



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Leandro de Santana Costa

Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá, Agosto/2014



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Leandro de Santana Costa

Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Agosto/2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

C837i Costa, Leandro de Santana
Investigação da eficiência quântica de
luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: aplicação
aos vidros aluminosilicato de cálcio dopados com
érbio / Leandro de Santana Costa. -- Maringá, 2014.
87 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Vidros aluminosilicatos de cálcio -
Propriedades térmicas. 2. Vidros aluminosilicatos de
cálcio - Propriedades ópticas. 3. Vidros
aluminosilicatos de cálcio - Propriedades termo
ópticas. 4. Vidros aluminosilicatos de cálcio -
Propriedades espectroscópicas. 5. Luminescência -
Terra rara. 6. Luminescência - Tempo de vida. 7.
Érbio (Terra rara). I. Medina Neto, Antonio, orient.
II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de
Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed.535.35

ECSL- 001867

"A sabedoria é a coisa principal; adquira pois a sabedoria, empregue tudo o que possui na aquisição de entendimento... O temor do Senhor é o princípio da sabedoria..."

Provérbios 4:7 e 9:10.

AGRADECIMENTOS

- *Agradeço a Deus pela força e ânimo em todas as batalhas de minha vida.*
- *À minha noiva Jéssica, por me apoiar com paciência, carinho e sincero amor.*
- *Aos meus pais, por seus cuidados, ensinamentos, apoio e motivação a sempre buscar o conhecimento e sabedoria.*
- *Aos colegas da pós graduação que me ajudaram grandemente: Marcelo Sandrini, Rogério Pezarini, Aline Malan Farias, José Renato Marque Viana, Robson Ferrari Muniz, Julio Cesar Pastoril, Vanessa Menezes Martins, Thiago Moreno e Taiana Bonadio.*
- *Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira e ao Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta por esclarecerem minhas dúvidas.*
- *Aos amigos do departamento de Física: Maíke, Otávio, Renato Ferreira de Souza, Renato Guimarães, Glécilla Nunes, Thiago Petrucci, Vitor Santaella Zanuto, Adriane Nascimento e Daniel.*
- *Aos funcionários do DFI, em particular ao Sergio, Marcio, Jurandir, Keila.*
- *À Mônica, por sua ajuda e esclarecimentos quanto aos assuntos administrativos.*
- *Ao Professor Doutor Antonio Medina Neto pela orientação neste trabalho, e por sua amizade, seu exemplo profissional e como pessoa, que me ajudou muito em meu processo de formação. Sua capacidade de motivação, sua tranquilidade e coerência, que me ensinou o caminho, por teoria e exemplo, de como se tornar um excelente profissional.*
- *À CNPq, Capes, FINEP, e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.*

Sumário

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 Introdução.....	1
1.1 Objetivos	3
2. Fundamentação Teórica.....	4
2.1 Breve história do vidro.....	4
2.2 Definição de Vidro.....	4
2.3 Íons Terra-Rara (TR)	5
2.4 Teorias Estruturais	7
2.5 Definição de Temperatura de Transição Vítreia (T_g)	9
2.6 O vidro CaO - Al_2O_3 - SiO_2	10
2.7 Íons Terra Rara (TR) trivalentes	11
2.8 Vidros dopados com Terra-Rara (TR)	12
2.8.1 Sobre o Érbio: Er^{3+}	13
2.9 Transição de energia espontânea e estimulada.....	14
2.10 Regras de seleção por paridade da Mecânica Quântica.....	18
2.11 Teoria de JUDD - OFELT.....	20
2.11.1 Interações para o íon Terra Rara	21
2.11.2 Hamiltoniano do sistema	22
2.11.3 Potencial do campo cristalino	22
2.11.4 Momento de dipolo elétrico do i-ésimo elétron	24
2.11.5 Estrutura algébrica do modelo de Judd – Ofelt.....	25
2.11.6 Transição dipolo elétrico	28
2.11.7 Aproximações do modelo	30
2.11.8 Parâmetros de Judd Ofelt	35
2.11.9 Transição dipolo magnético.....	38
2.11.10 Taxas de transição eletrônica	39
2.11.11 Tempo de vida e taxa de ramificação.....	40

2.11.12 Sensibilidade dos parâmetros de Judd-Ofelt ao meio	41
3. Preparação das amostras	43
3.1 Procedimento	43
3.2 Amostra.....	44
4 Técnicas experimentais	47
4.1 Densidade de massa volumétrica (ρ).....	47
4.2. Índice de refração.....	48
4.3 Absorção óptica.....	52
4.4 Tempo de vida e luminescência	53
4.5 Cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica.....	54
5 Resultados e Discussões	56
5.1 Densidade.....	56
5.2 Índice de refração.....	57
5.3 Absorção óptica.....	58
5.4 Tempo de vida e luminescência	62
5.5 Cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica.....	65
6 Conclusões e Perspectivas	72
Apêndice A.....	74
Apêndice B.....	75
Apêndice C.....	78
Apêndice D.....	78
Referências	82

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

TABELA 1: CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS LANTANÍDEOS.....	6
TABELA 2: ÓXIDOS CLÁSSICOS FORMADORES E MODIFICADORES DE ESTRUTURAS VÍTREAS.	8
TABELA 3: TRANSIÇÕES PERMITIDAS E PROIBIDAS PELO OPERADOR DIPOLO ELÉTRICO. REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES MEDIDAS POR DIPOLO ELÉTRICO.	25
TABELA 4: DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO MÉTODO CONVENCIONAL, A PARTIR DA PORCENTAGEM EM MASSA DE CADA PRECURSOR OXIDO.	45
TABELA 5: RELAÇÃO DAS QUANTIDADES DE CADA AMOSTRA PRECURSORA PARA A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE SÍLICA, ATRAVÉS DO MÉTODO ALTERNATIVO.....	45
TABELA 6: ELEMENTOS DE MATRIZ REDUZIDOS, $U^{(r)}$, PARA AS TRANSIÇÕES DO Er^{3+}	65
TABELA 7: COMPARAÇÃO ENTRE AS LINHAS DE FORÇA EXPERIMENTAL $SDE_{exp} J, J'$ E CALCULADA $SDE_{cal} J, J'$ PARA CADA AMOSTRA EM SUA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA (% EM MASSA), OS PARAMETROS DE JUDD OFELT E TEMPO DE VIDA RADIOATIVO REFERENTE A TRANSIÇÃO ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1,5 \mu M$). AS UNIDADES PARA AS LINHAS DE FORÇA $SDE J, J'$ E PARA ERRO ΔS SÃO DADAS ..	66
FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA BIDIMENSIONAL: (A) DO CRISTAL DE Al_2O_3 ; (B) DA FORMA VÍTREA DO MESMO COMPOSTO, COMO EXEMPLO PARTICULAR Al_2O_3 . RESSALTANDO A ESTRUTURA SIMÉTRICA CRISTALINA (A), CONTRÁRIO A ESTRUTURA NA FORMA AMORFA.....	8
FIGURA 2: DEFINIÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, A PARTIR DE J. E. SHELBY.	9
FIGURA 3: DIAGRAMA PARCIAL DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS TRIVALENTES	11
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO MOSTRANDO AS COMPOSIÇÕES QUE VITRIFICARAM E AS COMPOSIÇÕES QUE APRESENTARAM A FORMAÇÃO DE CRISTAIS. AS LINHAS AZUIS INDICAM A TEMPERATURA DE 1600 °C, NA QUAL AS COMPOSIÇÕES SE ENCONTRAM NO ESTADO LÍQUIDO, QUE FOI APRESENTADO POR SHELBY.	12
FIGURA 5: ILUSTRAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA ÍON ERBIO, COM DESTAQUE A TRANSIÇÃO DE 1534 NM QUE É UTILIZADA EM MEIOS DE TELECOMUNICAÇÕES.....	13
FIGURA 6: PERDAS DAS FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA, EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA.....	14
FIGURA 7: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO, COM DESTAQUE NA REGIÃO DO VISÍVEL.	15
FIGURA 8: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TRÊS PROCESSOS: (A) ABSORÇÃO, (B) EMISSÃO ESPONTÂNEA E (C) EMISSÃO ESTIMULADA.	15
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA E ORDEM DE MAGNITUDE DOS EFEITOS INTRA-ATÔMICOS E INTERAÇÕES DO CAMPO CRISTALINO SOBRE A CONFIGURAÇÃO $4f^n$	21
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO DO CAMPO LIGANTE OU CAMPO CRISTALINO.	33
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DOS ESTADOS EXCITADOS ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ E ${}^4I_{9/2}$ PARA O ÍON Er^{3+}	40
FIGURA 12: AO LADO ESQUERDO É APRESENTADA UMA FOTO DO FORNO UTILIZADO, COM UM DETALHE DA PARTE INTERNA DA CÂMARA DE FUSÃO COM A RESISTÊNCIA DE GRAFITE. AO LADO DIREITO UMA ILUSTRAÇÃO DOS COMPONENTES DO FORNO.....	43
FIGURA 13: FOTO DAS AMOSTRAS QUE VITRIFICARAM, APÓS CORTE E POLIMENTO, NA QUAL OS NUMEROS SOB CADA AMOSTRAS REPRESENTAM A CONCENTRAÇÃO DE SILICA.	46
FIGURA 14: FOTO DA AMOSTRA COM CONCENTRAÇÃO DE 20% DE SÍLICA EM MASSA, QUE NÃO VITRIFICOU.	46
FIGURA 15: IMAGEM (A)BALANÇA ANALÍTICA MARCA SHIMADZU, AUW220D, COM PRECISÃO DE 0.01MG, IMAGEM (B) EQUIPAMENTOS UTILIZADA PARA MEDIR A DENSIDADE DAS AMOSTRAS, PRINCIPALMENTE O SUPORTE PARA MEDIDA DA MASSA EM AR E SUBMERSA NO BECKER DE LABORATÓRIO COM AGUA DESTILADA, E O TERMÔMENTRO PARA MEDIR A TEMPERATURA DA AGUÁ E CONFERIR NA TABELA QUE CONSTA NO MANUAL A RESPECTIVA DESNSIDADE DO LIQUIDO.....	47
FIGURA 16: REPRESENTAÇÃO DA ONDA ELETROMAGNÉTICA INCIDINDO SOBRE A INTERFACE A DOIS MEIOS DIFERENTES E SENDO TRANSMITIDA PARA O MEIO 2 E REFLETIDA NO MEIO 1.	48
FIGURA 17: ILUSTRAÇÃO DA MONTAGEM PARA MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELO MÉTODO DE BREWSTER.	50

FIGURA 18: COMPORTAMENTO PARA INTENSIDADE DO FEIXE REFLETIDO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA, COM AS CURVAS SOBREPOSTAS.....	51
FIGURA 19: ESQUEMA DA MONTAGEM PARA AS MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA.	53
FIGURA 20: DENSIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA.....	56
FIGURA 21: ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA.....	57
FIGURA 22: ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA OS VIDROS ALUMINOSILICATOS DE CÁLCIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA DOPADOS COM 0,5% EM MASSA DE Er^{3+}	58
FIGURA 23: COEFICIENTE DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA SUBTRAINDO A LINHA DE BASE. EM RELAÇÃO A AMOSTRA LSCAS, OS DEMAIS ESPECTROS FORAM DESLOCADOS DE $0,1\text{ cm}^{-1}$	60
FIGURA 24: CURVAS DE DECAIMENTO DA EMISSÃO OBSERVADA EM 1534NM PARA AS AMOSTRAS CAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA EXCITADAS EM 1500 NM.	62
FIGURA 25: ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS NA REGIÃO DE 500 A 900 NM, FIGURA (A), E NA REGIÃO DE 1400 A 1700 NM, FIGURA (B). PARA ESSAS MEDIDAS FOI UTILIZADO COMO FONTE DE EXCITAÇÃO O LASER OPO NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 488 NM.	63
FIGURA 26: GRÁFICO DA ÁREA DO PICO DE EMISSÃO, NA REGIÃO DE 550 NM E 1536 NM, RESPECTIVAMENTE.	64
FIGURA 27: GRÁFICO DOS PARÂMETROS DE JUDD OFELT EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA.	68
FIGURA 28: COMPARAÇÃO ENTRE OS TEMPOS DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA CALCULADOS PELA TEORIA DE JUDD-OFELT E O EXPERIMENTAL. PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO OS VALORES FORAM NORMALIZADOS PELOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA COM MENOR QUANTIDADE DE SÍLICA.	69
FIGURA 29: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA.....	70

RESUMO

Como objetivo principal deste trabalho estudamos a teoria de Judd Ofelt para utilizá-la como mais uma ferramenta de caracterização espectroscópica dos vidros produzidos por nosso grupo, analisamos os principais aspectos das aproximações feitas nesse modelo, que tem o propósito de explicar as transições que ocorrem na camada $4f$ dos íons Terra Rara sob a ação do campo cristalino da matriz vítrea que, pelas regras de seleção da mecânica quântica, não poderiam ocorrer. Neste trabalho nos concentramos em aplicar a teoria de Judd Ofelt na análise das propriedades luminescentes dos vidros aluminosilicatos de cálcio com a dopagem do íon Érbio (Er^{3+}) em 0,5% em massa variando a concentração de sílica no intervalo de 7 a 55% em massa. Nosso estudo se concentrou na transição do íon Er^{3+} na região de 1535 nm, muito utilizada na produção de lasers e cabos de fibra óptica, região essa chamada de “terceira janela” de transmissão óptica. Usando o cálculo do número de íons por centímetro cúbico, índice de refração, espectro de absorção e a aplicação da teoria de Judd Ofelt obtivemos cerca de 94% para a eficiência quântica do estado ${}^4I_{13/2}$ ($E \sim 6667\text{cm}^{-1} \rightarrow \lambda = 1,5 \mu\text{m}$) desses vidros. Resultado que é coerente com as propriedades do dopante utilizado, como a estabilidade na sua forma iônica Er^{3+} não apresentando outros estados de valência, e também pela perda mínima de energia em seu meta estado ${}^4I_{13/2}$.

ABSTRACT

In this work, we have studied the Judd Ofelt theory in order to use it as a tool for spectroscopic characterization for glasses produced by our group. We have analyzed the main aspects of model approximations, which has as purpose to explain the transitions in the *4f layer* of the Rare Earth ions under the action of the glassy matrix crystal field, which by the selection rules of quantum mechanics are forbidden. We studied the application of the Judd Ofelt theory in the luminescent properties analysis of the calcium aluminosilicate glasses doped with 0,5wt% of Erbium (Er³⁺), varying its silica concentration from 7wt% to 55wt%. We have focused on the ion Er³⁺ transition region at 1535 nm, widely used in the production of laser and optic fiber. This region is called “third window” of optical transmission. Using ions by cubic centimeters measures, index of refraction, absorption spectrum and application of Judd Ofelt theory we achieved 94% for the quantum efficiency of the state ${}^4I_{13/2}$ ($E \sim 6667\text{cm}^{-1} \rightarrow \lambda = 1,5 \mu\text{m}$) of this glasses. The result is in agreement with the properties of the dopant, as the stability in ionic form Er³⁺ not showing other valencia state, and also by the minimal energy lose in its meta state ${}^4I_{13/2}$.

1 Introdução

Por meio da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria, podemos analisar suas propriedades microscópicas. Estas análises nos proporcionam o ajuste de modelos que nos ajudam a prever e caracterizar tais propriedades. Modelos estes que principalmente tem sua base nas teorias da mecânica quântica ^[1].

Frente a fundamentação teórica e aplicabilidade científica e industrial em equipamentos de alta tecnologia, como por exemplo, fibra óptica, amplificadores ópticos, lâmpadas fluorescente e meio ativo para lasers de estado sólido, os sólidos amorfos, especificamente os vidros, dopados com metais de transição e principalmente com íons Terra Rara (TR), são de grande interesse para o estudo de inúmeras universidades e centros de pesquisa.

O Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) vem aperfeiçoando sua capacidade de produção e caracterização de vidros como meio ativo para lasers de estado sólido e amplificadores ópticos ^[2]. Os vidros Aluminosilicato de Cálcio com baixa concentração de Sílica (LSCAS: Low Silica Calcium Aluminosilicate) e concentrações intermediárias de sílica (CAS), vem sendo usados pelo grupo como a principal matéria prima para preparação de sistemas vítreos dopados com TR. A escolha desse vidro se deve a suas propriedades físicas dentre as quais podemos destacar maior eficiência quântica, alta condutividade térmica, resistência a variações de temperatura, alta temperatura de transição vítrea e durabilidade química ^[3].

Resultados satisfatórios foram obtidos com a adição dos elementos lantanídeos como dopantes para amplificar suas propriedades espectroscópicas ^[4]. Estudos foram realizados a partir da co-dopagem dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} que resultaram em um considerável aumento na eficiência de emissão através do processo de transferência de energia entre os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ do Itérbio e $^4\text{I}_{11/2}$ do Érbio na região de 980 nm, proporcionando a emissão característica na região de 1540 nm, que é largamente utilizada em sistemas de telecomunicações, como a fibra óptica. Estudos com o elemento TR Nd^{3+} também foram realizados pelo grupo, já que suas características como meio ativo de Laser são de grande importância, um exemplo comum e frequente é a sua utilização no Laser de Nd^{3+} -YAG (acrônimo para ítrio alumínio dopado com neodímio) que tem diversas aplicações a medicina, medicina estética e processos industriais. Porém a utilização do LSCAS enfrenta alguns inconvenientes, como a formação de pequenas regiões com índice de refração diferente do restante da amostra, que são chamados de cristalites que distorcem o caminho óptico fazendo com que a potência do laser seja afetada pela perda de

energia. Um problema que pode ser contornado pelo aumento da concentração de SiO₂ (Sílica) na matriz vítrea^[5].

Os materiais utilizados como matrizes não têm somente a função de hospedar os íons dopantes no espaço, esses materiais devem também apresentar uma gama de propriedades que possibilitem o seu uso em condições específicas exigidas por um laser. A matriz deve ter uma boa transmissão nos comprimentos de onda da radiação de bombeamento e da radiação laser.

Transições não radiativas também são fortemente influenciadas pela matriz. Algumas dessas transições podem ter efeitos prejudiciais, causando o *quenching* (redução no tempo de vida e supressão da luminescência do material) de níveis fundamentais para o processo laser, ou podem ser essenciais, como as transferências de energia entre íons. Além disso, a matriz influencia a largura de banda e seções de choque das transições tanto da radiação de bombeamento, quanto da radiação laser e o tempo de vida do nível superior.

Estes materiais para serem utilizados em lasers devem possuir linhas de fluorescência bem definidas e estados metaestáveis capazes de armazenar a energia de bombeamento, de forma a favorecer a inversão de população entre os níveis laser. Essas características são geralmente apresentadas pelos elementos que são incorporados nas matrizes sólidas, destacando-se os metais de transição, as séries dos lantanídeos e dos actinídeos.

Os estudos referentes a níveis de energia de um íon e aos parâmetros de campo cristalino começaram quando Otto Laporte^[6] em 1924 descobriu empiricamente a conservação da lei de paridade. Ele dividiu os estados do espectro do ferro em duas classes, par e ímpar. Após esse estudo Slater^[7] em 1929 apresentou um dos primeiros trabalhos sobre o cálculo dos níveis de energia para algumas configurações eletrônicas, expressando-os na forma de combinações lineares de algumas integrais radiais, considerando no Hamiltoniano somente a interação eletrostática. Os resultados teóricos obtidos por Slater, ainda estavam longe de espelhar os resultados experimentais, o que só foi um pouco melhorado por Condon^[8]1935, após este incluir no Hamiltoniano a interação spin-órbita.

Em 1937 J.H. Van Vleck^[9] questiona a presença de linhas espectrais dos íons TR que são proibidas pelas regras de Laporte entre os níveis $4f$, e sugere a causa como sendo a distorção do movimento eletrônico pela ação do campo cristalino, que mistura a paridade dos estados da transição, concluindo que algumas combinações são possíveis.

Após o trabalho de Van Vleck sugerindo os efeitos da radiação de quadrupolo, dipolo magnético e dipolo elétrico para compreender as transições da camada $4f$ incompleta dos íons TR, L.J.F. Broer^[10], em 1945, demonstra que a interação por meio da radiação de quadrupolo é muito fraca para promover as transições desta camada, e o dipolo magnético tem transições

permitidas apenas em alguns casos sendo bem menores que a interação por dipolo elétrico, sendo o dipolo elétrico a interação predominante sobre essas transições nos íons Terra Raras, comprovando as suposições de Van Vleck.

Com o progresso das técnicas para o cálculo de níveis de energia feitos por Racah^[11] em 1949, que aplicou a técnica de operadores tensoriais, onde foi possível calcular a matriz de energia, agora com as duas interações, eletrostática e spin-órbita, para qualquer configuração eletrônica.

A partir desses estudos, os artigos publicados no mesmo ano, em 1962, pelo físico B. R. Judd^[12] e o químico G. S. Ofelt^[13] dão uma resolução abrangente ao problema sobre as transições entre os níveis de energia $4f$ em íons TR, utilizando as ferramentas até ali disponíveis, que foram desenvolvidas por seus predecessores. Demonstrando que o sucesso notável desta teoria fornece uma prova decepcionante para aproximações simples.

Em 1968 W. T. Carnall^[14] publicou seu trabalho sobre o cálculo dos valores para a matriz de tensores para cada transição dos íons lantanídeos, em seu trabalho sobre estrutura dos níveis de energia e probabilidades de transição no espectro dos lantanídeos em LaF_3 , que possibilitou a realização dos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt.

1.1 Objetivos

Como objetivo específico deste trabalho estudaremos a teoria de Judd-Ofelt que possibilita o cálculo do tempo de vida de estados excitados e eficiência quântica dos íons Terra Rara, em nosso caso estudaremos o comportamento destes parâmetros em função da concentração de sílica em matrizes vítreas de Aluminosilicatos de Cálcio (CAS), e sua implementação ao conjunto de técnicas de caracterização de vidros CAS do GEF.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Breve história do vidro

Conhecido a milênios, o vidro tem sido utilizado de diferentes formas pela humanidade, basta olharmos a nossa volta grandes construções, janelas, e diferentes materiais que nos ajudam em nosso cotidiano. Historicamente, os primeiros materiais vítreos foram feitos pelos Fenícios, que utilizaram fogões, improvisados, usando blocos de salitre sobre a areia, na qual, após algum tempo, um material líquido escorria destes fogões que logo se solidificavam, conforme escrito por Plínio em sua enciclopédia *Naturalis Historia* ^[15].

Um grande avanço na produção de vidros deu-se entre 27 a.C. e 14 d.C., quando artesãos sírios desenvolveram a *técnica de assopragem*. Por meio desta técnica era utilizado um tubo de ferro oco de aproximadamente 1 metro (chamado “cana”), era possível introduzir o material no forno na qual era possível assoprar a massa em fusão que era retirada por este do forno dando-lhe a forma de uma peça oca. Os primeiros vidros coloridos controladamente, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos nos fornos, como o controle de altas temperaturas e da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes. Entretanto, o ápice do desenvolvimento do vidro foi no período do Império Romano, com a qualidade e o refinamento da arte de trabalhá-lo ^[16, 17].

2.2 Definição de Vidro

Os vidros são considerados materiais sólidos com grande desorganização molecular, o que lhes diferencia dos cristais, que apresentam periodicidade de longo alcance. Entretanto, os vidros, assim como, os materiais com simetria cristalina, apresentam propriedades como por exemplo a transparência, resistência mecânica e durabilidade química, que são extremamente úteis para utilização destes em dispositivos óticos. De forma que a definição de vidro se tornou muito crucial para sua diferenciação de outras matérias óticas.

Em 1945, foi proposto pela *American Society for Testing Materials (A.S.T.M.)* uma definição para o termo vidro: “É um produto inorgânico resultante de uma fusão que ao ser

resfriada originou um material rígido sem a presença de cristalização”. Contudo com o avanço das técnicas de produção de vidro foi necessário uma nova interpretação. Em 1976, a *U.S. National Research Council propôs uma definição mais geral: “Vidro é um material amorfo por espalhamento de raios-X e que exhibe a transição vítrea. A transição vítrea é definida como um fenômeno no qual uma fase amorfa sólida muda de súbito as propriedades termodinâmicas, por exemplo, a capacidade térmica e coeficientes de expansão passam por grandes variações quando o material passa pela região de sua temperatura de transição vítrea”*^[18].

A partir dos conceitos científicos é difícil termos uma única definição de vidro pois, pela definição estrutural, o vidro é um sólido não cristalino, contudo se realizarmos um tratamento adequado em um material em gel podemos transformá-lo em vidro.

