron numa camada parcialmente preenchida terá a mesma função angular - (θ) e $\Phi(\phi)$, havendo porém alteração da parte radial de acorde com a carga nuclear efetiva. Esta é uma primeira aproximação, havendo outras interações que não são desprezíveis. Dentre estas, uma recebe destaque: a interação spin-órbita (L-S) também chamada de acoplamento Russel-Saunders.

No acoplamento LS, é considerada a interação entre o momentum angular total dos elétrons L com o spin total S. A nomenclatura usual é usar letras maiúsculas para os vários L.

Suponha que estejamos considerando dois elétrons com l_1 e l_2, como exemplo $l_1=2$ e $l_2=2$. Estes dois momenta podem combinar-se resultando num L=0,1,2,3 ou 4, como é mostrado nos esquemas da figura C.1.

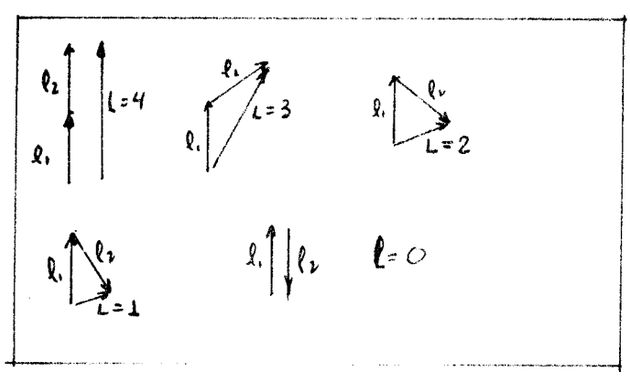

Fig.C.1. Possíveis combinações para o momentum angular total entre dois elétrons.

Estes vários estados são simbolizados pelas letras S,P,

D,F e G. Da mesma forma, os spins combinam-se nas várias possibilidades. No caso geral o momentum total designado por J pode assumir os valores L+S, L+S-1,... |L-S| que significam (2S+1) valores diferentes. Normalmente esta informação está contida utilizando-se a seguinte nomenclatura

$$^{2S+1}L_J$$

onde L fornece o valor do momentum angular total dos elétrons, S o spin total e J o estado de combinação dos dois.

O ordenamento entre os vários níveis resultantes desta interação só pode ser achado resolvendo-se analiticamente o problema. Porém existem as chamadas regras de Hund[51] que fornecem uma estimativa deste ordenamento:

1) os termos que resultam do estado fundamental com a máxima multiplicidade (2S+1) serão os de menor energia.

2) entre vários estados com a mesma multiplicidade, terão menor energia aqueles de menor L.

3) para vários níveis de mesma multiplicidade e mesmo momentum angular total L:

a) o subnível com o menor J será o mais baixo em energia se a última camada estiver menos da metade preenchida.

b) o subnível de maior J será o de mais baixa energia se a última camada estiver com mais da metade preenchida.

C.3. Operadores de simetria

Para o sistema atômico costumamos chamar de operadores de simetria aquele que realiza uma transformação de coordenadas deixando o Hamiltoniano invariante.

Seja um sistema no qual conhecemos as autofunções ψ_n e os autovalores E_n do Hamiltoniano H, onde

$$E_n = \int \psi_n^* \, H \, \psi_n \, d\tau$$

Aplicando o operador de simetria ($\hat{S}$) teremos:

$$\hat{S} \int \psi_n^* \, H \, \psi_n^* \, d\tau = \int \phi_n \, H \, \phi_n \, d\tau$$

mostrando que as autofunções ψ_n e ϕ_n apresentam o mesmo autovalor. Para um caso não degenerado segue que $\hat{S}\psi_n = \phi_n$ deverá diferir de por um fator de fase.