A partir destas condições pode-se adotar a seguinte definição: *“Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”*. O estado físico correspondente é o estado vítreo^[19]. Conforme esta definição J. E. Shelby em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, define um vidro como um sólido amorfo sem organização estrutural de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea^[20].

2.3 Íons Terra-Rara (TR)

Esses elementos que são utilizados grandemente pelas empresas de telecomunicação, produção de lasers e dispositivos óticos, são separados em 17 elementos químicos variando seus números atômicos entre 57 e 71 (La a Lu) e também os elementos Sc e Y^[21].

Contrário a seu nome, o termo “Terra Rara”, não está no fato de que estes elementos químicos são escassos na natureza, mas sim da dificuldade em separá-los dos diversos minerais que os contém. Atualmente mais de 150 minerais estão catalogados, mas poucos podem ser processados industrialmente, sendo os mais importantes a monazita (TRPO₄), a bastnazita (TRFCO₃) e a xenotima (YPO₄)^[22].

Uma característica importante desses elementos é a formação de seus estados de oxidação, em grande parte, são trivalentes. Uma pequena parte deles apresenta estados de oxidação divalentes e tetravalentes, contudo menos estáveis que os trivalentes. Suas propriedades espectroscópicas, bem como a posição de seus picos de absorção, derivam de suas configurações eletrônicas, que para os íons TR é dada por [Xe]4fⁿ, com *n* variando de 0 a 14 na série do lantânio ao lutécio. Na qual [Xe] representa a configuração eletrônica do Xenônio

[23]. Na tabela 1 são listadas as configurações eletrônicas e os estados de oxidação para a série dos lantanídeos.

Devido à camada $4f$ dos lantanídeos ser incompleta ela é fortemente blindada pelas camadas mais externas $5d$ e $6s$, uma vez que para o aumento do número de elétrons há um aumento significativo na interação elétron núcleo resultando na diminuição do raio atômico, sendo esse efeito chamado de “contração lantanídea” [24]. Outro aspecto significativo desses íons está no fato de que as transições que ocorrem na camada $4f$ tem longos tempos de vida para os estados excitados, da ordem de milissegundos, que é uma característica atrativa ao seu uso em escala industrial na transferência de dados, por exemplo, por cabos de fibra ótica.

Tabela 1: Configuração eletrônica dos Lantanídeos [25]

Elemento	Símbolo	Z	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln ³⁺)	Oxidação
Lantânio	La	57	{Xe}4f ⁰ 5d6s ²	{Xe}4f ⁰	2,3
Cério	Ce	58	{Xe}4f ² 6s ²	{Xe}4f ¹	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	{Xe}4f ³ 6s ²	{Xe}4f ²	2,3,4
Neodímio	Nd	60	{Xe}4f ⁴ 6s ²	{Xe}4f ³	2,3
Promécio	Pm	61	{Xe}4f ⁵ 6s ²	{Xe}4f ⁴	3
Samário	Sm	62	{Xe}4f ⁶ 6s ²	{Xe}4f ⁵	2,3
Európio	Eu	63	{Xe}4f ⁷ 6s ²	{Xe}4f ⁶	2,3
Gadolínio	Gd	64	{Xe}4f ⁵ 5d6s ²	{Xe}4f ⁷	2,3
Térbio	Tb	65	{Xe}4f ⁹ 6s ²	{Xe}4f ⁸	2,3,4
Disprósio	Dy	66	{Xe}4f ¹⁰ 6s ²	{Xe}4f ⁹	2,3
Hólmio	Ho	67	{Xe}4f ¹¹ 6s ²	{Xe}4f ¹⁰	2,3
Érbio	Er	68	{Xe}4f ¹² 6s ²	{Xe}4f ¹¹	2,3
Túlio	Tm	69	{Xe}4f ¹³ 6s ²	{Xe}4f ¹²	2,3
Itérbio	Yb	70	{Xe}4f ¹⁴ 6s ²	{Xe}4f ¹³	2,3
Lutécio	Lu	71	{Xe}4f ⁵ 5d6s ²	{Xe}4f ¹⁴	3

As transições dos íons TR trivalentes (TR³⁺) são basicamente de natureza dipolo elétrico, motivo pelo qual em nosso estudo analisaremos os efeitos do campo cristalino, por meio do dipolo elétrico [25].

2.4 Teorias Estruturais

Para compreender as estruturas de formação dos vidros, Goldshmidt desenvolveu a teoria que vidros com fórmula geral R_nO_m formam-se mais facilmente quando as razões iônicas do cátion R e do oxigênio se encontram na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica, caso dos vidros silicatos. Teoria está que contribuiu significativamente para o avanço dos estudos da formação estrutural dos vidros [20].

Após vários estudos sobre a formação de diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen desenvolveu em 1932, quatro regras para formação de vidros óxidos [26]:

1. *Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.*
2. *Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidros.*
3. *Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.*
4. *Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.*

Essas regras se demonstraram eficientes para prever a formação de vidros óxidos, conforme mostrado na tabela 2. Foi observado que as regras 2, 3 e 4 preveem a formação dos óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_5 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Nesta representação, a letra A corresponde aos íons das famílias dos elementos químicos formadores, modificadores ou intermediários dos vidros e O corresponde ao oxigênio. Os óxidos clássicos formadores e modificadores de estrutura estão relacionados na Tabela 2.

Para descrever os vidros óxidos em geral, Zachariasen adicionou novas regras às estabelecidas para vidros óxidos simples. Assim, segundo ele, um vidro óxido pode ser formado se:

5. *A amostra tiver alta porcentagem de cátions rodeados por oxigênios formando tetraedros ou triângulos;*
6. *Estes tetraedros ou triângulos compartilharem apenas vértices entre si;*

7. Alguns átomos de oxigênio forem ligados à apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com quaisquer outros cátions.

Tabela 2: Óxidos Clássicos formadores e modificadores de estruturas vítreas.

Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	Li ₂ O
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

A nomenclatura da Tabela 2 foi introduzida após Zachariasen para indicar quais precursores óxidos participam da formação do vidro, sendo a eletronegatividade a principal característica que diferenciam estes óxidos em formadores modificadores e Intermediários. Esta classificação é descrita por Aline Milan Farias, em sua tese, na qual ela discute esta classificação através do trabalho de Stanworth [27].

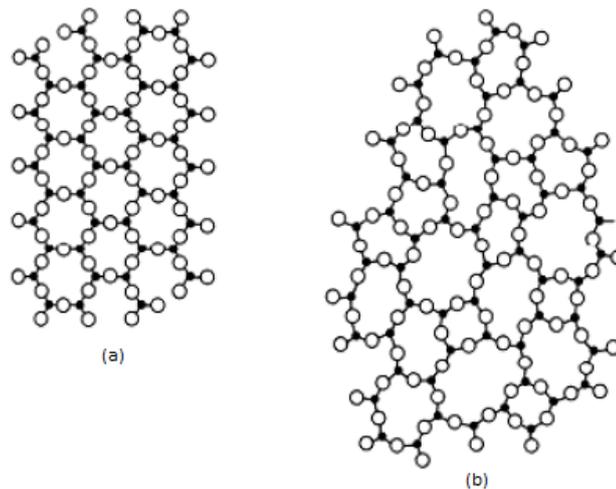


Figura 1: Representação da estrutura bidimensional: (a) do cristal de Al₂O₃; (b) da forma vítrea do mesmo composto, como exemplo particular Al₂O₃. Ressaltando a estrutura simétrica cristalina (a), contrário a estrutura na forma amorfa. [26, 44, 5]

É importante ressaltar que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para os vidros óxidos e não sendo aplicável a outros tipos de vidros, como por exemplo, os vidros calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas) [28].

2.5 Definição de Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Na obtenção ou caracterização de vidros, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro muito importante a ser considerado para que um sólido amorfo seja classificado como vidro. Podemos entender este fenômeno se considerarmos um material no estado líquido inicialmente a uma temperatura (A) muito acima de sua temperatura de fusão T_m . Como mostrado na Figura 2, quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, ocorre uma redução progressiva do volume específico (trecho A-B), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir. Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto ocorre a transformação líquido-sólido (trecho B-C). Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho C-D) gerando um sólido cristalino. Por outro lado, se o resfriamento for suficientemente rápido (Choque Térmico), não haverá tempo para ocorrer à cristalização e um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho B-E).

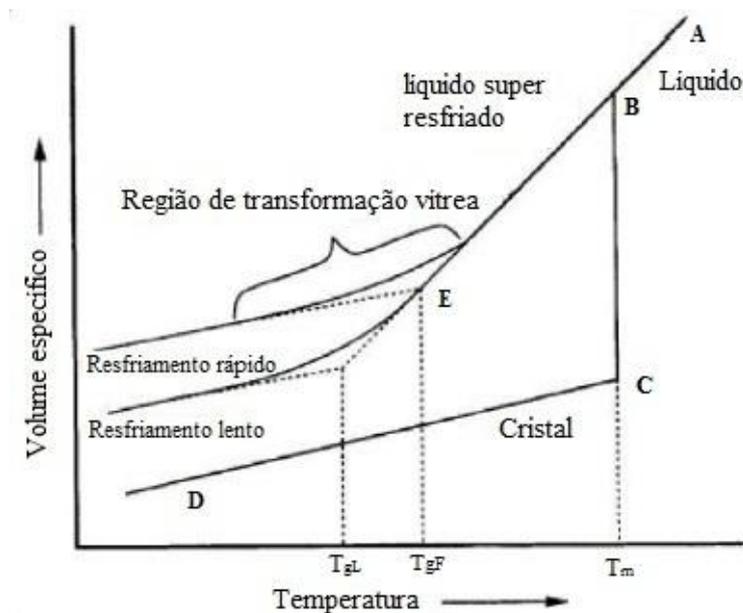


Figura 2: Definição da temperatura de transição vítrea, a partir de J. E. Shelby [20, 29].

À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade impedindo a organização estrutural conforme analisado em sólido cristalino. Nesse processo o volume específico varia linearmente até a temperatura T_{gF} (Temperatura de transição vítrea), definida a partir da extrapolação das retas do volume específico em função da temperatura, na região de transformação vítrea. Como T_{gF} depende do processo de aquecimento, este parâmetro não se caracteriza como uma propriedade intrínseca do vidro.

A temperatura fictícia T_{gL} , definida pela extrapolação da curva suave do volume específico na região de transformação vítrea, é útil para diferenciar os métodos de resfriamento caracterizando vidros com menor volume específico conforme o resfriamento é mais lento [5, 43].

2.6 O vidro CaO - Al₂O₃ - SiO₂

Em 1909, com Shepherd [30], os vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica (*Low Silica Calcium Aluminosilicate* – LSCAS) começaram a ser estudados. Inicialmente quando ele estudava a formação de vidro CaO - Al₂O₃, analisando o diagrama de fase do sistema ternário MgO-CaO-Al₂O₃. Contudo pouca quantidade de material foi obtido nesse processo, da ordem de miligramas, e com baixa estabilidade vítrea [5].

Problema que foi contornado por Stanwarth [31] e Sun [32], entre 1948 e 1949, quando acrescentaram ao sistema binário CaO - Al₂O₃ o óxido de silício SiO₂ [33] com concentrações abaixo de 10%, para não afetar a transmitância no infra vermelho. Outro problema contornado foi a presença da hidroxila OH⁻ nas amostras produzidas em atmosfera a ar, esta que influencia na banda de absorção de 2,8 a 3,0 μm, a qual foi eliminada realizando produção de amostras em atmosfera a vácuo [34].

Composições de vidros no sistema Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO para concentrações de sílica variando de 3,5 a 8,9 (% em massa) foram estudadas por Oprea et al [35]. Neste estudo foi observado que o índice de refração aumenta com a concentração de CaO, sugerindo que a estrutura do vidro muda com a adição de pequenas quantidades de CaO. Devido a estabilidade química e propriedades térmicas e espectroscópicas, esse sistema vem sendo preferencialmente escolhido para produção de materiais ópticos, sendo dopados com íons Terra Rara trivalentes.

2.7 Íons Terra Rara (TR) trivalentes

A forte blindagem dos elétrons das camadas externas à subcamada 4f, subcamadas 5d e 6s, dos íons TR, faz com que a influência do campo cristalino da matriz, onde o íon está inserido, seja pequena. Desta forma, a interação dos elétrons da subcamada 4f com os íons vizinhos é fraca, [36] por isso, uma das principais características dos espectros de absorção e emissão dos íons TR trivalentes (TR^{3+}) são suas linhas estreitas (entre 10 e 100 cm^{-1}) e sem grandes mudanças no perfil quando colocados em diferentes matrizes.

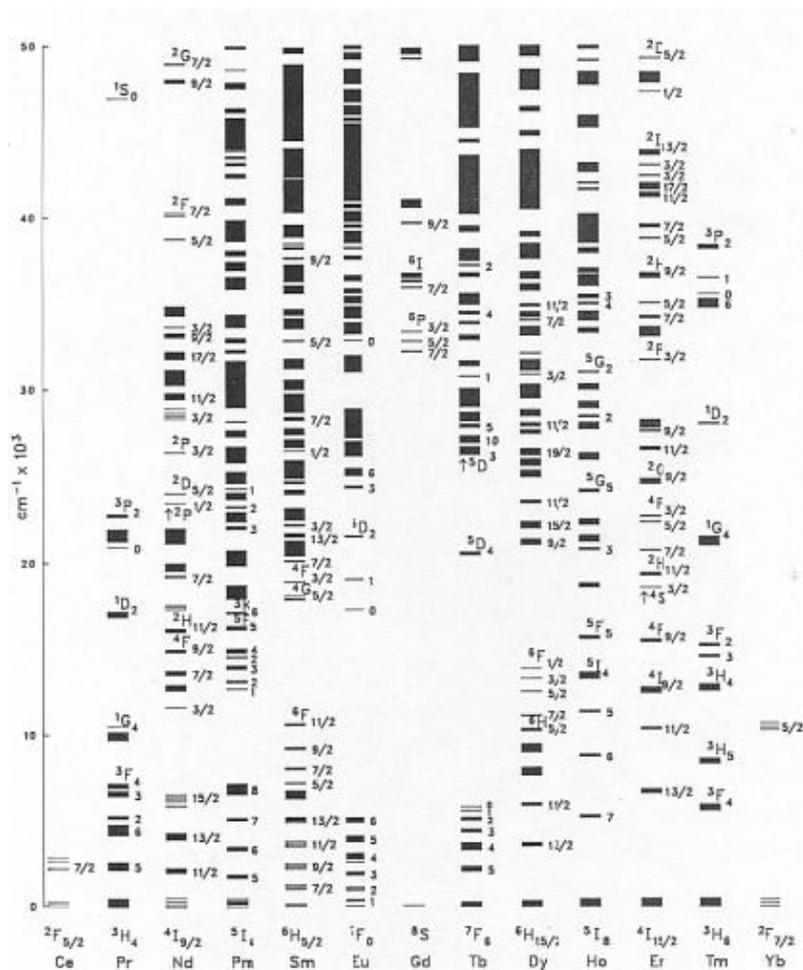


Figura 3: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons TR trivalentes [37].

A blindagem também é responsável pelos tempos de vida dos íons TR^{3+} serem longos (μs e ms), uma vez que as transições entre 4f-4f são proibidas, e há uma necessidade da ação do campo cristalino para ocorrer mistura de paridade com configurações de paridade oposta. A Figura 3 mostra o diagrama de níveis de energia parciais dos íons TR^{3+} em LaCl_3 , publicado

por Dieke ^[37] em 1963. É possível observar uma grande quantidade de níveis de energia, os quais originam absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda, desde a região do ultravioleta até a região do infravermelho. A luz desse fato estudaremos a teoria que engloba as características espectroscópicas dos íons TR e o campo cristalino da matriz vítrea, para analisar sua influência sobre o tempo de vida do estado excitado e eficiência quântica.

2.8 Vidros dopados com Terra-Rara (TR)

Com o propósito de obter o efeito luminescente nos vidros, pequenas quantidades de íons TR são adicionadas a matriz vítrea. Chamados dopantes, estes tem o objetivo de emitir luz com uma energia e comprimento de onda específicos de forma estável para produção de lasers de estado sólido e amplificadores óticos. Para sua estabilidade, propriedades mecânicas e químicas específicas, são necessárias a esse fim, os vidros aluminosilicatos de cálcio se tornaram um forte candidato a produção de amplificadores óticos e lasers devido a satisfazer essas condições.

Nesse sentido Uhlmann et al ^[38], em 1994, usando o modelo de Judd-Ofelt, determinaram algumas das propriedades do sistema Aluminato de Cálcio. Utilizando uma concentração máxima de 0,5% em mol de neodímio, encontraram uma eficiência quântica de 0,8. Propriedades essas que são amplificadas com a adição de SiO_2 a matriz, permitindo o controle desse sistema ternário. A Figura 4 mostra o diagrama ternário para a temperatura de 1600°C , mostrando a região de contração na qual a combinação da Alumina, Oxido de Cálcio e Sílica resulta na formação de matrizes vítreas.

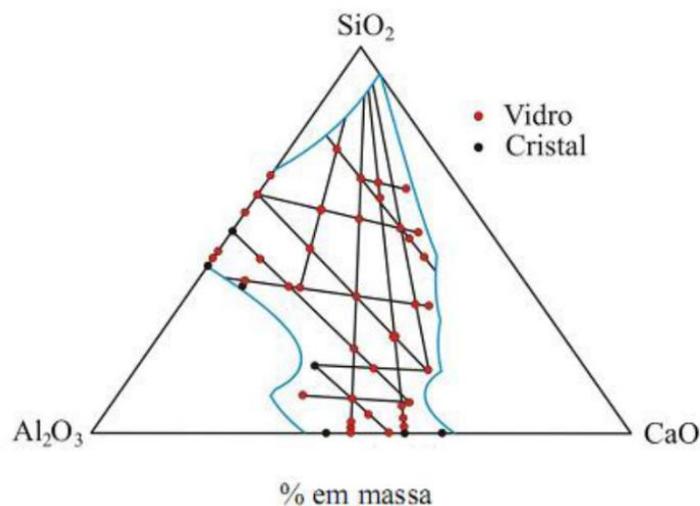


Figura 4: Diagrama de fase do sistema Aluminosilicato de cálcio mostrando as composições que vitrificaram e as composições que apresentaram a formação de cristais. As linhas azuis indicam a temperatura de 1600°C , na qual as composições se encontram no estado líquido, que foi apresentado por Shelby. ^[5, 39]

O GEFV vem trabalhando com os vidros CAS, com o objetivo de estudar suas propriedades espectroscópicas [40]. Esses estudos se baseiam principalmente na produção e caracterização destes vidros dopados e codopados com íons TR em diferentes concentrações de Sílica, variando entre 7% e 60% [2,3].

2.8.1 Sobre o Érbio: Er³⁺

Para nossos estudos sobre a eficiência quântica, através da teoria de Judd Ofelt, escolhemos o íon Érbio (Er³⁺), que é amplamente estudado em amplificadores de sinais óticos [41]. O íon Érbio tem sua camada 4f incompleta com configuração eletrônica Ln³⁺ {Xe}4f¹¹. Os 11 elétrons de sua camada participam diretamente de suas propriedades Físico – Químicas bem como na caracterização de seu estado fundamental, descrito pela interação Spin – Órbita que é representado pelo acoplamento Russel – Saunders como $^{2S+1}L_J = ^4I_{15/2}$ (Apêndice A). Outra propriedade importante desse íon Terra Rara é seu tempo de vida para o estado excitado $^4I_{13/2}$ ($E \sim 6667\text{cm}^{-1} \rightarrow \lambda = 1,5 \mu\text{m}$) que é da ordem de 8 – 10 ms [42], que é utilizado para transferência de dados em sistemas de telecomunicação [45]. Outro ponto importante se deve a estabilidade deste íon na matriz vítrea devido a estrutura de formação estável do estado de oxidação do íon Er³⁺ no vidro, não gerando outros estados de oxidação como, por exemplo, Er²⁺, também seu número de coordenação que representa o número de primeiros vizinhos que é igual a 6 [43] o que nos sugere uma estrutura octaédrica de oxigênios com o íon no centro [44], gerando uma pequena interação do campo cristalino com o íon, também devido à forte blindagem característica das camadas superiores a camada 4f pelas camadas mais externas 5d e 6s. A Figura 5 mostra o diagrama dos níveis de energia do íon Terra Rara Érbio 3+.

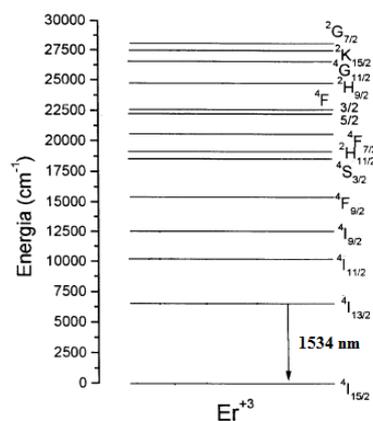


Figura 5: ilustração dos níveis de energia íon Erbio, com destaque a transição de 1534 nm que é utilizada em meios de telecomunicações. [41]

Através da Figura 6 podemos verificar um mínimo de perda para o sinal óptico na região de 1,5 μm . Região essa onde o íon Érbio tem e absorção e emissão característica do estado $^4I_{13/2}$, com alta eficiência quântica para os vidros alumino silicatos com baixa concentração de sílica [43]. Analisando a energia de fônons para esse vidro que é da ordem de 1000 cm^{-1} , vemos que este estado dificilmente irá ter perda de energia por efeitos dissipativos como vibração da rede e liberação de energia na forma de fônons, pois conforme mostra a Figura 5 seria necessário que pelo menos 6 fônons fossem excitados para que o estado $^4I_{13/2}$ decaísse de forma não radioativa, efeito esse que é pouco provável [45]. Chamada de terceira janela óptica, em 1550 nm, esta foi utilizada pela empresa Nippon Telegraph and Telephone (NTT) que desenvolveu a tecnologia para utilizá-la com o mínimo de perda óptica para fibras de sílica, da ordem de 0,2 dB/Km, fazendo uso de cabos de fibra ótica utilizando o íon Terra Rara Érbio [43, 45].

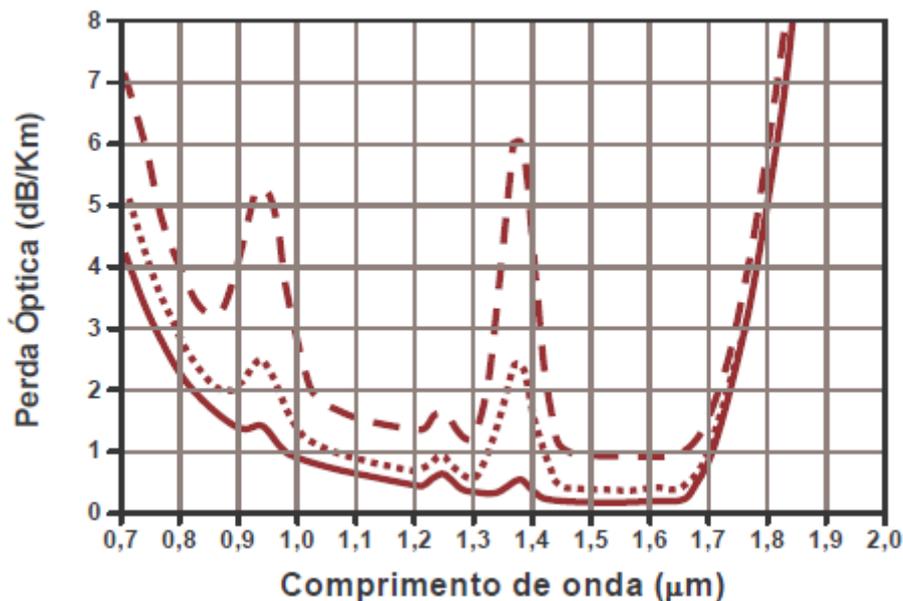


Figura 6: Perdas das fibras óticas de sílica, em função do comprimento de onda [46].

2.9 Transição de energia espontânea e estimulada

Para compreender os efeitos quânticos que alguns elementos químicos apresentam, como a luminescência por exemplo, a análise das transições entre os níveis de energia é fundamental. Para isso, devemos estudar a interação da radiação com a matéria. O espectro eletromagnético, apresentado na Figura 7, se estende sobre altas frequências (10^{23} Hz), curto comprimento de onda (10^{-15} m), baixa frequência (10^2 Hz) e longo comprimento de onda (10^6 m). Pela relação de Einstein, equação (2.1), a transição de energia entre dois estados só pode

ocorrer se a diferença de energia ΔE entre eles for proporcional a frequência ν , do fóton emitido, na qual \hbar é a constante de Planck h , dividida por 2π ($\hbar = h/2\pi$).^[47]

$$\Delta E = \hbar\nu \quad (2.1)$$

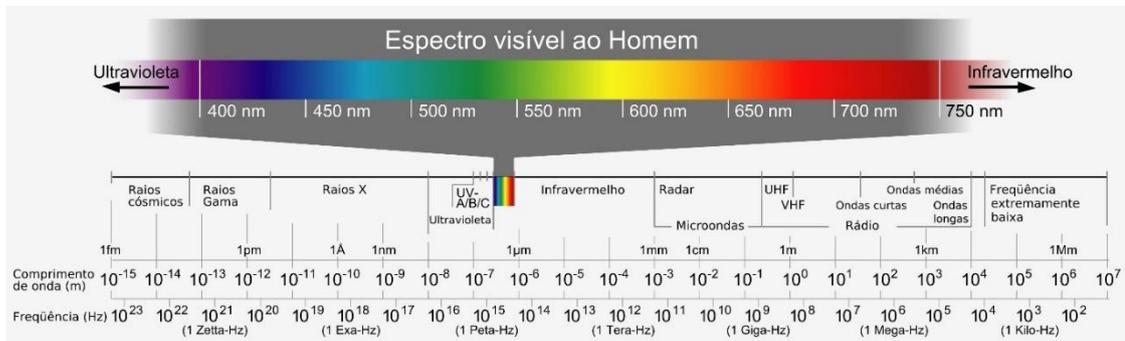


Figura 7: Espectro eletromagnético, com destaque na região do visível^[48].

O espectro eletromagnético (Figura 7) é consequência de transições radiativas, que ocorrem entre os níveis de energia característicos a cada elemento químico. Estes efeitos são caracterizados como absorção, emissão estimulada e emissão espontânea.

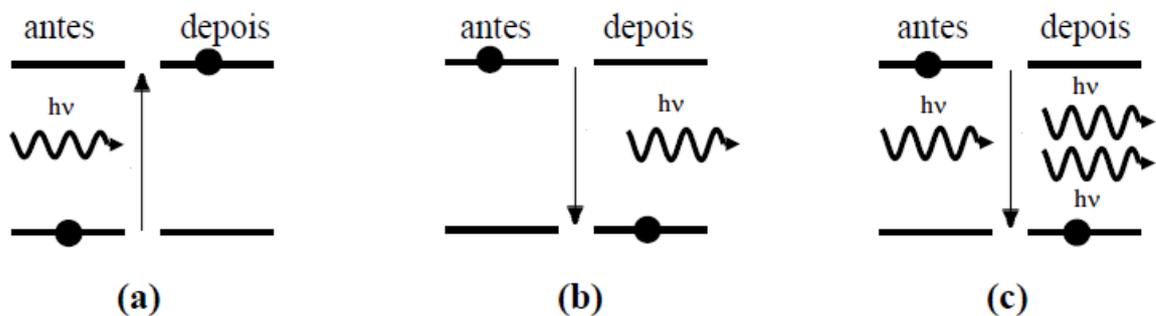


Figura 8: Ilustração esquemática dos três processos: (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.^[47]

Conforme a Figura 8, ao ser excitado, o nível de energia E_n absorve o fóton $\hbar\nu$, transitando para o nível de maior energia E_m , configurando o processo de absorção, (a). A emissão espontânea ocorre quando o fóton absorvido é emitido sem interação externa, (b), sendo sua frequência proporcional a diferença de energia conforme a equação (2.2).

$$E_n - E_m = \hbar\nu \quad (2.2)$$

A emissão estimulada ocorre quando o nível E_m , já populado pelo fóton, com energia $\hbar\nu$, é excitado, desencadeando a emissão estimulada de dois fótons (c).

Abaixo seguem-se três características fundamentais das transições radiativas [49]:

- i) A transição entre os níveis inicial e final só podem ocorrer caso a relação de Einstein for satisfeita, $E_n - E_m = \hbar\nu$;
- ii) A radiação absorvida e emitida são indistinguíveis diante de sua frequência, fase e plano de polarização;
- iii) A probabilidade da transição estimulada por unidade de tempo é proporcional a densidade de energia do campo externo ρ_ν , que é a energia por unidade de frequência do intervalo entre ν e $\nu + d\nu$ em seu volume.

Diante destas características, Einstein relacionou as probabilidades de transição a densidade de energia através dos coeficientes a serem determinados:

$$W_{nm}^A = B_{nm}\rho_\nu \quad \text{Absorção estimulada;} \quad (2.3)$$

$$W_{mn}^{SE} = B_{mn}\rho_\nu \quad \text{Emissão estimulada;} \quad (2.4)$$

$$W_{mn}^{SPE} = A_{mn} \quad \text{Emissão espontânea;} \quad (2.5)$$

Na qual W_{nm}^A , W_{mn}^{SE} e W_{mn}^{SPE} expressam, as probabilidades de transição para absorção, emissão estimulada e emissão espontânea por unidade de tempo, respectivamente. Na qual B_{nm} , B_{mn} e A_{mn} são os coeficientes de Einstein [50].

Com o propósito de obtermos as relações entre B_{nm} , B_{mn} e A_{mn} iremos considerar um conjunto de estados quânticos, de um determinado objeto (ou corpo), em equilíbrio com o campo eletromagnético gerado pelas suas próprias transições, que está relacionado a temperatura deste corpo. Na qual os estados quânticos envolvidos nas transições não são degenerados, sendo conservado o número de transições dos estados $m \rightarrow n$ e $n \rightarrow m$.

$$N_{m \rightarrow n} = N_{n \rightarrow m} \quad (2.6)$$

O número de transições, N , está relacionado a probabilidades de transição por unidade de tempo (W) e ao número de estados no nível n [51]. Dessa forma a equação (2.6) pode ser escrita como

$$W_{m \rightarrow n} n_m = W_{n \rightarrow m} n_n \quad (2.7)$$

Utilizando a distribuição de Boltzmann, para escrever o número de estados, n_m , do nível de energia, E_m , em função do número de estados, n_n , do nível de energia, E_n , e da temperatura T desse sistema, temos:

$$n_m = n_n e^{\left(\frac{E_m - E_n}{K_B T}\right)} \quad (2.8)$$

Na qual K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Sendo a probabilidade total das emissões do nível de energia E_m para o E_n , a soma das emissões espontâneas W_{mn}^{SPE} e das emissões estimuladas W_{mn}^{SE} .

$$W_{m \rightarrow n} = W_{mn}^{SPE} + W_{mn}^{SE} \quad (2.9)$$

Realizando as substituições das equações (2.3) e (2.5) na equação (2.9), obtemos,

$$W_{m \rightarrow n} = A_{mn} + B_{mn} \rho_\nu \quad (2.10)$$

Levando em consideração que a probabilidade de absorção, $W_{n \rightarrow m}$, é igual a probabilidade total de emissão, temos:

$$W_{n \rightarrow m} = W_{n \rightarrow m}^A = B_{nm} \rho_\nu \quad (2.11)$$

E inserindo as equações (2.10) e (2.11) na equação (2.7), e utilizando a equação (2.8) temos as seguintes relações,

$$(A_{mn} + B_{mn} \rho_\omega) n_m = B_{mn} \rho_\nu n_n \quad (2.12)$$

e

$$\rho_\nu = \frac{A_{mn}}{B_{mn} \frac{B_{nm}}{B_{mn}} \left(e^{\left(\frac{E_m - E_n}{K_B T}\right)} - 1 \right)} \quad (2.13)$$

Através da equação (2.13), que expressa a densidade de estados em função da temperatura e dos coeficientes de Einstein, é estabelecida a comparação entre esta relação e a equação de Planck para radiação de corpo negro, escrita como:

$$\rho_{\nu} = \frac{\omega^2}{\pi c^3} \frac{\hbar \omega}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (2.14)$$

Na qual, pela comparação das equações (2.13) e (2.14) temos as seguintes relações entre os coeficientes de Einstein:

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (2.15)$$

e

$$A_{mn} = \frac{\omega^3 \hbar}{\pi c^3} B_{mn} \quad (2.16)$$

Através da equação (2.15) temos que a probabilidade de emissão estimulada é igual a probabilidade de absorção estimulada, concluindo que materiais com característica de alta absorção, conseqüentemente apresenta alta emissão.

2.10 Regras de seleção por paridade da Mecânica Quântica

As transições entre os níveis de energia de um estado para outro não ocorrem sobre todas as possibilidades. Existem condições específicas que devem ser satisfeitas para que estas ocorram. No caso de transições estimuladas pela interação de dipolo elétrico, algumas regras devem ser respeitadas, estas são chamadas de regras de seleção. A regra de seleção por paridade da função de onda sobre o valor esperado do momento de dipolo, tem relação fundamental com a possibilidade de certas transições ocorrerem e outras não.

A partir dessa regra de seleção, pode-se determinar a transição eletrônica, definida como cálculo do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico, escrita como:

$$p_{fi} = \langle i | \hat{p} | f \rangle \quad (2.17)$$

Onde \hat{p} é o operador momento de dipolo elétrico, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são as representações quânticas dos estados inicial e final, respectivamente. Na qual para um átomo com apenas um elétron o momento de dipolo é escrito como o produto da carga, e , pela distância radial, r :

$$\bar{p} = -e \bar{r} \quad (2.18)$$

A transição entre os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ só irá ocorrer caso o elemento de matriz, p_{fi} , seja não nulo, $p_{fi} \neq 0$. Caso contrário, $p_{fi} = 0$, a transição é proibida por paridade ^[12]. Na qual, p_{fi} , é escrito como:

$$p_{fi} = -e \langle i | \bar{r} | f \rangle = -e \int \Psi_i^* r \Psi_f d\tau \quad (2.19)$$

O elemento de matriz p_{fi} está relacionado a integral sobre todo o espaço, na qual Ψ_i e Ψ_f , são as funções de onda do esta inicial e final, respectivamente. Nesse caso a paridade do operador de dipolo elétrico e a paridade da função de onda relacionada a transição, são fundamentais para que a equação (2.19) seja igual ou diferente de zero. ^[51, 17]

$$p_{fi} = -e \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} R_{n_i, l_i}^* r R_{n_f, l_f} r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_f, m_f}^* Y_{1, 0} Y_{l_i, m_i} \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.20)$$

Diante das propriedades dos harmônicos esféricos, temos as seguintes regras de seleção, na qual l_i e l_f são os números quânticos que representam o momento angular inicial e final da partícula, respectivamente, enquanto m_i e m_f representam a componente na direção z do momento angular total, J :

$$l_f = l_i \pm 1 \quad (2.21)$$

$$m_f = m_i \quad (2.22)$$

Ou seja,

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.23)$$

$$\Delta m = 0 \quad (2.24)$$

Esse resultado é consequência da paridade dos harmônicos esféricos. Esta foi uma ferramenta extremamente importante para a questão das transições observadas entre os níveis da camada $4f$ dos íons TR, que são proibidas pela regra de seleção da mecânica quântica (Regra de Laporte), devido a seus estados quânticos da interação spin orbita, possuem mesma paridade, anulando desta forma a integral do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico da equação (2.17).

Esse problema foi resolvido quando Judd e Ofelt desenvolveram, de forma independente, a técnica que mistura os estados do nível $4f$ por meio da interação com o termo ímpar do campo cristalino da rede ao qual o íon está imerso, fazendo com que a paridade das funções do elemento de matriz sejam opostas possibilitando a transição. Entretanto, foi Wigner quem mostrou que a regra de Laporte é consequência da regra de seleção de paridade. Esta regra é de extrema importância em transições eletrônicas entre níveis de energia, uma vez que ela é relaxada pela ação do potencial do campo cristalino. [52]

2.11 Teoria de JUDD – OFELT

A teoria de Judd-Ofelt, desde sua publicação, se tornou a ferramenta mais precisa com propósito de compreender e quantificar as características espectroscópicas de materiais luminescentes com base nas transições entre os níveis de energia, com relação aos íons TR.

A teoria é baseada em três modelos para os quais são feitas as seguintes aproximações:

- i) O íon é considerado imerso em um campo elétrico estático produzido pelos íons vizinhos, que é o campo cristalino.
- ii) A outra aproximação é baseada no modelo do íon livre e nesse caso a interação com a matriz hospedeira é tratada como uma perturbação. Desconsideram-se interações entre elétrons de configurações diferentes.
- iii) O íon é, portanto, tratado com um íon isolado colocado em um campo eletrostático de simetria e intensidade própria, isto é, os íons vizinhos consistem de cargas eletrostáticas fixas. Esse é o chamado modelo estático.

A partir de tais aproximações podemos concluir que os resultados obtidos são de caráter teórico, pois não levam em consideração efeitos dissipativos como a perda de energia por efeitos térmicos ou por vibração da rede na forma de fônons. Contudo, são de extrema importância, devido ao resultado do tempo de vida previsto por este modelo ser o valor máximo para o respectivo material dopado com TR. Desta forma é possível a comparação da medida experimental pela luminescência com a análise teórica, resultando na eficiência quântica do material [52].

2.11.1 Interações para o íon Terra Rara

O hamiltoniano, para o íon TR é composto por uma parte devido ao campo central, H_o , chamada de interação elétron núcleo, interação de repulsão entre os elétrons da eletrosfera, chamada de repulsão intereletrônica, H_{ee} , interação Spin Orbita, H_{LS} , e a interação com o campo cristalino, H_{cc} , que para nosso propósito em compreender as transições da subcamada $4f$, este é tratado como potencial perturbativo, conforme mostrado na Figura 9. Que representa a diferença entre os níveis de energia de cada interação, bem como a representação dos estados em função do momento angular, L , momento de spin, S , momento angular total, J , e a componente z do momento angular total, M .

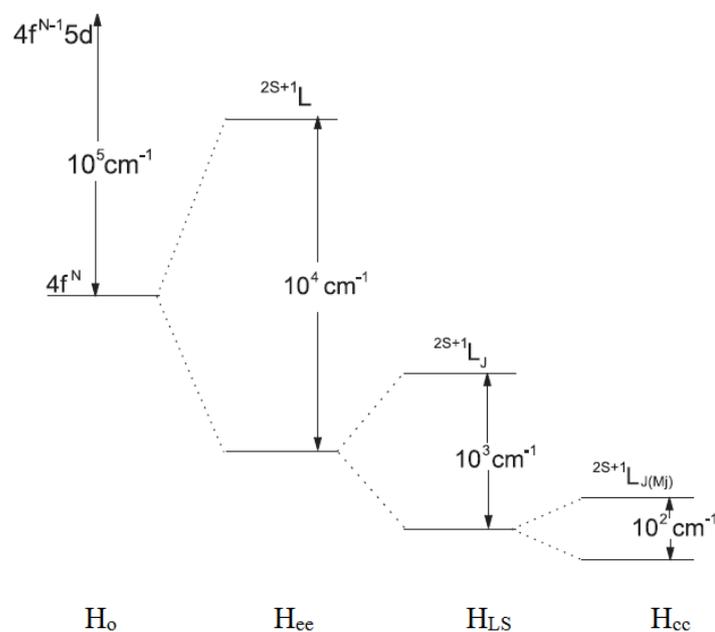


Figura 9: Representação esquemática e ordem de magnitude dos efeitos intra-atômicos e interações do campo cristalino sobre a configuração $4f^n$. [53]

A partir do conhecimento qualitativo sobre o efeito do hamiltoniano do íon livre através da configuração $4f^n$, podemos construir a álgebra necessária para manipular o operador campo cristalino. Contudo, é necessário conhecer seus auto estados. Assim, o primeiro passo, consiste em construir as autofunções a partir dos operadores de momento angular L^2 , S^2 , J^2 e J_z^2 . Na qual L é o momento angular orbital, S o momento angular total de spin, J o momento angular total, $J = L + S$, e J_z a componente z de J . Com $L = \sum \ell_i$ e $S = \sum s_i$, sendo ℓ e s o momento monoelétrico orbital e de spin respectivamente. O número quântico J ($M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$) precisa satisfazer a condição $|L - S| \leq J \leq L + S$. Para íons de terra rara, um esquema adequado para representar uma base de autofunções é o esquema de acoplamento L-S conhecido como $|(4f^n)\alpha SLJM_J\rangle$. Esta representação será útil para expressarmos os estados a serem expandidos através da teoria de perturbação da mecânica quântica [53]. Como dito anteriormente esses auto estados precisam ser misturados quanto a sua paridade de forma a relaxar a regra de Laporte.

2.11.2 Hamiltoniano do sistema

Algebricamente o hamiltoniano para íon Terra Rara é escrito como:

$$H = \left(\frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_0|} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} + \sum_i \xi_i \bar{L} \cdot \bar{S} + \sum_i \sum_j \frac{Ze^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_j|} \quad (2.25)$$

Na qual a primeira parte, entre parênteses, do hamiltoniano se deve a interação elétron núcleo. O segundo termo corresponde a interação eletrostática entre os elétrons da camada eletrônica, e o terceiro termo pertence à interação spin-órbita.

O último termo está associado a interação de campo cristalino, (H_{cc}), que é gerado pela matriz hospedeira, na qual \bar{R}_j é a distância média entre os íons fixos da matriz e o íon Terra Rara. [51]

2.11.3 Potencial do campo cristalino

Devido a simetria esférica com que é tratado o potencial do campo cristalino iremos expandi-lo em função dos polinômios de Legendre $P_k(\cos \theta_k)$. Dessa maneira, temos que:

$$\sum_i \sum_j \frac{Ze^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_j|} = \frac{Ze^2}{\bar{R}_j} \sum_{l=0}^l \left(\frac{r_i}{R_j}\right)^l P_l(\cos \theta_{ij}) \quad (2.26)$$

$$P_l(\cos \theta_{ij}) = \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_j, \varphi_j) Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.27)$$

Expressando o potencial campo cristalino em função dos harmônicos esféricos e isolando o termo da coordenada radial r_i^l temos ^[54]:

$$\frac{Ze^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_j|} = Ze^2 \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \frac{r_i^l}{R_j^{l+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^*(\theta_j, \varphi_j) \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.28)$$

$$= \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \left(\frac{Ze^2}{R_j^{l+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^*(\theta_j, \varphi_j) \right) r_i^l \left(\sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \right) \quad (2.29)$$

$$= \sum_{m,l} A_{lm} r_i^l C_m^{(l)} \quad (2.30)$$

Na qual $C_m^{(l)}$ é chamado de Operador de Racah $C^{(k)}$.

$$C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.31)$$

E A_{ml} é dado por:

$$A_{ml} = \frac{Ze^2}{R_j^{l+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^*(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.32)$$

O Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$V_{cc} = \sum_{m,l} A_{lm} D_m^{(l)} \quad (2.33)$$

Na qual

$$D_m^{(l)} = r_i^l C_m^{(l)}. \quad (2.34)$$

Esses operadores são chamados operadores multipolo elétrico [12]. Escrito como:

$$D_q^{(k)} = e \sqrt{\frac{4\pi}{(2k+1)}} r^k Y_{kq} \quad (2.35)$$

Para o operador dipolo elétrico tem-se $k = 1$ e para quadrupolo $k = 2$ e assim, sucessivamente [51, 55].

Na qual

$$Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta_i) e^{-im\varphi} \quad (2.36)$$

e

$$P_l^m(x = \cos \theta_i) = (1-x)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (2.37)$$

2.11.4 Momento de dipolo elétrico do i-ésimo elétron

O operador momento dipolo elétrico pode ser expresso em termos do operador que representa a posição radial e angular, da seguinte forma:

$$P = -eD_m^{(l)} = -e \sum_i \sum_m r_i C_m^{(l)}(\theta_i, \varphi_i), \quad (2.38)$$

Na qual r_i é a coordenada radial do i-ésimo elétron. $C_m^{(l)}$, é o m-ésimo componente do harmônico esférico de ordem l e θ_i, φ_i são as coordenadas do i-ésimo elétron [13]. Como já discutido na seção 2.11.2 para o hamiltoniano do íon livre, a interação do campo cristalino é menor que as demais interações sendo possível tomá-lo como um potencial perturbativo, ($H_o > H_{ee} > H_{LS} > H_{cc}$). O operador dipolo elétrico é um operador ímpar, portanto, só conecta estados com paridades diferentes. A Tabela 3 resume as regras de seleção para transições medidas por dipolo elétrico.

Tabela 3: Transições permitidas e proibidas pelo operador dipolo elétrico. Regras de seleção para transições medidas por dipolo elétrico.

Transições permitidas	Transições proibidas
$s \rightarrow p$	$s \rightarrow s$
$p \rightarrow d$	$p \rightarrow p$
$d \rightarrow f$	$d \rightarrow d$
$f \rightarrow g$	$f \rightarrow f$
$s \rightarrow f$	$g \rightarrow g$
$p \rightarrow g$	

Devido a interação das cargas elétricas dos íons lantanídeos com o campo cristalino gerado pela matriz hospedeira, dipolos elétricos são gerados. Logo, pelas regras de seleção, as transições $f-f$ são proibidas, permitindo apenas as transições por troca de paridade. Lembrando que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Portanto as transições $f-f$ são de mesma paridade para os estados da interação spin orbita, conforme tratado no modelo de Judd Ofelt.

Esses efeitos e a forma como o hamiltoniano do campo cristalino mistura a paridade da interação spin orbita para descrever essas transições serão analisados na próxima seção, onde iremos analisar a teoria de Judd – Ofelt, a partir de seus artigos ^[12, 13].

2.11.5 Estrutura algébrica do modelo de Judd – Ofelt

Reescrevendo o potencial do campo cristalino a partir do operador $D_p^{(t)}$, Eq. (2.33), temos:

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \quad (2.39)$$

A parte relacionada ao campo cristalino local está vinculada ao termo A_{tp} , a qual é função da posição dos íons da rede em relação ao TR. Devido a paridade ímpar do operador V_{cc} estar relacionada diretamente a mistura dos estados da interação spin orbita, este operador é separado em termos de paridade par e ímpar:

$$H = H_o + V_{cc}^{par} + V_{cc}^{impar} \quad (2.40)$$

Na qual H_o é o operador de paridade par (eletrostática, spin-órbita) e V_{cc}^{impar} o potencial do campo cristalino de ordem t, ímpar. Este tem a funcionalidade de misturar os estados do nível fundamental através da série perturbativa. A parte par, V_{cc}^{par} não mistura os estados de paridade oposta, como V_{cc}^{impar} o faz, de forma que a parte ímpar do potencial do campo cristalino é a parte a ser manipulada, escrita como:

$$H|\phi_a\rangle = (H' + V_{cc}^{impar})|\phi_a\rangle = E_a^*|\phi_a\rangle \quad (2.41)$$

Na qual

$$|\phi_a\rangle = \sum A_a |f^x \alpha SLJ\rangle, \quad (2.42)$$

a soma se estende ao longo de todos os números quânticos e o número “A” é real, pois o operador do potencial de campo cristalino é hermitiano, um observável.

Segundo Condon e Shortley ^[56], define-se que a linha de força como:

$$S(a, b) = \sum_{\alpha\beta} |\langle\alpha|\hat{V}|\beta\rangle|^2 \quad (2.43)$$

Na qual \hat{V} é o operador momento dipolo elétrico (P) ou magnético (M), e α e β são as componentes dos estados a e b, respectivamente. A equação (2.43) também pode ser compreendida como a probabilidade do estado inicial $|\alpha\rangle$, sobre a ação do operador \hat{V} , ser encontrado no nível de energia do estado $|\beta\rangle$. Os operadores momento dipolo magnético e elétrico são dados por:

$$\bar{M} = -\frac{e}{2\mu c} \sum_i (\bar{L}_i + 2\bar{S}_i) \quad (2.44)$$

$$\bar{P} = -e \sum_i \bar{r}_i \quad (2.45)$$

Respectivamente, onde e e μ são a carga e massa do elétron, respectivamente e c a velocidade da luz.

Utilizando a formulação de Racah do tensor irredutível nos operadores das equações (2.45) e (2.44) podemos escrever componente tensorial do vetor \hat{v} , no plano complexo, como:

$$\hat{V}_1^{(1)} = \frac{-iv_x + v_y}{\sqrt{2}} \quad (2.46)$$

$$\hat{V}_0^{(1)} = iv_z \quad (2.47)$$

$$\hat{V}_{-1}^{(1)} = \frac{iv_x + v_y}{\sqrt{2}} \quad (2.48)$$

Esse resultado vem da condição se $l = 1$ $m = -1, 0, 1$ pois $-l \leq m \leq l$, que será usada no momento de dipolo elétrico, quando calcularmos seu valor esperado (média) entre os estados fundamental e excitado. Esta forma de representar o operador é baseada na estrutura do operador tensorial, como por exemplo, $Y_{lm}(\hat{n})$, onde a orientação de \hat{n} é caracterizada por θ e φ , é somente um operador quando expresso em função das coordenadas radiais, no entanto quando substituímos \hat{n} por um vetor V qualquer. O resultado é que temos um tensor esférico de ordem k em lugar de l , ou seja, $T_q^{(k)} = Y_{l=k}^{m=q}(V)$ [57].