Seja um estado degenerado com um conjunto de autofunções $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_n$ correspondentes ao mesmo autovalor E_n. Aplicando S neste conjunto, teremos:

$$\hat{S} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \psi_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} \, \psi_1 + a_{12} \, \psi_2 + \ldots \, a_{1n} \, \psi_n \\ a_{21} \, \psi_1 + a_{22} \, \psi_2 + \ldots \, a_{2n} \, \psi_n \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{n1} \, \psi_1 + a_{n2} \, \psi_2 + \ldots \, a_{nn} \, \psi_n \end{bmatrix}$$

pois os operadores de simetria do sistema produzem uma mudança de coordenadas de modo que as funções de base fiquem sujeitas à uma transformação linear que pode ser escrita como:

$$\hat{S} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \psi_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \psi_n \end{bmatrix}$$

Assim, o conjunto de funções $\{\psi_n\}$ formam uma base para um conjunto de matrizes (a_{ij}). Estas matrizes descrevem os operadores de simetria e portanto constituirão uma representação do grupo.

Em geral não estamos interessados nas várias matrizes que representam o grupo, mas apenas no seu traço pois através deles podemos decompor esta representação em representações irredutíveis.

Em alguns casos estamos interessados na combinação das funções de base que formam uma base para as representações irredutíveis. Isto pode ser obtido diretamente das propriedades de transformação destas funções. Considere o esquema de transformação:

	E	$\hat{S}_1$	$\hat{S}_2$ ....
ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3 ....
ψ_2	ψ_2	ψ_8	ψ_7 ....
.	.....	.....	.....
.			
.			

A combinação de funções de base transformando como a representação $_i$ será a soma das funções, numa linha, multiplicando cada função pelo respectivo caracter de $_i$.

$$\psi(\uparrow_i) = \sum_j \chi(S_j)\hat{S}_j \ \psi n$$

Para clarificarmos nossas idéias, vamos considerar como exemplo um elétron d centrado no meio de uma configuração quadrada (ver figura C.2). Os orbitais d apresentam uma degenerescência igual à 5 e sua função de onda é:

$$\psi_{3,2,m_\ell} = R_{3,2(r)} \ P_2^{m\ell}(\cos\theta) \ e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$$

Tomando como base um conjunto de cinco funções $\psi_1, \psi_2 \ldots$

ψ_5, escrevemos como elas se transformam sob os operadores do grupo pontual D_4. A rotação mais geral será uma rotação de ϕ em torno de certo eixo. Esta rotação leva ϕ em $\phi+\Phi$ ou seja:

$$R_{3,2(r)}\, P_2^{m_\ell}(\cos\theta)\, \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \rightarrow R_{3,2(r)} P_2^{m_\ell}(\cos\theta)\, \frac{e^{im_i(\phi+\Phi)}}{\sqrt{2\pi}}$$

Deste modo a matriz de rotação é dada por:

$$\begin{pmatrix} e^{i\ell\Phi} & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & e^{i(\ell-1)\Phi} & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & & e^{-i\ell\Phi} \end{pmatrix}$$

e o traço desta matriz é dado por

$$\chi(\Phi) = e^{-i\ell\phi} \sum_{n=0}^{i\ell} (e^{i\phi})^n = \frac{\operatorname{sen}(\ell+\frac{1}{2})\Phi}{\operatorname{sen}\frac{1}{2}\Phi}$$

e para o caso especial de $\Phi=\pi$ e $\phi=\pi/2$

$$\chi(\pi) = (-1)^\ell = \chi(c_2)$$

$$\chi(\pi/2) = \chi(C_4) = \begin{cases} 1, & \ell=0,1,4,5\ldots \\ -1, & \ell=2,3,6,7\ldots \end{cases}$$

Calculando os vários caracteres desta representação para o grupo D_4 temos:

E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
5	-1	1	1	1

Expressando esta representação em representações irredutíveis,

$$\uparrow = A_1 + B_1 + B_2 + E$$

que significa que um elétron d colocado num campo de simetria D_4 sofrerá um levantamento da degenerescência, abrindo-se em 4 níveis sendo três não degenerados e um duplamente degenerado, como mostra o esquema abaixo (figura C.2).