Nesta notação, suprimiu-se as constantes $-\frac{e}{2\mu c}$ e $-e$. E rescrevendo o cálculo da equação (2.45) e (2.44) temos:

$$\bar{M} = \sum_i (L_i^{(1)} + 2S_i^{(1)}) \quad (2.49)$$

$$\bar{P} = \sum_i r C_i^{(1)} \quad (2.50)$$

Na qual $C_i^{(1)}$ é um operador tensorial normalizado do polinômio de Legendre e o subscrito i indica que este é um operador de uma partícula. De forma que a linha de força linha, equação (2.43) é escrita como:

$$S(a, b) = \sum_{\alpha, \beta} \left(\left| \langle \alpha | \hat{v}_1^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 + \left| \langle \alpha | \hat{v}_0^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 + \left| \langle \alpha | \hat{v}_{-1}^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 \right) \quad (2.51)$$

Na qual a equação acima determina a probabilidade de transição do estado $|\alpha\rangle$ para o estado $|\beta\rangle$, que é chamada em espectroscopia como linha de força do oscilador, onde o elemento de matriz $\langle\alpha|\hat{v}_i|\beta\rangle$ é definido como a amplitude da transição [58].

Uma vez que a radiação do íon dentro do cristal é polarizada, separa-se a linha de força em dois termos como indicado nos parênteses, denotando o primeiro termo por S_σ e o segundo por S_π , correspondendo à polarização σ e π para a transição dipolo elétrico, respectivamente.

$$S(a, b) = S_\sigma(a, b) + S_\pi(a, b) \quad (2.52)$$

Como as polarizações σ e π são intercargas, a equação (2.52) não depende do dipolo magnético.

Visto que a polarização está relacionada com a alta simetria cristalina, o que não acontece com os sólidos amorfos, por não terem simetria de longo alcance e sim uma simetria local, logo sua linha de força, S , para matriz amorfa, se resume a um único termo.

Os cálculos serão feitos para o i -ésimo componente do operador dipolo e o resultado será substituído na equação (2.52), dependendo de qual tipo de transição estará sendo considerada. Na qual a probabilidade de transição está relacionada com a linha de força através dos coeficientes de Einstein A e B [56], como:

* Emissão espontânea

$$A_{\sigma(\pi)}(\alpha, \beta) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h} S_{\sigma(\pi)}(a, b) \quad (2.53)$$

* Absorção

$$B_{\sigma(\pi)}(\alpha, \beta) = \frac{8\pi^3}{3h^2c} S_{\sigma(\pi)}(a, b) \quad (2.54)$$

Na qual ν é a frequência em cm^{-1} entre os dois níveis considerados.

2.11.6 Transição dipolo elétrico

O operador dipolo elétrico do elemento de matriz da equação (2.43) conecta apenas estados de paridade oposta, em virtude desta propriedade e da teoria de perturbação aplicada ao potencial do campo cristalino, a qual promove a mistura dos estados da configuração $4f^N$,

equação (2.40), através do estado excitado $|\beta\rangle$, de configuração oposta ($4f^{N-1} 5d$) e de energia E_β , escrito como:

$$|\beta\rangle = \sum A_\beta |f^N \alpha SLJ J_z\rangle \quad (2.55)$$

Na qual o somatório se estende ao longo dos números quânticos, $\alpha SLJ J_z$

Considerando a transição entre dois níveis de configuração $4f^N$ de energia E_a e E_b , com auto estados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ expandidos, a partir da equação (2.42), o estado de paridade misturada $|\chi_a\rangle$ é escrito, em função do termo ímpar do potencial do campo cristalino, como:

$$|\chi_a\rangle = |\phi_a\rangle + \sum \frac{\langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_a \rangle}{E_a - E_\beta} |\beta\rangle \quad (2.56)$$

Mesmo para $|\chi_b\rangle$

$$|\chi_b\rangle = |\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta} |\beta\rangle \quad (2.57)$$

Lembrando que $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ são construídos com a mesma paridade, e devido a isto esses estados são expandidos através do potencial do campo cristalino, que conecta estados de paridade oposta, de forma a não zerar o elemento de matriz do dipolo elétrico, equação (2.58). O elemento de matriz entre dois estados de paridade misturada $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$ do operador de momento dipolo $\bar{P}^{(1)}$ é escrito como:

$$\langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle = \left(\langle \phi_a | + \sum \frac{\langle \phi_a | V_{cc}^{impar} | \beta \rangle}{E_a - E_\beta} \langle \beta | \right) \bar{P}^{(1)} \left(|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta} |\beta\rangle \right) \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle &= \langle \phi_a | \bar{P}^{(1)} | \phi_b \rangle + \sum \frac{\langle \phi_a | V_{cc}^{impar} | \beta \rangle}{E_a - E_\beta} \langle \beta | \bar{P}^{(1)} | \phi_b \rangle + \sum \frac{\langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta} \langle \phi_a | \bar{P}^{(1)} | \beta \rangle \\ &+ \sum \sum \frac{\langle \phi_a | V_{cc}^{impar} | \beta \rangle \langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_b \rangle}{E_a - E_\beta E_b - E_\beta} \langle \beta | \bar{P}^{(1)} | \beta \rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

Os elementos de matriz $\langle \phi_a | \bar{P}^{(1)} | \phi_b \rangle$ e $\langle \beta | \bar{P}^{(1)} | \beta \rangle$ são nulos, devido aos estados da transição terem a mesma paridade.

$$\langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle = \sum \frac{\langle \phi_a | V_{cc}^{impar} | \beta \rangle}{E_a - E_\beta} \langle \beta | \bar{P}^{(1)} | \phi_b \rangle + \sum \frac{\langle \beta | V_{cc}^{impar} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta} \langle \phi_a | \bar{P}^{(1)} | \beta \rangle \quad (2.60)$$

Na qual $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ tem mesma paridade (estados $4f^N$), enquanto $|\beta\rangle$ tem paridade oposta (estados $4f^{N-1}5d$) sendo misturados por V_{cc}^{impar} [52].

2.11.7 Aproximações do modelo

Reescrevendo o elemento de matriz do momento de dipolo e substituindo o potencial, conforme a equação (2.60), e escrevendo os estados a partir da representação de seus operadores, temos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle &= \sum a_M a'_{M'} A_{tp} \frac{\langle l^N \psi JM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' | D_q^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi' J') - E(n'l', \psi'' J'')} \\ &+ \sum a_M a'_{M'} A_{tp} \frac{\langle l^N \psi JM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' | D_q^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi J) - E(n'l', \psi'' J'')} \end{aligned} \quad (2.61)$$

A soma se estende sobre M, M', t, p e outros números quânticos necessários para determinar a configuração do estado excitado, como n' de $l^{N-1}(n'l')$. [12]

A relação comum aos termos da soma

$$|l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' |, \quad (2.62)$$

na equação (2.61) está vinculada ao operador de completeza, ou relação de fechamento, gerando o produto dos operadores $D_p^{(1)}$ e $D_q^{(t)}$ em um único operador, $T_{p+q}^{(\lambda)}$, equação (2.64), que atua entre os estados da configuração l^N . Que foram expandidos a partir dos estados de acoplamento spin orbita de Russel Saunder

$$\langle l^N \gamma SLJM | \quad (2.63)$$

A partir da soma sobre J'' e M'' , a equação (2.61) é reescrita como:

$$\sum_{J''M''} \langle l^N \gamma SLJM | D_p^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \gamma'' SL' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \gamma'' SL' J'' M'' | D_q^{(t)} | l^N \gamma' SL' J' M' \rangle =$$

$$\sum_{\lambda} (-1)^{p+q+L+L'} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ L & L' & L \end{Bmatrix} \langle l^N \gamma SLJM | T_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \gamma' SL' J' M' \rangle \quad (2.64)$$

Na qual

$$\langle L | T^{(\lambda)} | L' \rangle = \sum_{L''} \langle L | D^{(1)} | L'' \rangle \langle L'' | D^{(t)} | L' \rangle \quad (2.65)$$

A equação (2.65) é equivalente à regra de soma de Biedenharm-Elliott ^[59] que foi utilizada por B. R. Judd para representar as transições através dos operadores de dipolo elétrico e potencial do campo cristalino. A equação (2.64) e (2.65) pode ser avaliadas, com mais detalhes a partir do apêndice B que trata dos símbolos de Wigner – Eckart e os coeficientes de Clebsch – Gordon. O análogo da equação (2.64) é

$$\sum_{J''M''\psi''} \langle l^N \gamma SLJM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \gamma'' SL' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \gamma'' SL' J'' M'' | D_q^{(t)} | l^N \gamma' SL' J' M' \rangle =$$

$$\sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle$$

$$\times \langle l^N | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \rangle \langle l^{N-1}(n'l') | D_p^{(t)} | l^N \rangle \quad (2.66)$$

Na qual os dois últimos termos são escritos como:

$$\langle l^N | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \rangle = \langle l^N | r C_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \rangle = \langle nl | r^{(1)} | n'l' \rangle \langle l | C^{(1)} | l' \rangle$$

e

$$\langle l^{N-1}(n'l') | D_p^{(t)} | l^N \rangle = \langle l^N | r C_q^{(t)} | l^{N-1}(n'l') \rangle = \langle nl | r^{(t)} | n'l' \rangle \langle l | C^{(t)} | l' \rangle \quad (2.67)$$

Na qual $U^{(\lambda)}$ é a soma sobre todos os tensores de elétrons, de um único elétron $u^{(\lambda)}$, em que

$$\langle l|u^{(\lambda)}|l' \rangle = 1 \quad (2.68)$$

Na qual

$$\langle nl|r^k|n'l' \rangle = \int_0^\infty \sum \mathcal{R}(nl)r^k \mathcal{R}(n'l') dr \quad (2.69)$$

Onde $\mathcal{R}(nl)$ é a parte radial da autofunção de um único elétron.

A equação (2.66) pode ser utilizada para simplificar o primeiro produto do lado direito da equação (2.61). Outra simplificação pode ser feita devido a permutação par que é invariante aos símbolos de Wigner,

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -(p+q) & q \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

as duas partes da equação (2.61) se cancelam, se $1 + \lambda + t$ for ímpar e serão iguais de for par.

Pelas propriedades dos símbolos dos símbolos 3-j podemos obter as regras de seleção para λ . Para uma transição da subcamada f ^[41] o momento angular l assume o valor 3, ou seja

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ 3 & f & 3 \end{pmatrix}$$

$$|3 - 3| \leq \lambda \leq |3 + 3| \rightarrow 0 \leq \lambda \leq 6 \quad (2.71)$$

A condição, sobre a simetria dos símbolos de Wigner, é satisfeita se λ for par, logo $\lambda = 2, 4$ e 6 , uma vez que t está associado aos termos ímpares do potencial do campo cristalino, visto que a teoria de Judd-Ofelt afirma que este potencial mistura a configuração $4f^N$ (não mais pura) que passa a ter contribuições das configurações excitadas com paridade oposta, e portanto a transição por dipolo elétrico passa a ser permitida por paridade.

Outra aproximação a ser feita consiste em utilizarmos o denominador comum a expressão (2.61).

$$E(\psi'J') - E(n'l', \psi''J'') \quad (2.72)$$

e

$$E(\psi J) - E(n'l', \psi''J'') \quad (2.73)$$

Que são supostamente independentes de ψ'' e J'' , sejam iguais, ou seja:

$$E(\psi'J') - E(n'l', \psi''J'') = E(\psi J) - E(n'l', \psi''J'') = \Delta E(n', l') \quad (2.74)$$

Que significa dizer que a diferença de energia entre os níveis da configuração $4f^{N-1}(n', l')$ são bem menores do que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um estado $4f^{N-1}(n', l')$. O equivalente a supor que a diferença de energia de um estado interconfiguracional $4f^N$ para outro $4f^{N-1}(n', l')$ é bem maior que a diferença de energia intraconfiguracionais dos níveis $4f^N$ e $4f^{N-1}(n', l')$, como indicado na Figura 10.

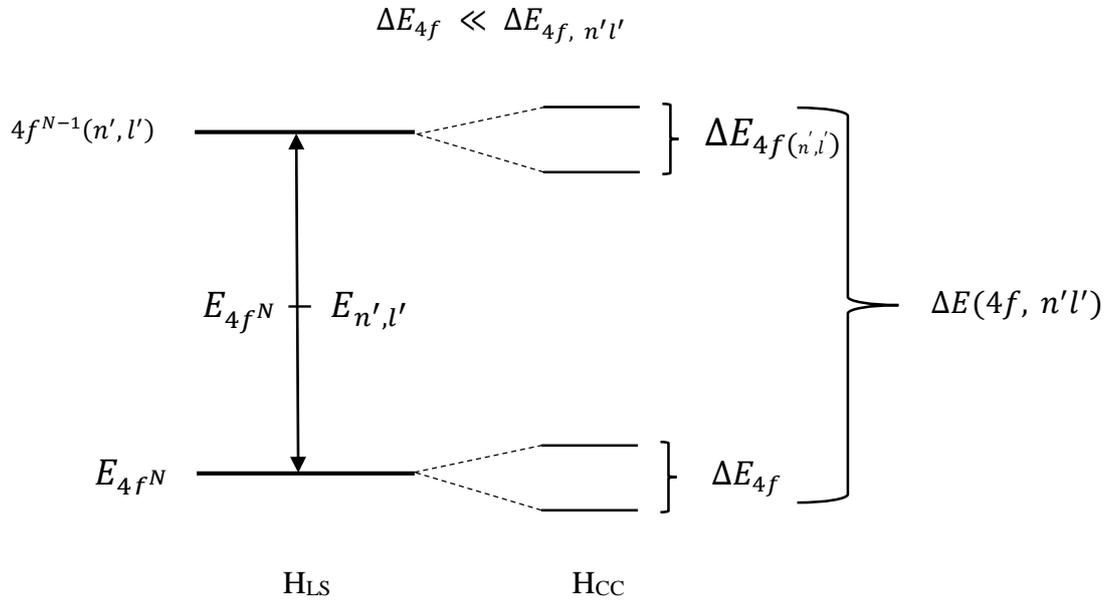


Figura 10: Representação da interação do campo ligante ou campo cristalino. ^[60]

A equação (2.61) pode, agora, ser escrita de acordo com:

$$\sum a_M a'_{M'} A_{tp} \frac{\langle l^N \psi J M | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'' | D_q^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi'J') - E(n'l', \psi''J'')} =$$

$$\sum_{\lambda} \frac{A_{tp} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) (-1)^{1+\lambda+t}}{\Delta E(n', l')} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle l^N \psi J M | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle$$

$$\times \langle nl | r^{(1)} | n'l' \rangle \langle l | C^{(1)} | l' \rangle \langle nl | r^{(t)} | n'l' \rangle \langle l | C^{(t)} | l' \rangle \quad (2.75)$$

Então o momento pode ser calculado por:

$$\langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle = 2 \sum_{\lambda n' l'} \frac{A_{tp} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1)}{\Delta E(n', l')} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \times$$

$$\langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle \langle nl | r^{(1)} | n' l' \rangle \langle l | C^{(1)} | l' \rangle \langle nl | r^{(t)} | n' l' \rangle \langle l | C^{(t)} | l' \rangle \quad (2.76)$$

Separando os termos em $n'l'$ da equação (2.76), obtém-se:

$$\langle \chi_a | \bar{P}^{(1)} | \chi_b \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle \times$$

$$\left[2 \sum_{n' l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \frac{\langle nl | r^{(1)} | n' l' \rangle \langle l | C^{(1)} | l' \rangle \langle nl | r^{(t)} | n' l' \rangle \langle l | C^{(t)} | l' \rangle}{\Delta E(n', l')} \right] \quad (2.77)$$

Na qual

$$\langle l | C^{(1)} | l' \rangle = \sum (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

$$\langle l' | C^{(t)} | l \rangle = \sum (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

Reescrevendo a equação (2.77), tem-se:

$$\langle \chi_a | P^{(1)} | \chi_b \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle \Xi(t, \lambda) \quad (2.80)$$

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n' l'} (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \frac{\langle nl | r | n' l' \rangle \langle n' l' | r^l | nl \rangle}{\Delta E(n' l')} \quad (2.81)$$

O somatório da equação (2.81) se estende sobre todos os valores de n' e l' da configuração $l^{N-1}(n', l')$ excitada. Na equação (2.80), o operador U conecta os estados l^N , fundamental e excitado.

2.11.8 Parâmetros de Judd Ofelt

Substituindo a equação (2.80) na equação para força do oscilador (2.82) escrita a partir das expressões (2.43) e (2.54), obtemos a relação da força do oscilador para as transições por meio da interação de dipolo elétrico,

$$f_{cal}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \frac{\chi}{(2J+1)} \sum_q \left| \langle i | D_q^{(1)} | f \rangle \right|^2 \quad (2.82)$$

na qual a soma se estende sobre todos os componentes i e f do estado fundamental e excitado. Onde χ é a correção do campo de Lorentz para o índice de refração do meio.

Broer *et al* ^[10] utilizando a equação (2.80) tomando os estados $\langle l^N \psi J M |$ e $| l^N \psi' J' M' \rangle$ para os componentes dos níveis fundamental e excitado, respectivamente, com a soma sobre M e M' , reescreveu a expressão através dos elementos de matriz reduzidos de Wigner Eckart (Apêndice B) eliminando os números quânticos e sufixos que dependem de uma direção preferencial,

$$\langle \alpha; J M | T_q^{(\lambda)} | \alpha'; J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle \alpha; J || T^{(k)} || \alpha'; J' \rangle \quad (2.83)$$

na qual Q ($0, \pm 1$) está relacionado a polarização do campo elétrico em relação a direção de propagação.

Utilizando a aproximação de que todos os níveis da interação de campo cristalino são ocupados, utilizamos as aproximações (2.84) e (2.85), ^[52] o produto dos símbolos de Wigner resultam dos termos quadráticos, que será tomado da equação (2.80) na equação (2.82).

$$\begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda' & J' \\ -M & Q' & M' \end{pmatrix} = \frac{1}{2\lambda+1} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{QQ'} \quad (2.84)$$

e

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t' \\ q & -(p+q) & p' \end{pmatrix} = \frac{1}{2t+1} \delta_{tt'} \delta_{pp'} \quad (2.85)$$

Os termos em δ vem da relação entre os símbolos de Wigner e os “brackets” dos coeficientes de Clebsch Gordon contidos na equação (2.86), obtendo.

$$f_{cal}(i, f) = \frac{8\pi^2 m v}{3h} \frac{\chi}{(2J+1)} \sum_{\lambda t p} (2\lambda+1) \frac{|A_{tp}|^2}{2t+1} |\langle l^N S L J \| U^{(\lambda)} \| l^N S' L' J' \rangle|^2 \Xi^2(t, \lambda) \quad (2.86)$$

Com

$$\Xi(t, \lambda) = \frac{2}{\Delta E(n'l')} \sum_{n'l'} (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle n'l'|r^l|nl \rangle \quad (2.87)$$

Reescrevendo, temos

$$f_{cal}(i, f) = \frac{8\pi^2 m v}{3h} \frac{\chi}{(2J+1)} \sum_{\lambda} \left[\sum_{t p} (2\lambda+1) \frac{|A_{tp}|^2}{2t+1} \Xi^2(t, \lambda) \right] |\langle l^N S L J \| U^{(\lambda)} \| l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.88)$$

Reescrevendo o termo entre colchetes temos ^[51, 17].

$$f_{cal}(i, f) = \frac{8\pi^2 m v}{3h} \frac{\chi}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N S L J \| U^{(\lambda)} \| l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.89)$$

Na qual Ω_{λ} 's são chamados de parâmetros de Judd Ofelt, e são obtidos a partir dos dados do índice de refração, coeficiente absorção e número de íon por centímetro cúbico da amostra. Estes dados serão tratados no procedimento para o cálculo do tempo de vida radioativo utilizando a teoria de Judd Ofelt. Na qual $U^{(\lambda)}$, é o operador tensorial unitário, com valor tabelado por W. T. Carnall ^[14], invariável para o hospedeiro, ou seja, a matriz vítrea ou cristalina, onde o íon está inserido.

Conforme as transições para a camada f se anulam para $\lambda \geq 6$, os parâmetros de Judd Ofelt, Ω_{λ} se definem a Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 .

Por meio de dados experimentais das amostras podemos calcular a força de oscilador experimental, f_{exp} , dada como ^[61,62]

$$f_{exp}(J, J') = \frac{m c^2}{\pi \lambda^2 e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{m c^2}{\pi \lambda^2 e^2 l N} \Gamma, \quad (2.90)$$

na equação (2.90) N é a concentração de íons/cm³, l a espessura da amostra, c a velocidade da luz (2,9979 x 10¹⁰ cm/s), e a carga do elétron (4,8 x 10⁻¹⁰ stc, stc² = g cm³/s²), m a massa do elétron em repouso (9,106 x 10⁻²⁸ g), λ o comprimento de onda da transição e Γ é a integral da curva do coeficiente de absorção óptico em cm⁻¹ em função do comprimento de onda em

nanômetros (nm). Lembrando que, obtemos o coeficiente de absorção, $\alpha(\lambda)$, a partir do espectro de transmitância, na qual utilizamos a Lei de Lambert Beer e a espessura da amostra, l , para determinar $\alpha(\lambda)$, normalizado pela espessura. Logo, iremos omitir l nas equações abaixo, por ter sido absorvido por Γ .

A força de oscilador de dipolo elétrico calculada, f_{cal}^{DE} , é determinada a partir da seguinte equação:

$$f_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v}{(2J+1)} \chi_{abs}^{DE} S_{DE}(J, J') \quad (2.91)$$

Na qual $S_{DE}(J, J')$ é chamada de linha de força do oscilador, para o dipolo elétrico.

$$S_{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.92)$$

Fazendo a força do oscilador experimental igual a calculada e usando $v = c/\lambda$ temos:

$$\frac{8\pi^2 m}{3h\lambda} \frac{c}{(2J+1)} \chi_{abs}^{DE} S_{DE}(J, J') = \frac{mc^2}{N\pi\lambda^2 e^2} \Gamma \quad (2.93)$$

$$S_{DE}(J, J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3} \frac{1}{\chi_{abs}^{DE} \lambda} \frac{1}{Ne^2} \Gamma \quad (2.94)$$

Na qual $\chi_{abs}^{DE} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}$ é a correção do campo de Lorentz para o índice de refração do meio, para o dipolo elétrico.

Por ser obtida a partir de dados experimentais, a equação (2.94) é chamada de força do oscilador experimental.

$$S_{DE}^{exp}(J, J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N \lambda} n \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \Gamma \quad (2.95)$$

Sendo a linha de força calculada, escrita como:

$$S_{DE}^{cal}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.96)$$

Com o objetivo de verificar o desvio padrão da linha de força experimental e calculada, é utilizada a seguinte expressão.

$$\delta_{rms} = \sqrt{\sum_J \frac{(S_{DE}^{exp}(J,J') - S_{DE}^{cal}(J,J'))^2}{N_0 - 3}} \quad (2.97)$$

Na qual N_0 é o número de transições, referentes aos picos do coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ [63].

Na qual as regras de seleção para o dipolo elétrico se seguem como:

- $\lambda = 2, 4$ e 6 . Pela equação (2.72)
- $t = 1, 3, 5, 7$. Pela equação (2.71)
- $\Delta S = 0$ Pela equação (2.69,70)
- $\Delta L \leq 6$ Pelas identidades de Wigner Eq. 2.86
- $\Delta J \leq 6$

2.11.9 Transição dipolo magnético

As transições por dipolo magnético se incluem em um grande número de transições ópticas na região do infra vermelho [64]. Assim como o dipolo elétrico, o dipolo magnético desempenha um papel importante nas transições em íons Terra Rara, na qual sua linha de força é escrita como sendo o quadrado do elemento de matriz do operador de dipolo magnético que conecta os estados fundamental e excitado. Escrita como:

$$S_{DM}^{cal}(J,J') = |\langle f^x \alpha SLJ J_z | \bar{M} | f^x \alpha' S' L' J' J'_z \rangle|^2 \quad (2.98)$$

Na qual de (2.44)

$$\bar{M} = -\frac{e}{2\mu c} \sum_i (\bar{L}_i + 2\bar{S}_i)$$

Logo

$$S_{DM}^{cal}(J,J') = \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 |\langle f^x \alpha SLJ J_z | L + 2\bar{S} | f^x \alpha' S' L' J' J'_z \rangle|^2 \quad (2.99)$$

As transições por dipolo magnético não ocorrem entre todos os níveis, o que é consequência da regra de seleção para o dipolo magnético, que foram determinadas por G.H. Shortley [65] através do acoplamento intermediário dos elementos de matriz da interação spin orbita, e que são as seguintes:

$$\Delta S = 0 \quad (2.100)$$

$$\Delta L = 0 \quad (2.101)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (2.102)$$

A transição para o dipolo magnético só irá ocorrer se as três condições forem satisfeitas simultaneamente.

2.11.10 Taxas de transição eletrônica

Conforme discutido, nos tópicos precedentes, a teoria de Judd Ofelt trata das transições eletrônicas, dipolar e magnética congêneras as regras de seleção, excluindo outras transições, como por exemplo, a transição vibracional (fônons). De forma que a probabilidade de transição eletrônica, por emissão, ocorre pela transição do estado excitado para o estado de menor energia (fundamental).

A probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo ou taxa de transição, $A(J', J)$, do estado excitado $|f^N \psi' J'\rangle$ para o estado de menor energia $|f^N \psi J\rangle$, pode ser calculada levando-se em consideração a interação via dipolo elétrico e dipolo magnético dada por ^[42]:

$$A(J', J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{1}{(2J' + 1)} [\chi_{DE}^{emi} S_{DE}^{cal}(J, J') + \chi_{DM}^{emi} S_{DM}^{cal}(J, J')] \quad (2.103)$$

Para as transições onde a regra de seleção não permite a transição por dipolo magnético temos:

$$A(J', J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{v^3}{(2J+1)} \chi_{DE}^{emi} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.104)$$

Na qual

$$\chi_{DE}^{emi} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (2.105)$$

$$S_{DE}^{cal}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.106)$$

$$\chi_{DM}^{emi} = n^3 \quad (2.107)$$

$$S_{DM}^{cal}(J, J') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \alpha SLJJ_z | (L + 2S) | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \right|^2 \quad (2.108)$$

Sendo n o índice de refração da rede hospedeira e χ_{DE}^{emi} a correção do campo local.

2.11.11 Tempo de vida e taxa de ramificação

O tempo de vida radiativo está relacionado ao tempo de decaimento do elétron, do estado excitado para o estado de menor energia. Como exemplo, mostra-se o diagrama de energia do íon Er^{3+} , Figura 11, que ilustra, pela seta entre os estados ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$, o decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ [66].

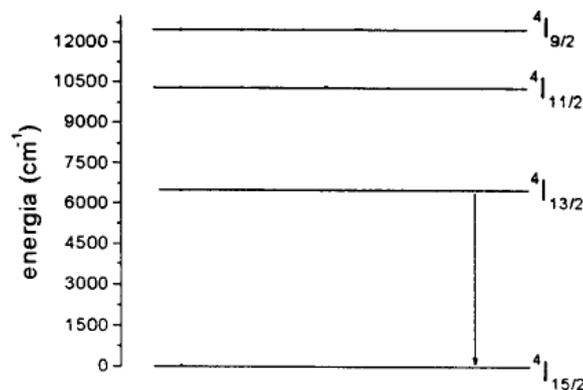


Figura 11: Representação das transições dos estados excitados ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{9/2}$ para o íon Er^{3+} . [41]

Através do cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt e por sua vez as taxas de transição podemos calcular o tempo de vida radiativo por meio da seguinte relação:

$$\tau(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J', J)} \quad (2.109)$$

Por exemplo, o tempo de vida do estado ${}^4I_{13/2}$ íon de Er^{3+} pode ser calculado como:

$$\tau({}^4I_{13/2}) = \frac{1}{A({}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2})} \quad (2.110)$$

E a razão de ramificação, $\beta_{JJ'}$, no qual reflete a probabilidade de um nível emissor decair para outro nível com energia mais baixa, é expressa em %, onde a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a 1. Para um decaimento entre os níveis J' e J tem-se:

$$\beta(J', J) = \frac{A(J', J)}{\sum_{J'} A(J', J)} = A(J', J)\tau(J) \quad (2.111)$$

2.11.12 Sensibilidade dos parâmetros de Judd-Ofelt ao meio

Como descrito acima, os parâmetros Judd-Ofelt fornece informações sobre a estrutura do complexo contendo TR. Uma vez que a tentativa de fazer referência a uma grande quantidade de livros e artigos publicados no passado, pode-se ver várias interpretações para a variação dos parâmetros de Judd-Ofelt em diferentes redes cristalinas e matrizes Vítreas. Nos parágrafos seguintes, tais interpretações serão resumidas.

(i) Ω_2

Muitos estudos podem ser vistos na interpretação de Ω_2 , como segue:

- Sensível a ambas covalência e simetria do complexo a qual o TR está imerso. [67]
- Fortemente aumentada pela ligação covalente. [68]
- Relaciona-se com as mudanças estruturais da região onde o íon se encontra. Ω_2 é aumentada drasticamente pela diminuição do campo ligante do TR. [69]
- Ω_2 em vidros óxidos é maior do que em vidros fluoretos, que é atribuída ao maior gradiente do campo elétrico por íons de óxidos bivalentes do que pelo fluoreto monovalente. [70]
- Depende fortemente do raio iônico do modificador (vidros), o qual, por sua vez, influencia a polarizabilidade do oxigênio através dos íons TR. [71]
- Aumenta com o aumento da valência do cátion formador da rede, no caso de vidros. [72]

Como um todo, pode ser entendido que Ω_2 aumenta à medida que a covalência entre um íon TR e campo ligante aumenta, que simetria do campo ligante diminui e com o aumento do gradiente do campo elétrico entre um íon TR e o ligante.

(ii) Ω_4

Ω_4 parece não ter sido estudado de forma tão detalhada como Ω_2 e Ω_6 . A interpretação para Ω_4 segue como:

- Diminui à medida que o número de elétrons dos íons TR aumenta. ^[73]
- Aumenta com o aumento da covalência da ligação TR-Oxigênio. ^[71]

A informação notável é que Ω_4 é sensível a densidade de elétrons em torno de um íon TR.

(iii) Ω_6

As interpretações para Ω_6 estão resumidas como:

- Mostra uma variação em relação a rigidez do material onde o íon se encontra. Vidros < Soluções viscosas < íons hidratados < vapor de iodeto < Complexos orgânicos ligantes. ^[68]
- Não está diretamente relacionado com a simetria do íon TR mas com a densidade de elétrons do íon óxido, isto é, basicidade do vidro. Ω_6 diminui à medida que a densidade de elétrons em íons de oxigênio aumenta. ^[69]
- Aumenta com uma diminuição da interação de Coulomb, que pode ser uma medida da força do campo cristalino. Ω_6 aumenta com o aumento da distância entre os íons TR e os ligantes. ^[74]

3. Preparação das amostras

3.1 Procedimento

No processo de preparação das amostras foi utilizado um forno a vácuo montado e que encontra-se em funcionamento a mais de dez anos no GEF. A Figura 12 mostra a montagem do forno com seus detalhes principais.

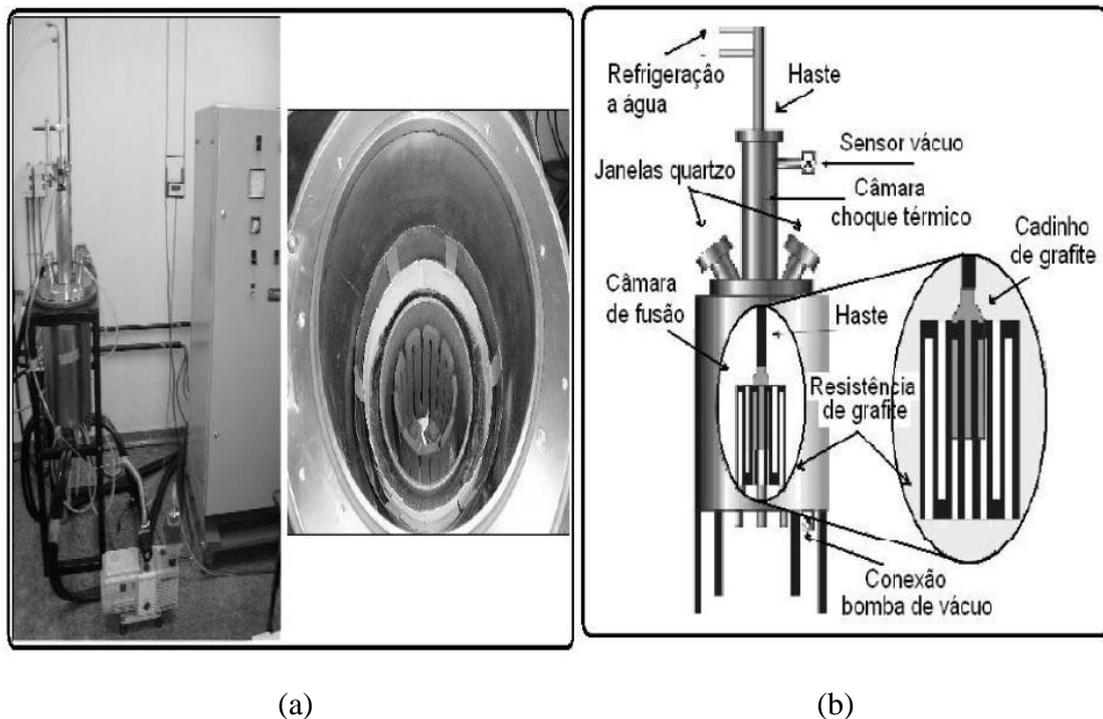


Figura 12: Ao lado esquerdo é apresentada uma foto do forno utilizado, com um detalhe da parte interna da câmara de fusão com a resistência de grafite. Ao lado direito uma ilustração dos componentes do forno. [75]

Na Figura 12 (b) podemos observar duas partes principais: a câmara de fusão onde se encontra a resistência de grafite no interior da qual é suspenso o cadinho de grafite na qual colocamos os óxidos precursores, e a câmara de choque térmico onde o cadinho deve ser elevado após a fusão para realização do choque térmico. Estas duas partes são separadas pela tampa do forno que possui duas janelas de quartzo e um sistema de vedação a vácuo, que impede consideravelmente trocas térmicas da câmara de fusão com a tampa, visto que temos o controle da temperatura da tampa. As paredes das duas câmaras possuem revestimento duplo com um sistema de refrigeração próprio para manter a temperatura do revestimento externo o mais próxima da ambiente.

A fonte elétrica de alimentação Faraday Equipamentos Elétricos Ltda. De 30 KVA com painel de controle de tensão e corrente alimenta a resistência de grafite do forno.

O cadinho de grafite possui ponto de fusão muito acima da temperatura de fusão de nossas amostras, e a temperatura que o forno atinge, para não haver algum tipo de reação da amostra com o grafite.

Os precursores são pesados em uma balança de precisão de forma a combinar o sistema ternário ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) na proporção desejada.

O processo de preparação das amostras em vácuo elimina a formação dos radicais OH que absorvem na região entre 2,8 e 3,5 μm [5].

Para este processo usamos uma bomba de vácuo Edwards, modelo RV8 conectada na base do forno. E a refrigeração do forno é feita pela bomba d'água, Schneider, modelo BR2230 responsável pela circulação e da água do reservatório com pressão sendo mantida em 50 PSI. Após ligar a bomba de vácuo espera-se até que se obtenha a condição de vácuo ideal para o início do aquecimento do forno ($\sim 1 \times 10^{-2}$ Torr). O aumento da corrente deve ser lento para impedir variações bruscas na pressão interna, para não expelir os reagentes, em forma de pó do interior do cadinho. Gradativamente aumentamos a corrente até a temperatura de fusão, que é mantida por 1 h e 45 min, após esse período a fonte é desligada simultaneamente com a elevação da haste e cadinho, para câmara de choque térmico por um período de 7 min, quando retornamos o cadinho para a câmara de fusão, para resfriamento junto com o forno. Este último passo, chamado tratamento térmico, é necessário para reduzir o stress mecânico devido ao choque térmico. Outro ponto a se considerar na formação da matriz é a formação da mistura eutética, resultante da mistura dos precursores óxidos do vidro, esta mistura diminui o ponto de fusão do sistema ternário em relação a seus precursores, melhorando a qualidade ótica e diminuindo a cristalinidade da amostra [75].

3.2 Amostra

As amostras escolhidas nesse trabalho foram preparadas de duas formas, pelo método convencional de fusão e o método alternativo a partir da refusão da mistura de duas amostras, o qual se denomina por método de fritas.

O intervalo das amostras, em concentração de sílica, feito pelo processo alternativo, encontra-se entre 7 e 30% em massa, ou seja 10, 15 e 20% em massa. Esse processo foi

desenvolvido pelo aluno de doutorado M. Sandrini ^[75] e seus detalhes podem ser encontrados em sua dissertação de mestrado.

As amostras com concentração 7, 30, 34, 45 e 55% foram preparadas a partir do procedimento convencional descrito anteriormente e está detalhadamente descrito na tese de doutorado do Dr. Steimacher, A ^[40]. A tabela 4 apresenta as composições dos óxidos utilizados nas amostras preparadas pelo procedimento convencional, com pureza de 99,99%, que foram pesados utilizando uma balança de precisão 0,01mg. A pesagem foi realizada a partir porcentagem de massa total das amostras, de 6g, na qual foram feitas pelo método convencional. A tabela 5 apresenta as amostras com composição nominal, a partir de sua concentração de sílica (SiO₂), preparadas pelo método de fritas.

Tabela 4: Descrição das amostras produzidas pelo método convencional, a partir da porcentagem em massa de cada precursor oxido.

Amostra	CaO (%)	Al₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	Er₂O₃ (%)
LSCAS	47,4	41	7	4,1	0,5
CAS30	35,733	29,833	29,833	4,1	0,5
CAS34	33,84	27,73	33,83	4,1	0,5
CAS45	28,33	22,25	44,82	4,1	0,5
CAS55	22,57	16,67	54,16	4,1	0,5

Tabela 5: Relação das quantidades de cada amostra precursora para a produção das amostras com concentração crítica de sílica, através do método alternativo.

Amostra	C (comp. nominal)	X (LSCAS)	(1-X) (CAS34)
CAS10	10	0,889	0,111
CAS15	15	0,704	0,296
CAS20	20	0,519	0,481

A Figura 13 apresenta a imagem das amostras depois do corte com a serra diamantada, (PANAMBRA S.A DPU-10), e polimento na politriz manual, da mesma marca. A espessura

das amostras são em torno de 2mm para realização das medidas de absorção e tempo de vida não serem afetadas significativamente pelo caminho ótico longo com regiões com cristalites.

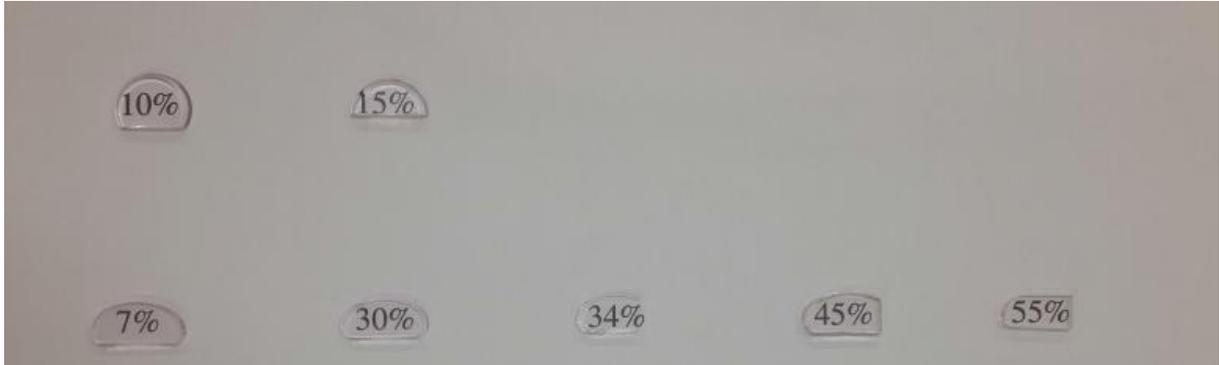


Figura 13: Foto das amostras que vitrificaram, após corte e polimento, na qual os numeros sob cada amostras representam a concentração de sílica.

A amostra de concentração 20% em massa de SiO_2 em massa não vitrificou, conforme mostrado na Figura 14, mesmo após repetidas fusões com o máximo de corrente da fonte. Acreditamos que a mistura tenha um ponto de fusão acima da temperatura máxima em que o forno atinge impossibilitando choque térmico efetivo.



Figura 14: Foto da amostra com concentração de 20% de sílica em massa, que não vitrificou.

4 Técnicas experimentais

4.1 Densidade de massa volumétrica (ρ)

Para obtermos o número de íons por centímetro cúbico (íons/cm³) Eq (2.95), utilizamos o método de Arquimedes para medir a densidade do vidro, e através de cálculos estequiométricos calcular esse parâmetro (Apêndice D).

Para realização desta medida utilizamos uma balança analítica (marca Shimadzu, AUW220D), com precisão de 0,01mg, cuja foto é mostrada na Figura 15 [76].



Figura 15: imagem (a) balança analítica marca Shimadzu, AUW220D, com precisão de 0.01mg, imagem (b) equipamentos utilizada para medir a densidade das amostras, principalmente o suporte para medida da massa em ar e submersa no Becker de laboratório com água destilada, e o termômetro para medir a temperatura da água e conferir na tabela que consta no manual a respectiva densidade do líquido. [77]

Para realizar as medidas de densidade primeiramente medimos a massa da amostra no ar (m_{ar}) e na sequencia posicionamos a amostra sobre um suporte em forma de peneira imagem (b), na qual medimos a massa aparente da amostra quando imersa em água destilada ($m_{água}$), com estes valores a densidade foi determinada, de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_{água})} \rho_{água} \quad (4.1)$$

Na qual $\rho_{água}$ é a densidade da água na temperatura em que foi realizada o experimento, tabelada a partir da documentação do equipamento. Realizamos as medidas 5 vezes para cada amostra para obtermos o valor médio e o respectivo desvio.

4.2. Índice de refração

As medidas do índice de refração estão intrinsicamente relacionadas a forma como a onda eletromagnética incidente se comporta em um meio dielétrico. Utilizando as equações de Maxwell sujeitas a condições de contorno entre a interface do dielétrico, temos ^[78]:

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \hat{n} = \sigma \quad (\text{i})$$

$$\vec{B}_1 \cdot \hat{n} = \vec{B}_2 \cdot \hat{n} \quad (\text{ii})$$

$$\vec{E}_1 \cdot d\vec{l} = \vec{E}_2 \cdot d\vec{l} \quad (\text{iii})$$

$$(\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{K}_l \times \hat{n} \quad (\text{iv})$$

Na qual σ e \vec{K}_l são respectivamente a densidade superficial de cargas, e a densidade de corrente na superfície entre os meios 1 e 2, \hat{n} é o vetor normal a interface, que aponta no sentido do meio 1 para o meio 2, e $d\vec{l}$ o vetor tangente a interface. Na qual \vec{D} é o deslocamento elétrico, \vec{B} o campo magnético, \vec{E} o campo elétrico e \vec{H} o campo auxiliar.

Para o caso particular onde o campo elétrico e magnético estão paralelos ao plano de incidência da amostra, incidindo com um ângulo qualquer, θ_I , temos a onda refletida pela superfície, com o ângulo, θ_R , e a onda transmitida com o ângulo, θ_T , como mostrado na figura 16.

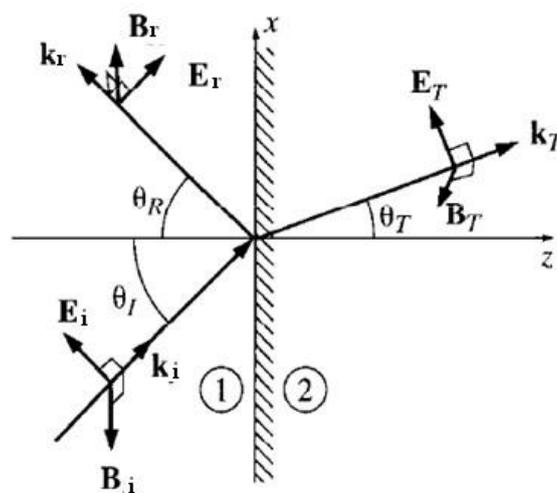


Figura 16: Representação da onda eletromagnética incidindo sobre a interface a dois meios diferentes e sendo transmitida para o meio 2 e refletida no meio 1.^[79]

Considerando uma onda plana podemos escrever as equações de campo como:

Campo Incidente:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t)}; \quad \vec{B}_i(\vec{r}, t) = \frac{\vec{E}_{0i}}{v_1} e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t)} \quad (4.2)$$

Campo Refletido:

$$\vec{E}_r(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0r} e^{i(-\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t)}; \quad \vec{B}_r(\vec{r}, t) = -\frac{\vec{E}_{0r}}{v_1} e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t)} \quad (4.3)$$

Campo Transmitido:

$$\vec{E}_T(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0T} e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega t)}; \quad \vec{B}_T(\vec{r}, t) = \frac{\vec{E}_{0T}}{v_2} e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega t)} \quad (4.4)$$

Utilizando a Lei de Snell ($n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_T$) e a condição de contorno (iii) com $\sigma = 0$ e $\vec{K}_i = 0$ para o meio dielétrico, e temos:

$$(E_{0i} + E_{0r}) \cos \theta_i = E_{0T} \cos \theta_T; \quad \beta \equiv \frac{\cos \theta_T}{\cos \theta_i} \quad (4.5)$$

Da condição de contorno (iv) temos:

$$E_{0i} - E_{0r} = \frac{\mu_1 v_1}{\mu_2 v_2} E_{0T} = \alpha E_{0T} \quad (4.6)$$

Na qual $H = B/\mu$ fazendo-se a aproximação a um dielétrico linear.

$$\alpha \equiv \frac{\mu_1 v_1}{\mu_2 v_2} = \frac{\mu_1 n_2}{\mu_2 n_1} \quad (4.7)$$

Com $n = c/v$

Resolvendo o sistema de equações temos:

$$\begin{cases} E_{0i} - E_{0r} = \alpha E_{0T} \\ E_{0i} + E_{0r} = \beta E_{0T} \end{cases}$$

Na qual

$$E_{0r} = \frac{\beta - \alpha}{\beta + \alpha} E_{0i} \quad \text{e} \quad E_{0T} = \frac{2}{\beta + \alpha} E_{0i} \quad (4.8)$$

Para a medida do índice de refração basta estabelecermos a *condição do ângulo de incidência de Brewster* ($\beta = \alpha$) para que o campo refletido E_{0r} seja nulo, fazendo com que não haja luz refletida para o ângulo específico chamado de ângulo de Brewster. Logo temos:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \theta_B}{\cos^2 \theta_B}} \rightarrow \sin^2 \theta_B = \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2} \quad (4.9)$$

Rescrevendo como:

$$\cos^2 \theta_B = \frac{n_1^2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (4.10)$$

Chegamos a

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.11)$$

Na qual θ_B é chamado o ângulo de Brewster, descoberto por David Brewster (1781-1868).

Para a medida do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster utilizamos a montagem ilustrada na Figura 17.

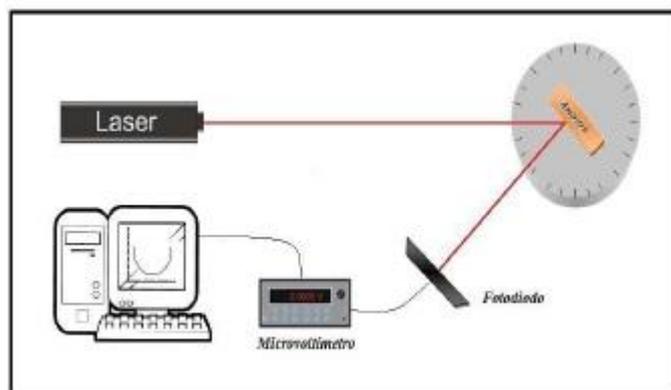


Figura 17: Ilustração da montagem para medição do índice de refração pelo método de Brewster.^[75]

A amostra é posicionada sobre o goniômetro (plataforma de rotação), então incide - se o feixe do laser (He-Ne, $\lambda=632,8$ nm), sobre a superfície plana polida, polarizado

perpendicularmente ao plano de incidência da amostra. A partir da rotação do goniômetro, que tem precisão de 0.1 grau, analisamos a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de rotação, por meio de um foto diodo ligado a um micro voltímetro. Como já discutido, iremos girar o goniômetro, medindo a intensidade do feixe refletido, passando pelo ângulo de mínima reflexão de forma a obtermos uma parábola na qual o ângulo onde se encontra o mínimo de intensidade é o ângulo de Brewster θ_B . Para diminuir possíveis erros de alinhamento, realizamos as medidas no sentido horário e anti-horário. Com os gráficos nos dois sentidos, diferindo na posição de seus mínimos em no máximo 0.5 graus, sobrepomos as curvas para corrigir o ponto de mínimo, posicionando os dois mínimos de intensidade sobre o mesmo ângulo, conforme mostra a figura 18.