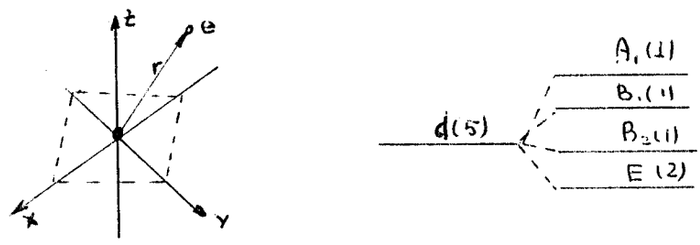

Fig.C.2. Elétron d numa simetria D_4.

Ao representarmos um nível por uma representação irredutível, estamos dizendo que a função de onda do referido estado , transforma-se segundo esta representação.

Quando estamos considerando momentum angular e spin, os estadis passam a ser caracterizados pelo momentum angular total J= =L+S. Desde que s=1/2, J será inteiro se o número de elétrons do sistema for par ou semi-inteiro se o número for impar. Neste caso a expressão deduzida acima fica:

$$\chi(\Phi) = \frac{\operatorname{sen}(J+\frac{1}{2})\Phi}{\operatorname{sen}\frac{1}{2}\Phi}$$

de modo que teremos:

$$\Phi = 0 \quad \rightarrow \quad \chi(0) = 2J + 1$$

$$\Phi = 2\pi \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \chi(2\pi) = 2J+1 & \text{para J inteiro} \\ \chi(2\pi) = -(2J+1) & \text{para J semi-inteiro} \end{cases}$$

Com esta expressão podemos calcular a representação $_J$ para as funções de um sistema com número quântico J, quando colocado numa determinada simetria. Esta representação colocada em termos das representações irredutíveis do grupo fornece-nos a abertura des

te nível quando num meio com a simetria considerada.

C.4. Perturbação do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos

Vamos considerar um íon como fazendo parte de uma rede cristalina. A ação do campo elétrico dos íons vizinhos produzirá um efeito sobre os níveis eletrônicos do íon como vimos anteriormente, sabendo a simetria de sua vizinhança podemos através da teoria de grupos prever em quantos níveis o nível degenerado se abrirá.

O Hamiltoniano do íon na rede pode ser escrito como:

$$H = H_o + V$$

onde H_o é o Hamiltoniano do íon livre e V o potencial de interação com o campo cristalino. Desde que as autofunções do Hamiltoniano não perturbado H_o, apresentam simetria esférica é conveniente expandir o potencial V em harmônicos esféricos normalizados. Assim

$$V = \sum_{i\ell m} A_{\ell m} r^{\ell} Y_{\ell m} (\theta, \phi)$$

Consideremos o caso onde a simetria dos vizinhos é O_h. É importante lembrar que o potencial deve transformar-se segundo a representação totalmente simétrica do grupo, pois o Hamiltoniano deve permanecer invariante sobre todas as operações de simetria. Desta forma, da série acima para o potencial V, devemos escolher apenas aqueles termos totalmente simétricos no O_h. Verificando como cada harmônico se transforma frente as operações do O_h, veremos que Y_4^m são os primeiros à transformarem como A_{1g}, seguido de Y_6^m. Vamos supor que o potencial seja escrito como:

$$V = Y_4^o + bY_4^{-1} + c\, Y_4^{-4}$$

onde deixamos os demais termos pois aplicando o operador C_4 à to - dos Y_4^m somente são totalmente simétricos Y_4^o, Y_4^4 e Y_4^{-4}. Lembrando que C_4 leva $X \to Y$, $Y \to -X$ e $Z \to Z$ (escolhendo como eixo de quantização o eixo $Z = C_4$).

Aplicando a este potencial o operador C_2 que transforma: $X \to -X$, $Y \to -Y$ e $Z \to Z$, verificamos que para V ficar invariante, teremos que ter b=c e assim ficamos como:

$$V = Y_4^o + b\,(Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

Através da atuação de outro operador de simetria do O_h, como por exemplo C_3 ($X \to Y$, $Y \to Z$ e $Z \to Z$) podemos determinar a constante b. Com isto chegamos a conclusão que

$$b = \sqrt{\frac{5}{14}}$$

e então o potencial do campo cristalino numa simetria O_h é:

$$V_4 = A_4\, r^4 \left[Y_4^o + \sqrt{\frac{5}{14}}\,(Y_4^4 + Y_4^{-4})\right]$$

Assim, conseguimos uma representação para o potencial do campo cristalino. É claro que nem sempre esta aproximação é boa sendo necessário a adição de termos de ordem superiores a 4, como por exemplo Y_6^m.