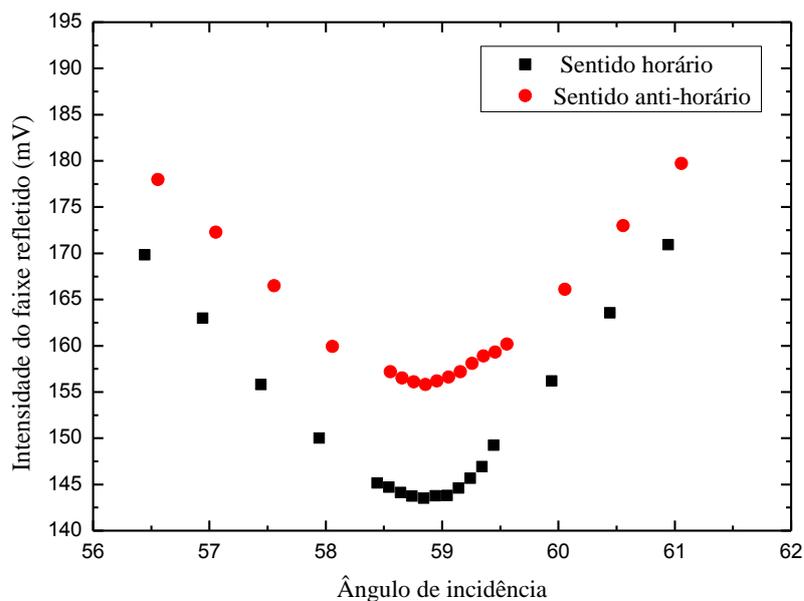


Figura 18: Comportamento para intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, com as curvas sobrepostas.

Um ponto importante, foi a determinação do índice de refração para dois comprimentos de onda diferentes, utilizando dois Lasers He-Ne, com emissão em 632,8 nm e 594 nm, respectivamente. Com esses dois valores para o índice de refração em seu respectivo comprimento de onda, foi possível utilizar o modelo de Cauchy para escrevermos o índice de refração em função do comprimento de onda ^[78]. Escrito como:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (4.12)$$

O objetivo em medir o índice de refração em dois comprimentos de onda, foi de obtermos as constantes A e B, determinando desta forma $n(\lambda)$. Que será útil para o cálculo da linha de força experimental, equação (2.92), que é resolvida para cada transição em seu respectivo comprimento de onda e índice de refração.

4.3 Absorção óptica

As medidas feitas para obter o espectro de absorção tem o objetivo de podermos mensurar a área dos picos de absorção $\int \alpha(\nu) d\nu = \Gamma$ segundo a equação (2.95), para os cálculos dos parâmetros de Judd Ofelt. Que foram obtidos pelas medidas de transmitância e convertidos para o coeficiente de absorção, através da lei de Beer – Lambert.

Os espectros de absorção óptica foram obtidos a partir do espectrofotômetro comercial (Lambda 1050, PerkinElmer) pela medida de transmitância. Utilizando duas lâmpadas, uma de deutério e outra de tungstênio, como fonte de luz. Equipado com o módulo de três detectores, esse equipamento realiza as medidas em um intervalo do espectro eletromagnético entre 200 – 3300 nm, Na qual os três detectores são a foto multiplicadora, detector de PbS e um detector InGaAs.

4.4 Tempo de vida e luminescência

Neste experimento um laser é incidido sobre a amostra a qual absorve parte dessa energia incidente e reemite em forma de radiação. Isso ocorre devido ao fato de que, quando o material absorve certa quantidade de energia, os elétrons de determinados átomos ou espécies são promovidos para níveis mais energéticos, após algum tempo esses elétrons decaem, direta ou indiretamente, para o estado inicial emitindo fótons.

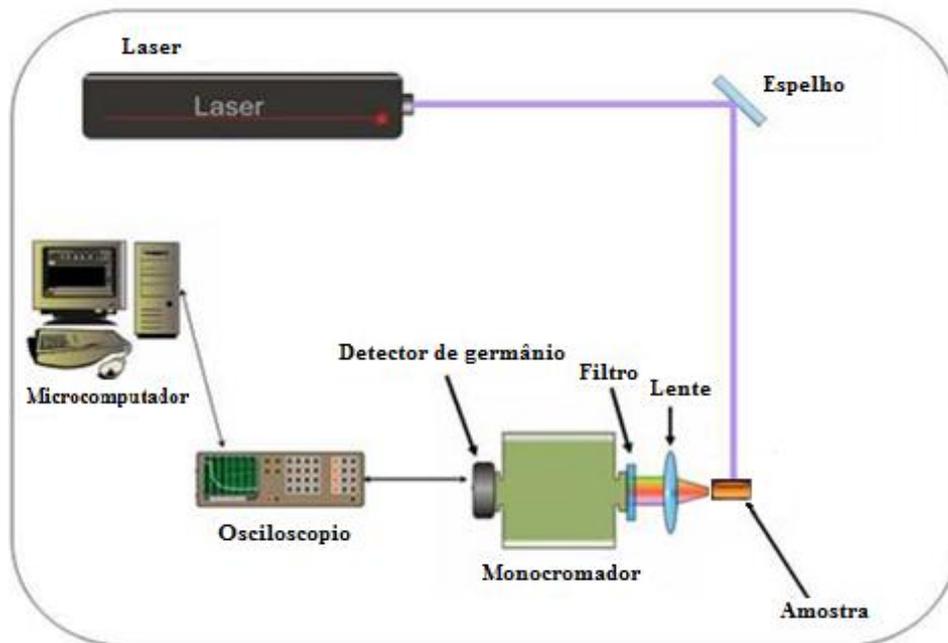


Figura 19: Esquema da montagem para as medidas de tempo de vida. ^[43]

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando um laser OPO (Opotek, modelo: opllete 355), que gera pulsos de até 20Hz com largura da ordem de 7ns, que opera no intervalo de 410 a 2200 nm, para excitação. Conforme representado pela Figura 19, a intensidade da luz emitida pela amostra, perpendicularmente a direção do feixe de excitação, foi focalizada no monocromador (Newport, Cornerstone 260, 1/4m) acoplado a um detector de germânio, específico para o comprimento de onda de emissão que usamos, e este conectado a um osciloscópio digital (Tektronix) interfaceado com um computador, para gerar a curva de decaimento exponencial, pela qual o tempo de vida radioativo é obtido. Foi também utilizado um amplificador para a aquisição do sinal devido a sua baixa intensidade.

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando como fonte de excitação o laser OPO com comprimento de onda de excitação de 1500 nm e monitorado a emissão em 1534 nm, para medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} .

Para as medidas dos espectros de luminescência foi utilizada a montagem análoga à da Figura 19, utilizando o sensor de germânio (região de 1400 a 1700 nm) e o sensor de silício (região de 500 a 900 nm). Para a aquisição do sinal, substituindo o osciloscópio, foi utilizado um amplificador lock-in que sincroniza e amplifica, o sinal da frequência do laser OPO e do sinal dos sensores de germânio e silício, respectivamente, enviando-os para o computador. E com o objetivo de corrigir a curva de emissão para essa montagem foi utilizado a curva de emissão da lâmpada de tungstênio (Gooch & Housego – mod. 752-10 E), cujo o espectro emissão é fornecido pelo fabricante. A partir desta correção, todos os espectros de emissão das amostras foram corrigidos.

4.5 Cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica

Para obtermos os parâmetros de Judd Ofelt precisamos utilizar a linha de força do oscilador, Eq. 2.95:

$$S_{DE}^{exp}(J, J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2} \frac{1}{N} \frac{(2J+1)n}{\lambda} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma$$

Com esta equação geramos um sistema de equações, na qual o número de constantes é maior que o número de variáveis. Pois para cada transição entre o estado fundamental do Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) e o respectivo estado excitado teremos uma equação, lembrando que a linha de força $S_{DE}^{exp}(J, J')$ vem da Eq. 2.92.

$$S_{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2 = \Omega_2 [U^{(2)}]^2 + \Omega_4 [U^{(4)}]^2 + \Omega_6 [U^{(6)}]^2$$

Na qual Ω_{λ} são os parâmetros de Judd Ofelt com $\lambda = 2, 4$ e 6 . E $[U^{(2)}]^2, [U^{(4)}]^2$ e $[U^{(6)}]^2$ são os elementos de matriz do tensor de elétrons reportados por W. T. Carnall [14,80].

Análise sobre os parâmetros de Judd Ofelt:

1. Calcular a linha de força $S_{DE}^{exp}(J, J')$ pela Eq. 2.95 para cada transição. Obteremos uma matriz N linhas por uma coluna (N x 1).

2. Utilizar o lado direito da Eq. 2.92 para montar um sistema de equações tendo como variável Ω_2, Ω_4 e Ω_6 . $S_j^m = \sum_{i=1}^3 M_{ij}\Omega_i$

M_{ij} – Matriz de $N \times 3$ componentes.

Ω_i – matriz de 1×3 componentes, para os Parâmetros de Judd Ofelt.

3. Tomar a diferença dos mínimos quadrados e obter os parâmetros de Judd Ofelt:

$$\sigma^2 = \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij}\Omega_i \right)^2 \rightarrow \frac{\partial(\sigma^2)}{\partial\Omega_k} = -2 \sum_{j=1}^3 M_j \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij}\Omega_i \right) = 0$$

Na qual obtemos Ω que minimiza o erro. $\Omega = (M^\dagger M)^{-1} M^\dagger S_m$.

Para obtermos o tempo de vida radioativo do decaimento do estado excitado para o estado fundamental e intermediários devemos usar a Eq. 2.103.

$$A(J', J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{1}{(2J' + 1)} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{DE}^{cal}(J, J') + n^3 S_{DM}^{cal}(J, J') \right]$$

Na qual

$$S_{DE}^{cal} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle l^N SLJ || U^{(\lambda)} || l^N S' L' J' \rangle|^2$$

$$S_{DM}^{cal}(J, J') = \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N \alpha SLJ J_z (L + 2S) | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle|^2$$

E pela equação

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J', J)}$$

Para obter o tempo de vida radioativo.

A eficiência quântica η é determinada pela razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida radioativo obtido pela teoria de Judd Ofelt.

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}$$

Cada técnica experimental utilizada nesse trabalho visa obter os dados necessários para obtermos os parâmetros de Judd Ofelt e pôr fim a eficiência quântica de cada amostra analisada.

5 Resultados e Discussões

5.1 Densidade

Através do método de Arquimedes determinamos a densidade de cada amostra, o resultado é mostrado no gráfico abaixo (Figura 20), que apresenta uma redução em função do aumento da concentração de sílica. Levando – se em consideração a massa molar (ou volume específico) de cada precursor do vidro aluminosilicato de cálcio, Al_2O_3 (101,96 g/mol), CaO (56,08 g/mol), SiO_2 (60,08 g/mol), MgO (40,30g/mol), quando aumentamos a concentração de sílica, diminuimos o conteúdo do óxido de cálcio e óxido de alumina, aumentamos número de átomos nos vidros, que por sua vez aumenta o volume ocupado. O que nos sugere a diminuição da densidade conforme a concentração de sílica aumenta. Porém, considerando apenas o efeito do volume específico um comportamento linear era esperado para a variação da densidade ^[5], no entanto um comportamento não-linear é observado.

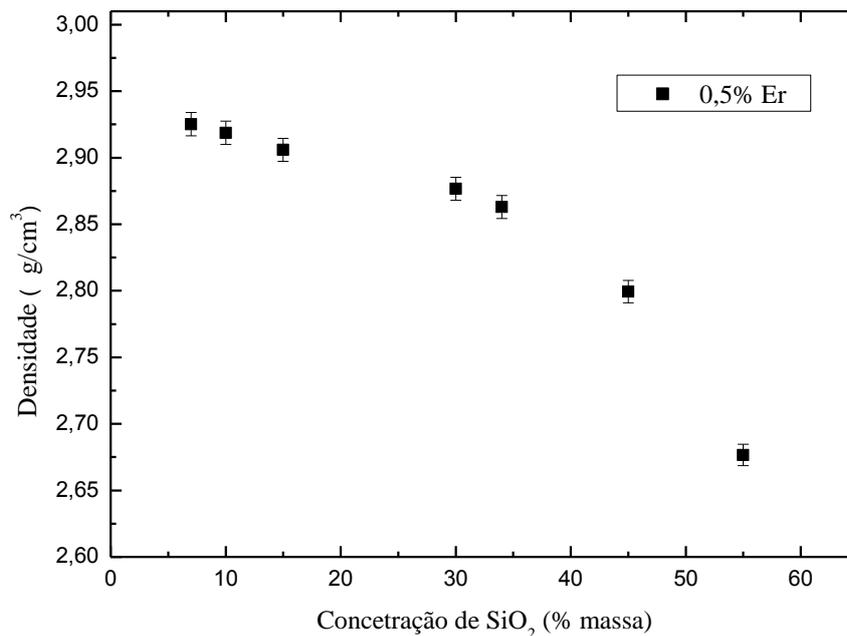


Figura 20: Densidade em função da concentração de sílica.

Conforme discutido em sua dissertação, A.M. Farias ^[5] atribuiu a não linearidade a existência de vacâncias, defeitos que são espaços não ocupados. Estas vacâncias estão relacionados ao número de oxigênios não ligados ^[81], fundamental para entender o comportamento de diversas propriedades físicas do sistema, tais como: índice de refração, coeficiente termo-optico, polarizabilidade e etc.

5.2 Índice de refração

O comportamento linear descrito pela diminuição do índice de refração em função do aumento da concentração de sílica demonstrado pelo gráfico abaixo, está de acordo com os resultados obtidos anteriormente por nosso grupo [5, 75].

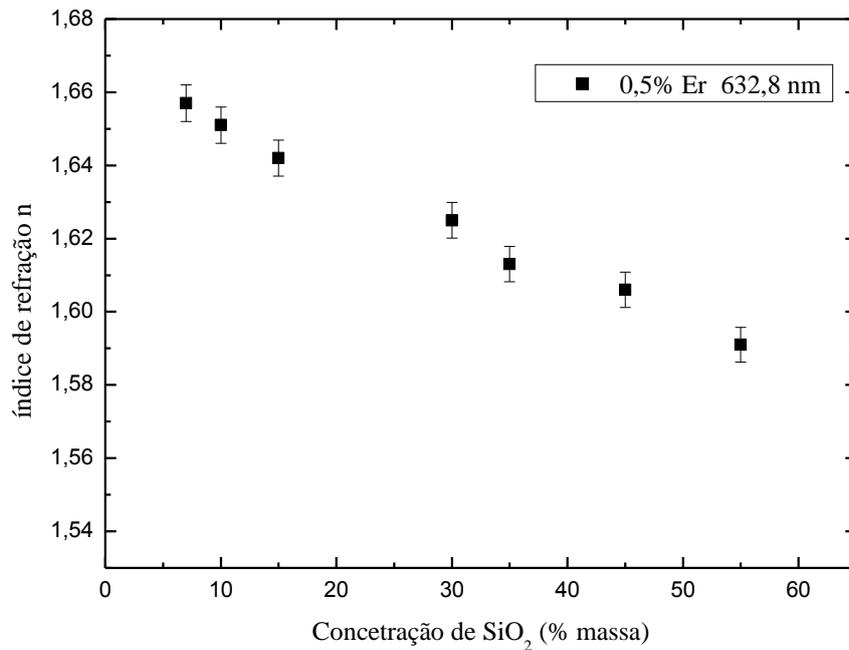


Figura 21: Índice de refração em função da concentração de sílica.

Conforme reportado por M. Sandrini em sua dissertação [75], através da equação de Lorentz – Lorenz:

$$A \frac{\rho}{M} = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \quad (5.1)$$

O índice de refração varia com a densidade ρ , massa molar M e a refratividade molar A . A diminuição do índice de refração com o aumento da sílica é resultado da combinação da variação da densidade, da massa molar e da polarizabilidade.

Em particular, considerando que o número de oxigênios não ligados, que são mais polarizáveis, diminuiu com o aumento da concentração de sílica, diminuindo assim a polarizabilidade e refratividade, sendo assim o fator dominante no resultado visto no gráfico (Figura 21).

5.3 Absorção óptica

A Figura 22 mostra os espectros de absorção das amostras CAS dopadas com 0,5%, em massa, de Er^{3+} para as diferentes quantidades de sílica. De acordo com a discussão do capítulo 2 seção 11 (2.11), as bandas de absorção são atribuídas as transições $4f - 4f$, promovidas, majoritariamente, pela interação via dipolo elétrico [9]. Pelo espectro de absorção vemos onze picos relacionados a absorção do Érbio (Figura 23), em 1534, 978, 802, 651, 544, 520, 488, 451, 407, 377 e 366 nm. Esses picos estão relacionados as transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{9/2}$ e $^4G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^4G_{7/2}$, respectivamente [82].

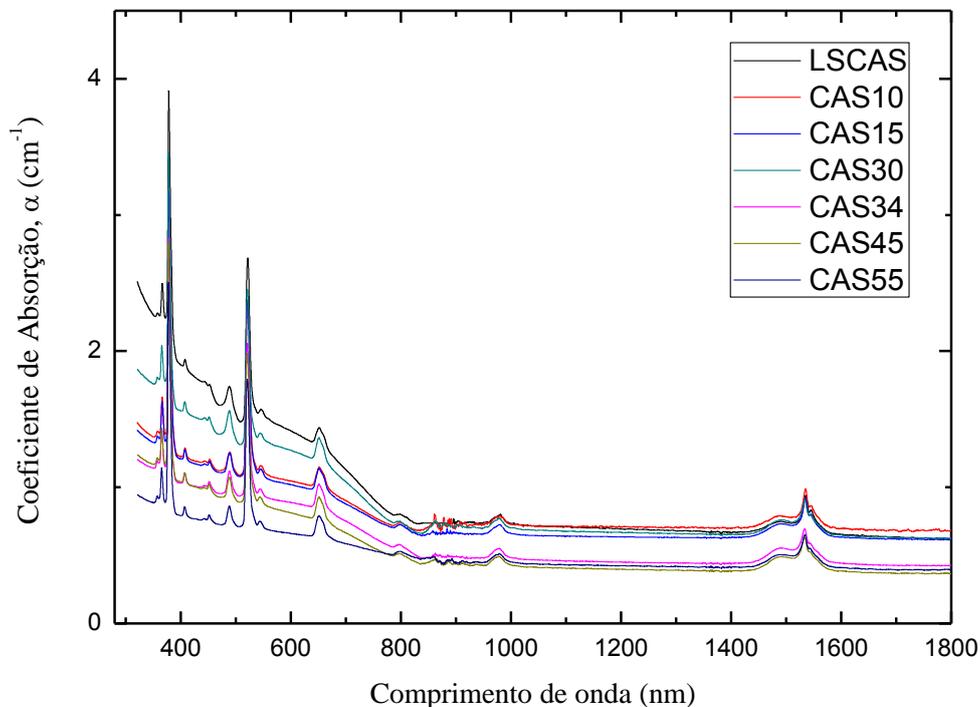


Figura 22: Espectro de absorção para os vidros aluminossilicatos de cálcio em função da concentração de sílica dopados com 0,5% em massa de Er^{3+} .

À primeira análise observamos a inclinação entre 800 e 250nm da absorção que pode ser compreendida pelo espalhamento devido aos cristalites na matriz CAS [5] que são gerados no processo de choque térmico na fusão das amostras.

De acordo com nosso objetivo principal em calcular os parâmetros de Judd Ofelt e obter o tempo de vida e eficiência quântica de cada amostra, analisamos cada gráfico com o propósito

de calcular a área integrada de cada pico de absorção, para isso subtraindo a linha de base para cada espectro de absorção.

Realizamos também a correção, na medida de absorção, pela subtração da refletância na intensidade da transmitância através do ajuste da intensidade máxima I_0 da lei de Beer Lambert. Na qual foi utilizada para, através da medida de transmitância, obter o coeficiente de absorção.

Lei de Beer Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (5.2)$$

Na qual α é o coeficiente de absorção e l a espessura da amostra.

Utilizamos a correção em I_0 como sendo $I_0(1 - R)^2$ na qual a refletância $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, para a incidência normal a superfície ^[83] e n o índice de refração da amostra. O coeficiente de absorção corrigido é escrito como:

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} \rightarrow \alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{[I_0(1-R)^2]} \quad (5.3)$$

O termo quadrático para $(1 - R)$ vem das duas faces a refletirem a luz incidente a primeira face com meio ar – amostra e a segunda amostra – ar.

Com $n \approx 1,6$ para as amostras desse trabalho com $(1 - R)^2 \approx 89\%$, o que nos gerou uma diminuição de aproximadamente 15% na área dos picos de absorção e um acréscimo na incerteza dos parâmetros de Judd Ofelt, taxa de transição e tempo de vida radioativo decorrentes deste erro experimental.

Fazendo estas considerações nos dados da Figura 22, obtivemos os espectros para o coeficiente de absorção do Er em função do comprimento de onda, para as diferentes matrizes, cujos resultados são mostrados na Figura 23.

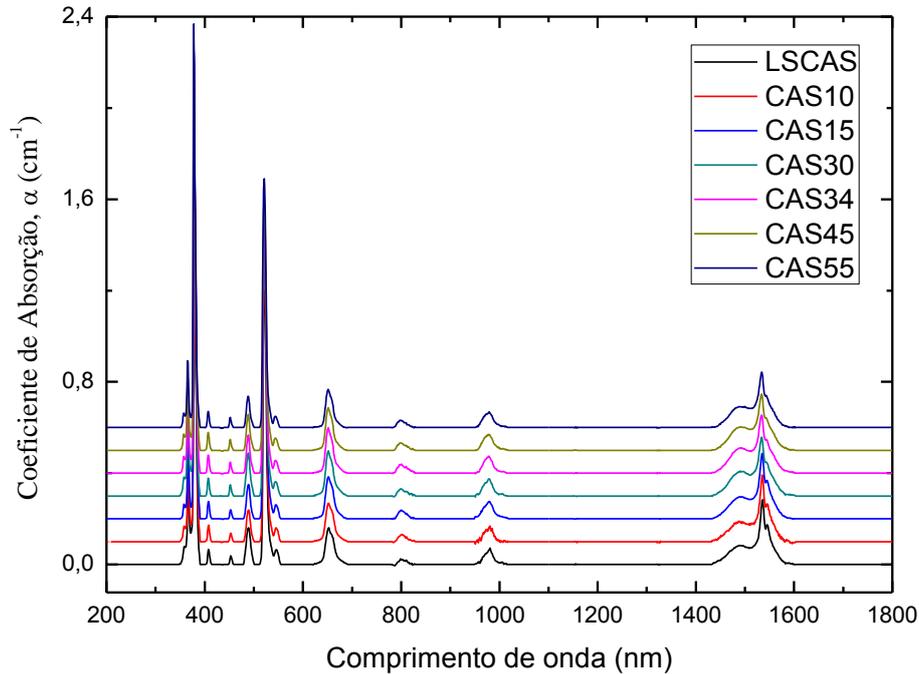


Figura 23: Coeficiente de absorção em função da concentração de sílica subtraindo a linha de base. Em relação a amostra LSCAS, os demais espectros foram deslocados de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Lembrando que cada pico está relacionado a transições que são proibidas pelas regras de seleção da mecânica quântica que é relaxada pela ação do potencial do campo cristalino, que quebra a paridade das funções de onda de forma a misturá-las tornando possível a transição por meio da ação do dipolo elétrico conforme a equação (2.60) do capítulo 2. Acreditamos que a similaridade entre os picos de absorção com diferentes concentrações de sílica está no princípio de que o potencial do campo cristalino que possibilita essas transições é tratado como um potencial perturbativo quando utilizamos a teoria de perturbação da mecânica quântica, para expandirmos os estados em função do operador de dipolo elétrico, para misturarmos sua paridade. Pois a condição para aplicarmos essa teoria está no fato da interação do potencial perturbativo seja muito menor que a diferença de energia entre os níveis da interação spin orbita ^[57] e isso implica que as mudanças geradas pela variação da concentração de sílica influenciem tenuamente na interação do hamiltoniano do campo cristalino da matriz com o íon Erbó, e também devido à forte blindagem dos elétrons das camadas externas 5s e 5p ^[52].

A área do pico de absorção, conforme a equação (2.95), nos dará a linha de força do momento de dipolo elétrico $S_{DE}(J, J')$ de cada transição $4f - 4f$, do estado fundamental para o respectivo estado excitado.

O aspecto determinante no erro experimental de nossos resultados se deve a medida do espectro de absorção, devido à baixa concentração do dopante, de 0,5% em massa. A absorção medida pelo espectrofotômetro é influenciada pela refletância e pelo espalhamento que é somada a ela quando realizamos a medida de transmitância. Pois a medida realizada pelo espectrofotômetro toma a luz transmitida como sendo igual a intensidade incidente sobre a amostra menos a intensidade absorvida, o que gera o erro experimental, pois parte do que o equipamento lê como sendo intensidade absorvida se deve também a intensidade refletida e espalhada, esse efeito se deve a alta sensibilidade da medida por causa da baixa concentração do dopante.

Outra correção significativa, foi feita na linha de força de dipolo elétrico, equação (2.95), obtida através dos dados experimentais da amostra. Pois os parâmetros de Judd Ofelt obtidos por meio da linha de força de dipolo elétrico não tem contribuição da linha de força do dipolo magnético conforme a equação (2.95). De forma que o espectro de absorção da Figura 23 tem as contribuições de dipolo elétrico majoritariamente e dipolo magnético, com menor intensidade, para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ para o íon Er^{3+} , que é a única transição permitida pelas regras de seleção por dipolo magnético, equações (2.100), (2.101) e (2.102). A linha de força por dipolo magnético contribui somente na taxa de transição, equação (2.102), quando as regras de seleção são satisfeitas.

Devido a essa condição, a correção foi feita subtraindo da linha de força experimental o valor da linha de força por dipolo magnético ^[84]. O que fizemos praticamente foi corrigir a linha de força de dipolo elétrico referente a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, pela subtração da linha de força de dipolo magnético, equação (2.99).

A partir desta correção obtivemos os parâmetros de Judd Ofelt e conseqüentemente a taxa de transição e tempo de vida radioativo. Obtendo resultados com boa concordância com os da literatura. Conforme será discutido na seção 5.5.

5.4 Tempo de vida e luminescência

Para a medida de tempo de vida, excitamos as amostras no comprimento de onda de 1500 nm, o qual pelo espectro do coeficiente de absorção, Figura 23, analisamos a banda de absorção com menor intensidade do que a região de 1535 nm, região essa em que medimos a intensidade de emissão e tempo de vida, do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$. De forma que para essas medidas, devido à proximidade do comprimento de onda de excitação e emissão é esperado o mínimo de perda energia através de processos de decaimento não radioativo por fônons.

O tempo de vida foi calculado a partir do ajuste da curva exponencial simples. A Figura 24 mostra a curva de decaimento exponencial da intensidade em função do tempo, na escala logarítmica para cada concentração de sílica.

Diante do que foi discutido na seção anterior, podemos similarmente associar a diminuta interação do potencial do campo cristalino com íons Érbio da estrutura amorfa como sendo o motivo pelo qual o tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ (1535 nm) é, em média, da ordem de 9 milissegundos para as amostras com diferentes concentrações de sílica, sendo o tempo de vida desse estado excitado para cada amostra bem próximo da média o que está de acordo com os resultados encontrados na literatura ^[42]. O que também está relacionado com mesma concentração do dopante para cada matriz ^[5].

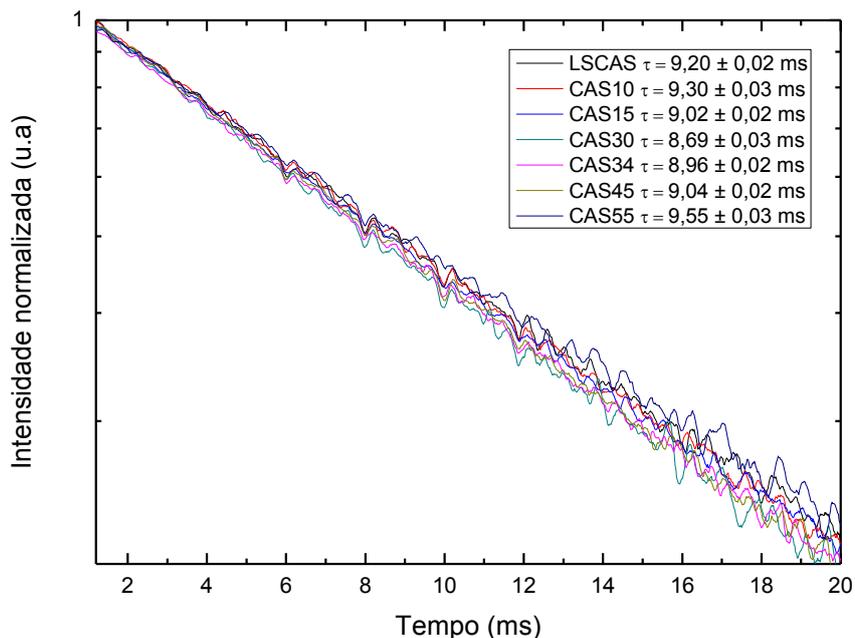


Figura 24: Curvas de decaimento da emissão observada em 1534nm para as amostras CAS com diferentes concentrações de sílica excitadas em 1500 nm.

Através da técnica descrita na seção 4.4, utilizando os sensores de sílcio e germânio, foi obtido o espectro de emissão das amostras na região de 500 a 900 nm, figura 25 (a), e de 1400 a 1700 nm, figura 25 (b), respectivamente, ambos espectros foram obtidos a partir do comprimento de onda de excitação de 488 nm.

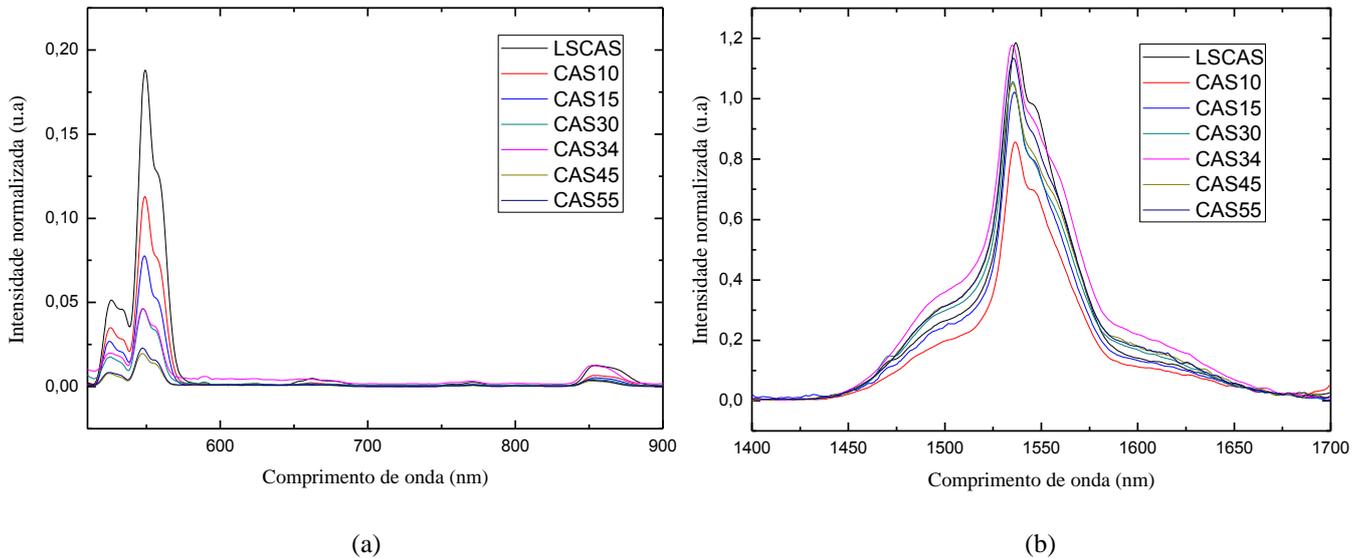


Figura 25: Espectro de emissão das amostras na região de 500 a 900 nm, figura (a), e na região de 1400 a 1700 nm, figura (b). Para essas medidas foi utilizado como fonte de excitação o laser OPO no comprimento de onda de 488 nm.

Com o propósito de compararmos os resultados, o espectro de emissão de cada amostra foi normalizado por sua espessura e intensidade máxima do pico do espectro de absorção em 488 nm. Através da figura 25 (a), podemos notar a diminuição do espectro de emissão, na região de 550 nm, com o aumento da sílica, fato que está vinculado ao aumento da energia de fônons da matriz, e também a diferença entre os níveis de energia para íon Érbio conforme mostrado na figura 5. Na qual para esses vidros, os aluminossilicatos de cálcio, a energia de fônons é da ordem de 1000 cm^{-1} , e a diferença de energia entre os níveis próximos a 550 nm, é da ordem da energia de fônons. De forma que a probabilidade de transições não radioativas ocorram é maior, resultando na diminuição da intensidade do espectro de emissão, que pode ser analisada pela diminuição da área do pico de emissão conforme mostrado na figura 26, pontos na cor vermelha.

A partir da figura 25 (b) verificamos uma pequena variação do espectro de emissão na região de 1536 nm. Contudo a figura 26, pontos na cor preta, mostra a variação da área do pico de emissão em função do aumento da sílica, na qual percebemos uma tendência de aumento, na intensidade de emissão, permanecendo praticamente constante. Fato que está relacionado a

dissipação mínima de energia do estado $^4I_{13/2}$ (1536 nm) por fônons, e a pequena intensidade com que o potencial do campo cristalino interage com íon Terra Rara, que é tenuamente alterado pelo aumento da concentração de sílica na matriz, ou seja, o aumento da sílica não altera o número de primeiros vizinhos que determina o número de átomos mais próximos ao íon Terra Rara. Mantendo a intensidade de emissão, desta região, sem variações significativas.

Os conceitos relacionados a interação do campo cristalino com o íon Terra Rara, e a influência do aumento de sílica no número de primeiros vizinhos e segundos vizinhos serão discutidos na próxima seção, na qual analisaremos os resultados dos cálculos de Judd Ofelt.

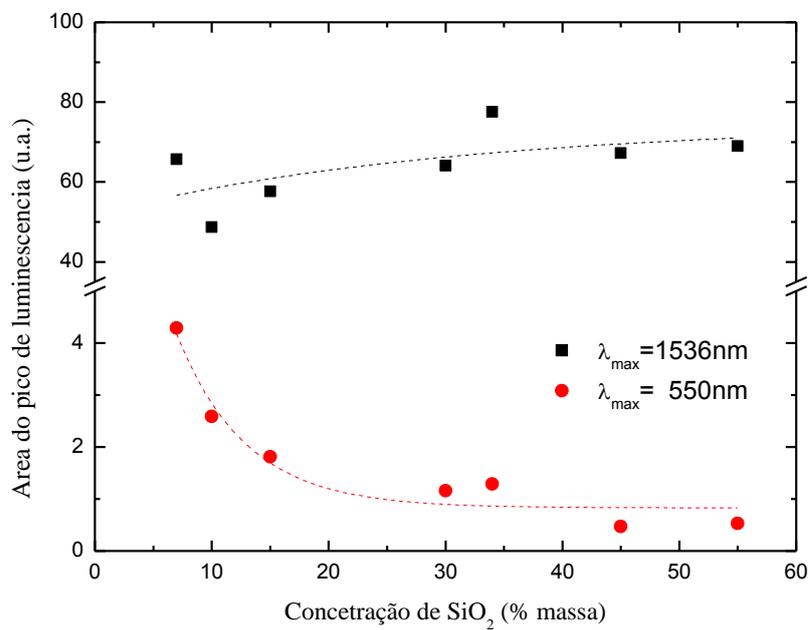


Figura 26: Gráfico da área do pico de emissão, na região de 550 nm e 1536 nm, respectivamente.

5.5 Cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica

Através do método discutido na seção 4.5 calculamos os parâmetros de Judd Ofelt bem como o tempo de vida radioativo τ_{rad} , a partir da probabilidade de transição $A(J',J)$, e a eficiência quântica $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$.

Por meio das técnicas experimentais apresentadas no capítulo 4 obtivemos os dados necessários para determinar os parâmetros de Judd Ofelt. Outra ferramenta a ser utilizada são os elementos de matriz reduzidos, para o íon Er^{3+} [14, 85]. Conforme a tabela 6.

Tabela 6: Elementos de matriz reduzidos, $U^{(t)}$, para as transições do Er^{3+} . [14, 81]

Transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
${}^4I_{13/2}$	1520	0,0195	0,1173	1,4316
${}^4I_{11/2}$	970	0,0282	0,0003	0,3953
${}^4I_{9/2}$	800	0,0	0,1733	0,0099
${}^4F_{9/2}$	651	0,0	0,5354	0,4618
${}^4S_{3/2}$	544	0,0	0,0	0,2211
${}^2H_{11/2}$	520	0,7125	0,4125	0,0925
${}^4F_{7/2}$	488	0,0	0,1469	0,6266
${}^4F_{3/2} + {}^4F_{5/2}$	451	0,0	0,0	0,3504
${}^2H_{9/2}$	407	0,0	0,0189	0,2256
${}^4G_{11/2}$	377	0,9183	0,5262	0,1172
${}^4G_{9/2} + {}^4K_{15/2} + {}^4G_{7/2}$	365	0,0219	0,2631	0,3156

Utilizando estes valores, a área do pico de absorção, também chamada de seção de choque de absorção quando dividida pelo número de íons por centímetro cúbico N (íon/cm³) e o índice de refração, calculamos a linha de força experimental $S_{DE}^{exp}(J, J')$, Eq. (2.95). Outro importante detalhe é a soma sobre os elementos de matriz reduzidos para as transições onde os picos absorção são difíceis de distinguir (451 nm e 365 nm) respectivamente, pratica a qual é frequentemente recorrida [86].

A tabela 7 mostra os valores obtidos para linha de força de dipolo elétrico, sem a contribuição do dipolo magnético. Também os parâmetros de Judd Ofelt e tempo de vida radioativo respectivamente para cada amostra.

Tabela 7: Comparação entre as linhas de força experimental $S_{DE}^{exp}(J, J')$ e calculada $S_{DE}^{cal}(J, J')$ para cada amostra em sua concentração de sílica (% em massa), os parâmetros de Judd Ofelt e tempo de vida radioativo referente a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1,5 \mu\text{m}$). As unidades para as linhas de força $S_{DE}(J, J')$ e para erro δ_s são dadas em 10^{-20} cm^2 .

Concentração de SiO₂ em wt%: 0.5%Er³⁺									
		7	10	15	30				
Ω_2 (10^{-20} cm^2)		3,52	4,56	4,78	4,15				
Ω_4 (10^{-20} cm^2)		1,50	1,66	1,65	1,93				
Ω_6 (10^{-20} cm^2)		0,454	0,533	0,629	0,73				
τ_{rad} (ms)		10,19	9,57	9,05	8,76				
Transição	$\bar{\lambda}$	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	(nm)	(x 10^{-20} cm^2)							
${}^4I_{13/2}$	1520	0,8411	0,8952	1,0572	1,0477	1,1808	1,1884	1,2030	1,2719
${}^4I_{11/2}$	970	0,2725	0,2793	0,3035	0,3401	0,4309	0,3841	0,4102	0,3840
${}^4I_{9/2}$	800	0,0896	0,2651	0,1515	0,2935	0,2072	0,2933	0,1664	0,3421
${}^4F_{9/2}$	651	0,9020	1,0149	1,0671	1,1368	1,1460	1,1774	1,2283	1,3472
${}^4S_{3/2}$	544	0,2022	0,1004	0,2105	0,1179	0,2148	0,1391	0,2345	0,1489
${}^2H_{11/2}$	520	3,2842	3,1723	4,0087	3,9899	4,1689	4,1480	3,7494	3,8233
${}^4F_{7/2}$	488	0,5699	0,5055	0,5273	0,5785	0,5581	0,6376	0,7388	0,7062
${}^4F_{3/2} + {}^4F_{5/2}$	451	0,0615	0,1591	0,0730	0,1869	0,0788	0,1405	0,0955	0,1503
${}^2H_{9/2}$	407	0,1156	0,1309	0,1579	0,1518	0,1669	0,1733	0,1705	0,1885
${}^4G_{11/2}$	377	3,9857	4,0795	5,1122	5,1323	5,3141	5,3358	4,9645	4,9158
${}^4G_{9/2} + {}^4K_{15/2} + {}^4G_{7/2}$	365	0,9629	0,6162	0,9760	0,7060	0,9187	0,7391	1,2028	0,8128
		$\delta_s = 0,16$		$\delta_s = 0,12$		$\delta_s = 0,08$		$\delta_s = 0,16$	

		34	45	55			
Ω_2 (10^{-20} cm ²)		4,31	4,37	5,00			
Ω_4 (10^{-20} cm ²)		1,85	1,75	1,75			
Ω_6 (10^{-20} cm ²)		0,659	0,700	0,664			
τ_{rad} (ms)		9,42	9,22	9,56			
Transição	$\bar{\lambda}$	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}	S_{DE}^{exp}	S_{DE}^{cal}
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	(nm)	(x 10^{-20} cm ²)		(x 10^{-20} cm ²)		(x 10^{-20} cm ²)	
${}^4I_{13/2}$	1520	1,2292	1,2463	1,2880	1,2940	1,2301	1,2542
${}^4I_{11/2}$	970	0,4306	0,3831	0,4362	0,4008	0,4547	0,4044
${}^4I_{9/2}$	800	0,2388	0,3276	0,2149	0,3115	0,2088	0,3097
${}^4F_{9/2}$	651	1,2538	1,2968	1,2082	1,2644	1,1510	1,2434
${}^4S_{3/2}$	544	0,1903	0,1459	0,2066	0,1548	0,2100	0,1469
${}^2H_{11/2}$	520	3,7951	3,8983	3,8628	3,9081	4,2128	4,3509
${}^4F_{7/2}$	488	0,6319	0,6857	0,6134	0,6970	0,5949	0,6734
${}^4F_{3/2} + {}^4F_{5/2}$	451	0,0981	0,1473	0,1007	0,1563	0,1036	0,1483
${}^2H_{9/2}$	407	0,1843	0,1839	0,1885	0,1912	0,1878	0,1830
${}^4G_{11/2}$	377	5,0872	5,0129	5,0543	5,0259	5,6951	5,5968
${}^4G_{9/2} + {}^4K_{15/2} + {}^4G_{7/2}$	365	0,9870	0,7902	1,0208	0,7793	1,1084	0,7796
		$\delta_s = 0,10$		$\delta_s = 0,10$		$\delta_s = 0,14$	

Através da linha de força e do método de mínimos quadrados calculamos os parâmetros de Judd Ofelt. A barra de erro no gráfico abaixo (Figura 27) está relacionado a variação da área do pico de absorção discutido na seção 5.3 com aproximadamente 25% de erro nos parâmetros de Judd Ofelt.

Os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 obtidos para a amostra com 7% em massa de sílica, mostram boa concordância com os encontrados por L.F. C. Zonetti. ^[41]

Analisando o comportamento desses parâmetros em função da concentração de sílica podemos perceber uma pequena variação entre eles, resultado que nos sugere uma fraca interação do campo cristalino com o íon Er^{3+} mesmo alterando significativamente a concentração de sílica nas amostras.

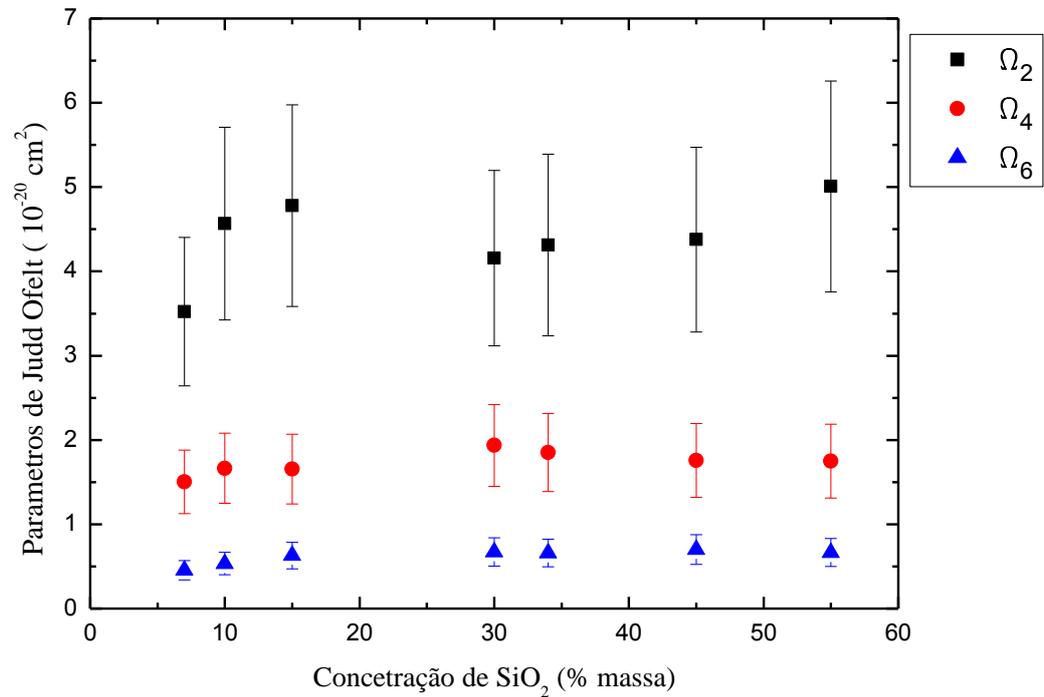


Figura 27: Gráfico dos parâmetros de Judd Ofelt em função da concentração de sílica.

Segundo resultados de EXAFS ^[43] o Er quando incorporado ao vidro aluminossilicato de cálcio tem como primeiros vizinhos 6 oxigênios, sugerindo uma simetria octaedral. Devido à grande estabilidade do Er é esperado que esta simetria se mantenha em toda a série de amostras. Assim esta pequena variação nos parâmetros de Judd-Ofelt é resultado de alterações na segunda esfera de coordenação, ou seja, nos segundos vizinhos.

Apesar de pequena, podemos observar, dentro do erro, uma tendência de aumento dos parâmetros com o aumento da quantidade de sílica. Considerando o exposto na seção 2.11.12, o aumento do parâmetro Ω_2 está relacionado ao aumento da valência do cátion formador de rede, no caso de vidros.

No sistema em estudo, estamos aumentando a quantidade de SiO₂ com a consequente redução de CaO e Al₂O₃. Ou seja, estamos aumentando a valência dos cátions de 2+ e 3+ no caso do Ca e Al, respectivamente, para 4+ no caso do Si.

Como mencionado anteriormente com o aumento da sílica diminuimos também a quantidade de oxigênios não ligados, variando a polarizabilidade eletrônica resultando em alterações na densidade eletrônica. Assim, variações nos parâmetros Ω_4 e Ω_6 , também são esperadas.

No entanto como mencionado acima as alterações são decorrentes de interações com a segunda esfera de coordenação e, portanto muito pequenas, de modo que estes parâmetros permanecem praticamente constantes para as diferentes matrizes.

A partir dos parâmetros de Judd-Ofelt calculamos as probabilidades de transição e o tempo de vida dos níveis excitados. Os resultados para o tempo de vida para o estado ${}^4I_{13/2}$ para as diferentes matrizes são mostrados na figura 28, juntamente com os valores do tempo de vida experimental. Na figura mostramos os valores para o tempo de vida calculado e experimental normalizados pelo tempo de vida para a amostra com menor quantidade de sílica (7% em massa).

Como podemos observar a variação no tempo de vida é muito pequena, e o comportamento em função da quantidade de sílica está em acordo com o calculado pelo modelo de Judd-Ofelt, ou seja a variação observada é consequência da alteração nos parâmetros de campo cristalino (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). E sua pequena variação é consequência das alterações com a segunda esfera e coordenação como já discutido. De forma que a eficiência quântica também não apresentou variações significativas, conforme demonstrado no gráfico da figura 29.