APÊNDICE D

TABELAS

D.1. Tabelas de caracteres

Tabela D.1- Tabela de caracteres do grupo O_h

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}-2\alpha_{zz})$
												$\alpha_{xx}-\alpha_{yy})$
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	(R_x,R_y,R_z)	
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		$\alpha_{xy},\alpha_{xz},\alpha_{yz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(T_x,T_y,T_z)	
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

Tabela D.II- Tabela de caracteres do grupo O_h com todas operações expressas em termos de rotação-inversão.

O_h	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$8iC_3$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
A_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_g	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1
E_u	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1
F_{1g}	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0
F_{1u}	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0

Tabela D.II- Tabela de caracteres do grupo O_h com todas operações expressas em termos de rotação-inversão (continuação...)

O_h	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$8iC_3$
F_{2g}	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
F_{2u}	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

Tabela D.III- Tabela de caracteres do grupo D_{2h}

$D_{2h} \equiv V_h$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	σ_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	σ_{xz}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	σ_{yz}
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

Tabela D.IV- Tabela de caracteres dos grupos Cs e Ci

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}$
A"	1	-1	T_z, R_x, R_y	σ_{xx}, σ_{yz}

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xx}, \sigma_{yz}$
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	

D.2- Tabelas de correlação

Tabela D.V- Tabela de correlação do grupo O_h com seus subgrupos.

D_{2h}	D_2	$C_2(z)$ C_{2v}	$C_2(y)$ C_{2v}	$C_2(x)$ C_{2v}	$C_2(z)$ C_{2h}	$C_2(y)$ C_{2h}	$C_2(x)$ C_{2h}	$C_2(z)$ C_2	$C_2(y)$ C_2	$C_2(x)$ C_2	σ (xy) C_s	σ (zx) C_s	σ (yz) C_s	C_i
A_g	A	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A	A	A	A'	A'	A'	A_g
B_{1g}	B_1	A_2	B_2	B_1	A_g	B_g	B_g	A	B	B	A'	A"	A"	A_g
B_{2g}	B_2	B_1	A_2	B_2	B_g	A_g	B_g	B	A	B	A"	A'	A"	A_g
B_{3g}	B_3	B_2	B_1	A_2	B_g	B_g	A_g	B	B	A	A"	A"	A'	A_g
A_u	A	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u	A	A	A	A"	A"	A"	A_u
B_{1u}	B_1	A_1	B_1	B_2	A_u	B_u	B_u	A	B	B	A"	A'	A'	A_u
B_{2u}	B_2	B_2	A_1	B_1	B_u	A_u	B_u	B	A	B	A'	A"	A'	A_u
B_{3u}	B_3	B_1	B_2	A_1	B_u	B_u	A_u	B	B	A	A'	A'	A"	A_u

Tabela D.VI- Tabela de correlação de D_{2h} com seus sub - grupos.

O_h	O	T_d	T_h	T	D_{3d}	D_{4h}	C_{3v}	D_3	C_{3i} S_6
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A	A_{1g}	A_{1g}	A_1	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	A	A_{2g}	B_{1g}	A_2	A_2	A_g
E_g	E	E	E_g	E	E_g	$A_{1g}+B_{1g}$	E	E	E_g
F_{1g}	F_1	F_1	F_g	F	$A_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	A_g+E_g
F_{2g}	F_2	F_2	F_g	F	$A_{1g}+E_g$	$B_{2g}+E_g$	A_1+E	A_1+E	A_g+E_g
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A	A_{1u}	A_{1u}	A_2	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	A	A_{2u}	B_{1u}	A_1	A_2	A_u
E_u	E	E	E_u	E	E_u	$A_{1u}+B_{1u}$	E	E	E_u
F_{1u}	F_1	F_2	F_u	F	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$	A_1+E	A_2+E	A_u+E_u
F_{2u}	F_2	F_1	F_u	F	$A_{1u}+E_u$	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	A_1+E	A_u+E_u

D.3- Tabelas de simetrias locais para as várias células no espaço de Bravais.

Tabela D.VII- Simetrias locais para grupos espaciais do tipo O_h^n.

221	Pm3m	O_h^1	$2O_h(1);2D_{4h}(3);2C_{4v}(6);C_{3v}(8);3C_{2v}(12);$ $3C_s(24);\ C_1(48)$
222	Pn3n	O_h^2	$O(2);D_4(6);C_{3i}(8);S_4(12);C_4(12);C_3(16);$ $2C_2(24);\ C_1(48)$
223	Pm3n	O_h^3	$T_h(2);D_{2h}(6);2D_{2d}(6);D_3(8);3C_{2v}(12);$ $C_3(16);C_2(24);C_s(24);C_s(24);C_1(48)$
224	Pn3m	O_h^4	$T_d(2);2D_{3d}(4);D_{2d}(6);C_{3v}(8);D_2(12);$ $C_{2v}(12);3C_2(24);C_s(24);C_1(48)$
225	Fm3m	O_h^5	$2O_h(1);T_d(2);D_{2h}(6);C_{4v}(6);C_{3v}(8);$ $3C_{2v}(12);\ 2C_s(24);C_1(48)$
226	Fm3c	O_h^6	$O(2);T_h(2);D_{2d}(6);C_{4h}(6);C_{2v}(12);C_4(12);$ $C_3(16);C_2(24);C_s(24);C_1(48)$
227	Fd3m	O_h^7	$2T_d(2);2D_{3d}(4);C_{3v}(8);C_{2v}(12);C_s(24);$ $C_2(24);C_1(48)$
228	Fd3c	O_h^8	$T(4);D_3(8);C_{3i}(8);S_4(12);C_3(16);2C_2(24);$ $C_1(48)$
229	Im3m	O_h^9	$O_h(1);D_{4h}(3);D_{3d}(4);D_{2d}(6);C_{4v}(6);C_{3v}(8);$ $2C_{2v}(12);C_2(24);2C_s(24);C_1(48)$
230	Ia3d	O_h^{10}	$C_{3i}(8);D_3(8);D_2(12);S_4(12);C_3(16);$ $2C_2(24);C_1(48)$

abela D.VIII- Simetrias locais para grupos espaciais do tipo D_{2h}^{n}

47 Pmmm	D_{2h}^{1}	$8D_{2h}(1);12C_{2v}(2);6C_s(4);C_1(8)$
48 Pnnn	D_{2h}^{2}	$4D_2(2);2C_i(4);6C_2(4);C_1(8)$
49 Pccm	D_{2h}^{3}	$4C_{2h}(2);4D_2(2);8C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
50 Pban	D_{2h}^{4}	$4D_2(2);\ 2C_i(4);6C_2(4);C_1(8)$
51 Pmma	D_{2h}^{5}	$4C_{2h}(2);2C_{2v}(2);2C_2(4);3C_s(4);C_1(8)$
52 Pnna	D_{2h}^{6}	$2C_i(4);2C_2(4);C_1(8)$
53 Pmna	D_{2h}^{7}	$4C_{2h}(2);3C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
54 Pcca	D_{2h}^{8}	$2C_i(4);3C_2(4);C_1(8)$
55 Pbam	D_{2h}^{9}	$4C_{2h}(2);2C_2(4);2C_s(4);C_1(8)$
56 Pccn	D_{2h}^{10}	$2C_i(4);2C_2(4);C_1(8)$
57 Pbcm	D_{2h}^{11}	$2C_i(4);C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
58 Pnnm	D_{2h}^{12}	$4C_{2h}(2);2C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
59 Pmmm	D_{2h}^{13}	$2C_{2v}(2);2C_i(4);2C_s(4);C_1(8)$
60 Pbcn	D_{2h}^{14}	$2C_i(4);C_2(4);C_1(8)$
61 Pbca	D_{2h}^{15}	$2C_i(4);C_1(8)$
62 Pnma	D_{2h}^{16}	$2C_i(4);C_s(4);C_1(8)$
63 Cmem	D_{2h}^{17}	$2C_{2h}(2);C_{2v}(2);C_i(4);C_2(4);2C_s(4);C_1(8)$
64 Cmca	D_{2h}^{18}	$2C_{2h}(2);C_i(4);2C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
65 Cmmm	D_{2h}^{19}	$4D_{2h}(1);2C_{2h}(2);6C_{2v}(2);C_2(4);4C_s(4);C_1(8)$
66 Cccm	D_{2h}^{20}	$2D_2(2);4C_{2h}(2);5C_2(4);C_s(4);C_1(8)$
67 Cmma	D_{2h}^{21}	$2D_2(2);4C_{2h}(2);C_{2v}(2);5C_2(4);2C_s(4);C_1(8)$
68 Ccca	D_{2h}^{22}	$2D_2(2);2C_i(4);4C_2(4);C_1(8)$

BIBLIOGRAFIA

(1) MAZELKY et al. J.Cryst.Growth 2, 209 (1968)

(2) BLAZEY,K.W. and ROHRER,H. Helv.Phys.Acta 40, 370 (1967)

(3) DOUSSINEAU,D. and FERRY,B. J.Phys.35, 7 (1974)

(4) CASHION,J.D. et al. J.Appl.Phys., 39, 1360 (1968)

(5) BLAZEY,K.W. and ROHRER,H. Phys.Rev.173, 574 (1968)

(6) CASHION,J.D. et al. Proc.R.Soc.Lond. A318, 473 (1970)

(7) AEGERTER,M.A., BASSO,H.C. and SCHEEL,H.J. Research Report from IBM - Rz 1061 (≠38229) 3/9/81

(8) HELMAN,S. et al. Solid State Comun.31, 1015 (1979).

(9) SZYMANSKI,H.A. Raman Soectroscopy- Plenum Press (1967)

(10) ROSS,S.D. Inorganic Infrared and Raman Spectra- McGraw-Hill London (1972)

(11) HALFORD,R.S. J.Chem.Phys.14, 81 (1946)

(12) HERZBERG,G. Molecular Spectra and Molecular Structure- Van Nortrand Reinhold Company London (1945)

(13) BHAGAVANTA,S. and VENKATARAYUDU,K. Proc.Ind.Acad.Sci.9A, 224 (1939)

(14) MITRA.S.S. and GIELISSE,P. Progress in Infrared Spectrosc.2, 47 (1964)

(15) LONSDALE and HENRY. International Tables for X-Ray Crystallography, V-1, England (1965)

(16) FARTELEY,W.G., DEVITT,N.T. and BENTLEY,B.F. Apll.Spectros . 25, 155 (1971)

(17) SHIMANOUCHI,T. et al. H.Chem.Phys., 35, 1597 (1961)

(18) LIFSHITZ,I.M. and KOSEVICH,M. Report.Prog.Phys.29, 217 (1966)

(19) BALLHAUSEN,C.J. Introduction to Ligand Field Theory- McGraw-Hill, NY (1962)

(20) FIGGIS,B.N. Introduction to Ligand Field- Interscience Publ., NY (1966)

(21) CONDON,E.U. and SHORTLEY,G.H. Theory of Atomic Spectra - Cambridge University Press- London (1935)

(45) KOSTER,G.F. et al. Properties of the 32 point groups. MIT publ. (1976)

(46) PORCHER,P. and CAR,P. J.Chem.Phys.65, 89 (1976)
FAUCHER,M. and CAR,P. J.Chem.Phys.63, 446 (1975)

(47) WEAKLIEN,H.A. J.Chem.Phys.36, 2117 (1972)

(48) STEVENS,K.W. Proc.Phys.Soc.LOND.A65, 209 (1952)

(49) DECIUS,J.C. J.Chem.Phys.17, 1315 (1949)

(50) NIELSEN,J.R. and BERRYMAN,L.H. J.Chem.Phys.17, 659 (1949)

(51) MORRISON,A.M. et al. Quantum States of Atoms, Molecules and Solids, Prentice-Hall, Inc.New Jersey (1976)