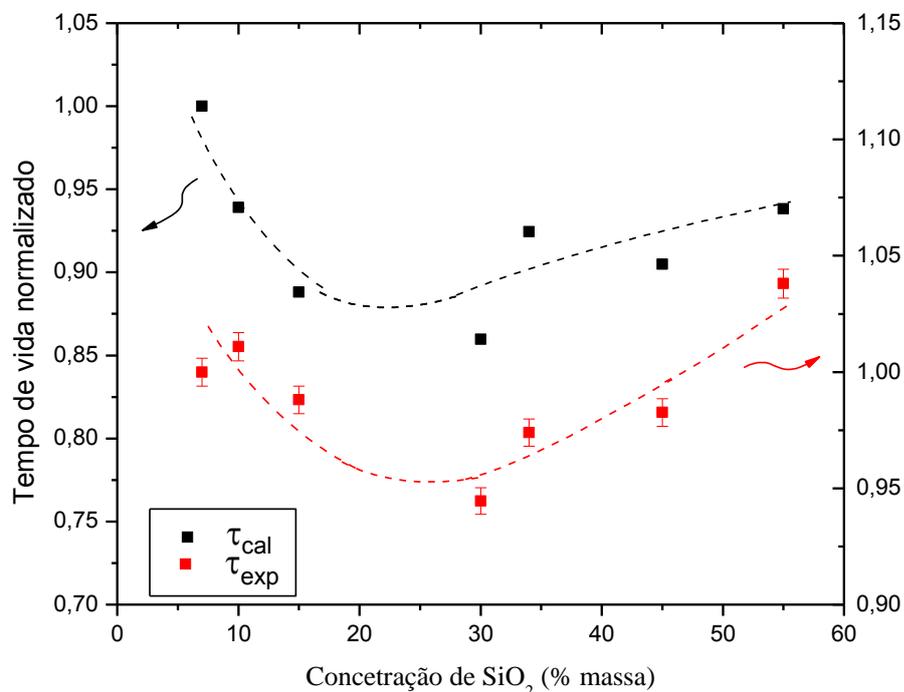


Figura 28: Comparação entre os tempos de vida de luminescência calculados pela teoria de Judd-Ofelt e o experimental. Para efeito de comparação os valores foram normalizados pelos obtidos para a amostra com menor quantidade de sílica.

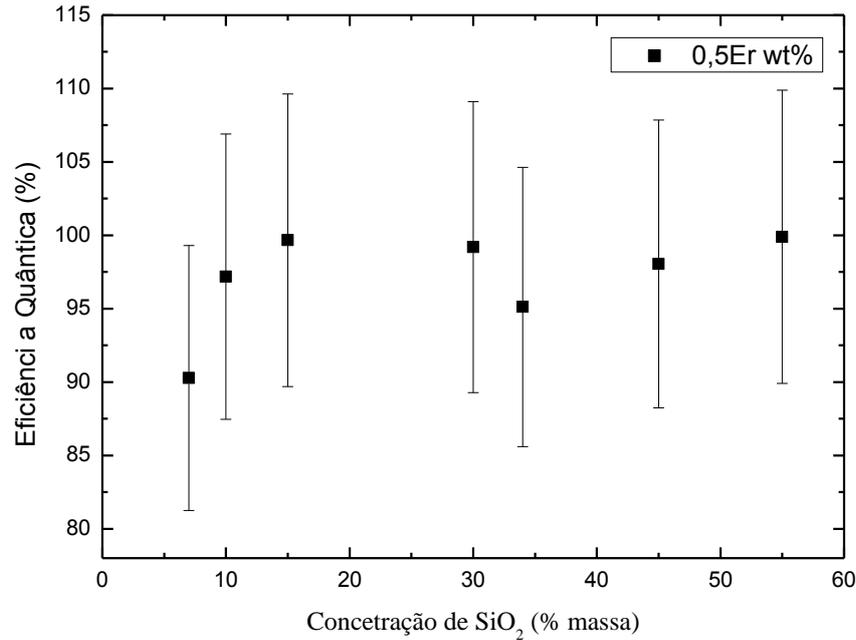


Figura 29: Gráfico do comportamento da eficiência quântica, em função da concentração de sílica.

A eficiência quântica calculada pela teoria de Judd Ofelt é dada pelo valor do tempo de vida experimental do estado excitado dividido pelo tempo de vida teórico, este com o mínimo de perda de energia em relação a intensidade de luz absorvida, por não atribuir efeitos dissipativos em seu modelo. Nossos resultados para eficiência quântica das amostras ficaram em torno de 95%. A barra de erro se deve ao erro experimental sobre o espectro de absorção, discutido na seção 5.3, que é de aproximadamente 10%.

Como já discutido o comportamento de pequena variação da eficiência quântica em função da concentração de sílica devido a estabilidade íon Er^{3+} já citadas na seção 2.8.1.

Uma forma objetiva para contornar o problema do espectro de absorção está no aumento da concentração do dopante, pois para baixas concentrações temos o erro experimental do coeficiente de absorção, como já discutido. Contudo para a medida do tempo de vida obtemos o valor que não é afetado pela alta transferência de energia entre os íons, o que ocorre para maiores concentrações do dopante. Esse efeito de transferência de energia está relacionado principalmente a absorção ressonante do nível $^4I_{13/2}$ (1530 nm), em que o íon que absorve a energia de excitação do laser, emite um fóton, com mesma energia do fóton absorvido, que logo é reabsorvido pelo íon vizinho, gerando a migração de energia entre os íons da matriz, esse processo ocorre repetidas vezes nas proximidades do íon emissor nesse estado, até o fóton absorvido de forma ressonante ser extinto. De forma que o resultado para o tempo de vida se torna superestimado gerando erros na eficiência quântica da matriz [82].

Contudo para concentrações maiores o erro experimental do coeficiente de absorção é menor no sentido de que os valores da eficiência quântica serão coerentes fisicamente, enquanto que para a o tempo de vida experimental o aumento da contração do dopante promove transferência de energia entre os íons, que acarretam um tempo de vida maior do que o real para a amostra. De forma que para obtermos resultados fisicamente coerentes da eficiência quântica, devemos utilizar a amostra com concentração acima de 0,5% em massa para diminuirmos o erro experimental da absorção e concentrações menores para não afetar significativamente o tempo de vida experimental pela transferência de energia entre os íons ^[41].

6 Conclusões e Perspectivas

Diante do objetivo principal de nosso trabalho em estudar a teoria de Judd Ofelt e aplicá-la ao conjunto de amostras preparadas por nosso grupo (GEFF), conseguimos compreender quais são os limites de aplicação desta teoria que tem o propósito de explicar qual a origem das transições $4f - 4f$ nos íons Terra Rara, que pelas regras de seleção da mecânica quântica, regras de Laporte, são proibidas por paridade, mas que são relaxadas pela interação do íon TR com o campo cristalino, que mistura a paridade de seus estados pela expansão do estado fundamental através da teoria de perturbação da mecânica quântica.

Por meio do estudo desta teoria compreendemos quais os parâmetros são necessários para se realizar os cálculos e obter os parâmetros de Judd Ofelt e o tempo de vida radioativo de cada amostra.

Aplicamos esta teoria a um conjunto amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopadas com 0,5% em massa de Érbio, variando a concentração de sílica de 7 a 55%. A partir dos resultados obtidos para as medidas de densidade, índice de refração, espectro de absorção e tempo de vida experimental, realizamos os cálculos para obtermos a eficiência quântica das amostras e constatamos que, assim como esperado, a eficiência quântica resultou em valores próximos de 95%. E após a análise das medidas realizadas confirmamos o erro experimental no espectro de absorção devido a refletância e espalhamento envolvidos na medida da transmitância, consequência da baixa concentração do dopante, o que nos geraram variações nos parâmetros de Judd Ofelt da ordem de 25%. Outro aspecto importante foi a correção da linha de força de dipolo elétrico para obtermos os parâmetros de Judd Ofelt sem a contribuição do dipolo magnético, conforme previsto pela teoria.

Contudo observando o comportamento para os parâmetros de Judd Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica concluímos que a variação na concentração de sílica não geraram variações significativas no comportamento desses parâmetros o que nos sugere uma pequena variação na interação do campo cristalino da matriz vítrea com o íon Er^{3+} mesmo variando a concentração de sílica das amostras significativamente, o que era esperado pelo fato de utilizarmos como dopante um íon com grande estabilidade de formação do estado de oxidação e também sua blindagem eletrônica da camada $4f$ pelas camadas mais externas $5d$ e $6s$ que minimizam o efeito do campo cristalino sobre esta camada. Outro fator importante é a diferença de energia entre o meta estado ${}^4I_{13/2}$ a qual medimos o tempo de vida radioativo, que não sofre dissipação de energia significativa por fônons devido a grande diferença de energia entre os

níveis fundamental ${}^4I_{15/2}$ e excitado ${}^4I_{13/2}$ que é da ordem de 6000 cm^{-1} , enquanto que energia de fônons para esses vidros é em torno de 1000 cm^{-1} , diminuindo significativamente a probabilidade de que 6 fônons absorvam essa energia para que o nível decaia não radioativamente.

Neste trabalho conseguimos compreender que, para baixas concentrações de dopante, temos agregado o erro experimental sobre a medida de absorção e conseqüentemente a eficiência quântica calculada pela teoria de Judd-Ofelt. Contudo o aspecto a favor da baixa concentração do dopante, da ordem de 0,5% em massa, é a baixa transferência de energia entre os íons resultando na medida experimental do tempo de vida não superestimada, o que ocorre para maiores concentrações de dopante. No entanto maiores concentrações de dopante minimizam o erro experimental do espectro de absorção e também os valores para os parâmetros de Judd Ofelt. De forma que, para os próximos estudos, faremos uma nova série de amostras variando a concentração de sílica com maiores concentrações de dopante, para diminuir o erro experimental no espectro de absorção, para obtermos resultados precisos sobre a eficiência quântica dos vidros aluminosilicatos de cálcio produzidos por nosso grupo.

Apêndice A

Pelo acoplamento Russel – Saunders e regra de Hund podemos escrever os estados eletrônicos a partir de seus números quânticos, S, L, J e J_z . O acoplamento Russel – Saunders ($S = \sum_i s_i$, $L = \sum_i l_i$) nos permite determinar os valores destes números quânticos. A configuração espectroscópica do estado fundamental ou de menor energia, utilizando as regras de Hund e o princípio de exclusão de Pauli, é encontrada em função do momento orbital total (L), spin total (S) e angular total ($J=L+S$)^[87]. Os elétrons irão ocupar os orbitais do átomo, seguindo o acoplamento Russel- Saunders que se definem a três regras:

1. O máximo valor de spin (S) permitido segundo o princípio de exclusão de Pauli.
2. O momento orbital total (L), do estado de mínima energia, tem o maior valor possível consistente com a regra de Hund. O primeiro elétron ocupa a camada com o máximo valor de $L_z(m_l) = l$, logo o seguinte com $m_l = l - 1$, assim sucessivamente. Se houver elétrons suficientes, tal que $m_l = -l$, os elétrons restantes começam ocupando as camadas com $m_l = l$ e assim em diante, mas com o spin contrário.
3. A degenerescência do conjunto de estados $(2L+1) \times (2S+1)$ evita-se considerando a interação spin-órbita $\lambda(L.S)$. Quando:

- a) $n \leq 2l + 1$, o momento angular total (J) é do estado fundamental é $J = |L - S|$.

- b) $n \geq 2l + 1$, o momento angular total (J) é do estado fundamental é $J = |L + S|$.

Onde (n) é o número de elétrons e (l) é o momento orbital da subcamada (f).

Simbolicamente os estados do níveis de energia são escritos em função L, S, e J. na qual S, P, D, F, G, H, I, K, L, representam os valores do momento angular $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,$ etc, respectivamente. Sendo a notação espectroscópica dos níveis das terras raras dada por: $^{2S+1}L_J$.

Er: Xe4f¹¹

$$\begin{array}{r}
 m_s = \begin{pmatrix} +1/2 \uparrow \\ -1/2 \downarrow \end{pmatrix} \\
 m_l =
 \end{array}
 \begin{array}{cccccccc}
 \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\
 -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3
 \end{array}$$

A partir da configuração acima podemos calcular o momento orbital total e o momento de spin total ^[88].

$$L = \sum_i l_i = 6 \qquad S = \sum_i s_i = 3/2$$

Como para o caso dos íons de Er^{3+} o número de elétrons ($n=11$) é maior que ($2l+1=7$), o momento angular total do estado fundamental é $J = |L + S| = 6 + 3/2 = 15/2$, com isso a configuração espectroscópica do estado fundamental é $L = 6, S = 3/2$ e $J = 15/2$.

$${}^{2S+1}L_J = {}^4I_{15/2}.$$

Apêndice B

Para escrevermos os auto estados $|l^N \gamma SLJM\rangle$ de forma a estabelecermos algumas relações de simetria para facilitarmos os cálculos, precisamos escreve-los utilizando os símbolos de Wigner para os coeficientes de Clebsch – Gordon que conectam os estados da base acoplada com os estados da base desacoplada ^[89]. Desta forma os símbolos de Wigner estão relacionados ao acoplamento de n momentos angulares de n elétrons do sistema. A fim de construir os auto estados do sistema multi-eletrônico, outro importante teorema é o teorema de Wigner Eckart para o tensor irredutível.

Como exemplo temos o acoplamento de dois momentos angulares

$$\begin{cases} \mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 \\ \mathbf{M} = m_1 + m_2 \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Na qual \mathbf{J} e \mathbf{M} são momento angular total e a componente na direção z do momento angular, respectivamente. Podemos escrever os auto estados da base acoplada $|j_1, j_2; JM\rangle$ como

uma combinação dos auto estados da base desacoplada $|j_1, j_1; m_1, m_2\rangle$ através dos coeficientes de Clebsch – Gordon.

$$|JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | JM\rangle \quad (\text{B.2})$$

Os símbolos 3-j de Wigner estão relacionados aos coeficientes de Clebsch – Gordon como: ^[90]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1-j_2+M}}{\sqrt{(2J+1)}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM\rangle \quad (\text{B.3})$$

Podemos escrever a base acoplada como:

$$|JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \frac{\sqrt{(2J+1)}}{(-1)^{j_1-j_2+M}} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \quad (\text{B.4})$$

Na qual

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = (-1)^{a-b-\gamma} \sqrt{\Delta(a, b, c)} \sqrt{(a+\alpha)! (a-\alpha)! (b+\beta)! (b-\beta)! (c+\gamma)! (c-\gamma)!} \\ \times \sum_t \frac{(-1)^t}{x(t)} \quad (\text{B.5})$$

Na qual $x(t) = t! (c-b+t+\alpha)! (c-a+t-\beta)! (a+b-c-t)! (a-t-\alpha)! (b-t+\beta)!$, e a soma se estande sobre todos os valores de t , para que todos os fatoriais $x(t)$ sejam ≥ 0 , e o coeficiente triangular $\Delta(a, b, c)$ é dado por, ^[91]

$$\Delta(a, b, c) = \frac{(a+b-c)! (a-b+c)! (-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \quad (\text{B.6})$$

E o acoplamento de três momentos angulares é dado pelo símbolo 6-j de Wigner.

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ U_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} = \sqrt{\Delta(j_1, j_2, j_3)\Delta(j_1, J_2, J_3)\Delta(J_1, j_2, J_3)\Delta(J_1, J_2, j_3)} \times \sum_t \frac{(-1)^t (t+1)!}{f(t)} \quad (\text{B.7})$$

A soma novamente se estende sobre todos os valores em que o fatorial $f(t)$ seja ≥ 0 .

Na qual

$$f(t) = (t - j_1 - j_2 - j_3)! \times (j_1 + j_2 + J_1 + J_2 - t)! (j_2 + j_3 + J_2 + J_3 - t)! (j_1 + j_3 + J_1 + J_3 - t)! \quad (\text{B.8})$$

As várias interações de sistemas de multi elétrons são regidas pelo tensor de operadores $T_q^{(k)}$, que transformam como os harmônicos esféricos $T_{q,k}(\theta, \phi)$. Durante o cálculo dos níveis de energia e intensidades de transição dos TR, surge a necessidade de avaliar os elementos da matriz de vários operadores de tensores que atuam em apenas uma parte do sistema, como só o momento angular orbital ou apenas o de Spin.

A aplicação do teorema de Wigner-Eckart facilita os cálculos desses elementos de matriz enormemente, fazendo uso dos elementos de matriz reduzidos. A formulação matemática para esse teorema é escrita da seguinte forma.

$$\langle \alpha; JM | T_q^{(k)} | \alpha'; J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \alpha; J || T^{(k)} || \alpha'; J' \rangle \quad (\text{B.9})$$

Onde o tensor de operador $T_q^{(k)}$ de ordem k desse elemento de matriz é calculado entre os dois estados $\langle \alpha; JM |$ e $| \alpha'; J' M' \rangle$, em que J' , M' são os números quânticos do momento angular total e a componente z do momento angular, respectivamente. Todos os outros números quânticos, se preciso for, são descritos por α e α' .

Apêndice C

Número de íons por centímetro cubico para amostras LSCAS.

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ cm}^3 \text{ de vidro pesa} & 2.9251\text{g} & \rightarrow 100\% \\ & X & \rightarrow 0.5\% \end{array}$$

$$\text{Logo, } X = 0.0146255\text{g/cm}^3$$

1 mol de Er_2O_3 (382, 52 g) possui 334.52 g de Er^{3+} . Logo, (Obs. O_3 tem 3 átomos de Oxigênio 16g = 48g e Er_2 tem 2 dois átomos de Erbío $2 \times 167.259 = 334, 52$ g).

$$\begin{array}{lcl} 382.52 \text{ g} & \rightarrow & 334.52 \text{ g} \\ 0.0146255 \text{ g/cm}^3 & \rightarrow & y \end{array}$$

$$y = 0.01279 \text{ g/cm}^3$$

1 mol de Er^{3+} (6.02×10^{23} íons) pesa 167.26 g. Logo,

$$\begin{array}{lcl} 6.02 \times 10^{23} \text{ íons} & \rightarrow & 167.26 \text{ g} \\ N & \rightarrow & 0.01279 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

Número de íons por centímetro cubico $N = 4.6 \times 10^{19}$ íons/cm³

Apêndice D

Rotina para os cálculos dos parâmetros de Judd Ofelt através do programa Excel, para CAS 34.

Através dos dados das amostras: número de íons por centímetro cubico, índice de refração e área do pico de absorção conseguimos calcular a linha de força experimental.

$$S_{DE}^{exp}(J,J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 N} \frac{1}{\lambda} \frac{(2J+1)n}{\lambda} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma$$

S'LJ' / ⁴ I _{15/2}	λ(nm)	N _o (Er/cm ³)	J	n	Área(nm.cm-1)	S(K)(cm ²)med	S(K)(cm ²)cal
⁴ I _{13/2}	1515	4,5070E+19	7,5	1,588395	11,3913	1,94455E-20	1,24627E-20
⁴ I _{11/2}	970	4,5070E+19	7,5	1,595762	1,6244	4,30622E-21	3,83073E-21
⁴ I _{9/2}	802	4,5070E+19	7,5	1,601808	0,7482	2,38768E-21	3,27624E-21
⁴ F _{9/2}	651	4,5070E+19	7,5	1,611364	3,2131	1,25382E-20	1,29677E-20
⁴ S _{3/2}	544	4,5070E+19	7,5	1,623469	0,4113	1,90255E-21	1,45922E-21
² H _{11/2}	520	4,5070E+19	7,5	1,627258	7,8659	3,79515E-20	3,89834E-20
⁴ F _{7/2}	488	4,5070E+19	7,5	1,633205	1,2348	6,31871E-21	6,85721E-21
⁴ F _{3/2} + ⁴ F _{5/2}	451	4,5070E+19	7,5	1,641721	0,1783	9,80642E-22	1,47308E-21
² H _{9/2}	407	4,5070E+19	7,5	1,655025	0,3056	1,84299E-21	1,8391E-21
⁴ G _{11/2}	377	4,5070E+19	7,5	1,666886	7,8876	5,08719E-20	5,01291E-20
⁴ G _{9/2} + ² K _{15/2} + ⁴ G _{7/2}	365	4,5070E+19	7,5	1,672469	1,4882	9,8699E-21	7,90217E-21

O próximo passo se consiste em calcular os parâmetros de Judd-Ofelt através do cálculo de mínimos quadrados.

$$\Omega = (M^\dagger M)^{-1} M^\dagger S_m$$

Na qual M é dados pelos elementos de matriz do tensor de elétrons escrito por W. T. Carnall.

[U ⁽²⁾] ²	[U ⁽⁴⁾] ²	[U ⁽⁶⁾] ²
0,0195	0,1173	1,4316
0,0282	0,0003	0,3953
0,0	0,1733	0,0099
0,0	0,5354	0,4618
0,0	0,0	0,2211
0,7125	0,4125	0,0925
0,0	0,1469	0,6266
0,0	0,0	0,2232
0,0	0,0189	0,2256
0,9183	0,5262	0,1172
0,0219	0,2631	0,3156

Onde S_m é escrito com a correção para linha de força de dipolo elétrico para a transição ⁴I_{13/2}.

Na qual subtraímos a linha de força de dipolo magnético para transição ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}.

$$S_{DM}^{cal}(J, J') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \alpha SLJJ_z | (L + 2S) | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \right|^2 = 0,715 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$$

Elemento de matriz para o dipolo magnético para transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [92]:

$$\langle S L J | (L + 2S) | S' L' J' \rangle = \langle S L J | (L + 2S) | S' L' J - 1 \rangle = \delta(s, s') \delta(L, L') \sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - j^2][j^2 - (L-s)^2]}{4J}}$$

$$\left\langle \frac{3}{2} \ 6 \ \frac{13}{2} \middle| (L + 2S) \middle| \frac{3}{2} \ 6 \ \frac{15}{2} \right\rangle = 4,382$$

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0 \\ \Delta J = -1 \end{cases}$$

$2S+1L_J \rightarrow 2S+1=4, S=3/2$.

S_{DE}^{exp}
1,23E-20
4,31E-21
2,39E-21
1,25E-20
1,90E-21
3,80E-20
6,32E-21
9,81E-22
1,84E-21
5,09E-20
9,87E-21

Realizando o cálculo de $\Omega = (M^\dagger M)^{-1} M^\dagger S_{DE}^{exp}$. Obtemos a matriz.

4,31E-20	Ω_2
1,85E-20	Ω_4
0,66E-20	Ω_6

A linha de força calculada é escrita pela equação

$$S_{DE}^{cal}(J, J') = \Omega_2 [U^{(2)}]^2 + \Omega_4 [U^{(4)}]^2 + \Omega_6 [U^{(6)}]^2$$

Ou seja

$$S_{DE}^{cal} = M\Omega$$

E a partir de S_{DE}^{cal} calcular a taxa de transição e o tempo de vida radioativo.

S' L' J'	λ (nm)	J	n	S(K)(cm ²)cal (elé)	S(K)(cm ²)cal (MD)	AJJ'DE (s-1)	A(JJ')DM (s-1)	t(s) = 1/ A(JJ')
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1530	6,5	1,588421	1,24627E-20	7,15E-21	64,8470	41,33	9,41784E-03
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	970	5,5	1,595968	3,83073E-21		92,6675		8,54737E-03
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	2705	5,5	1,584972	1,17965E-20	9,46E-21	12,8677	11,45	
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	802	4,5	1,601808	3,27624E-21		170,2716		5,07700E-03
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1739	4,5	1,587275	4,86000E-21		24,0551		
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	4651	4,5	1,583898	2,37218E-21	7,11E-21	0,6095	2,030	

Os elementos de matriz das transições intermediárias também foram tabeladas por W. T. Caranll.

Este exemplo foi feito para as transições ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$.

Utilizamos o modelo de Cauchy:

$$n(\bar{\lambda}) = A + \frac{B}{\bar{\lambda}^2}$$

Para ajustar o índice de refração para diferentes comprimentos de onda. Realizamos as medidas para o índice de refração com laser (He-Ne, $\lambda=632,8$ nm) e (He-Ne, $\lambda=594$ nm) para determinar as constantes A e B.

Na qual $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda médio, escrito como:

$$\bar{\lambda} = \sum_i \frac{I_i(\lambda)\lambda_i}{I_i(\lambda)}$$

Onde I é a intensidade do espectro de absorção no respectivo comprimento de onda ^[85].

Referências

1. Verma, R. D.; Ultraviolet Resonance Spectrum of the Iodine Molecule, *J. Chem. Phys.*, 1960, 32: 738-749.
2. A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**: p. 3613- 3617.
3. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra, *Nd₂O₃ doped low silica calcium Aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. *Journal of Applied Physics*, 1999. **85**: p. 8112.
4. Novatski, A., "Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente. Tese de doutorado em física." *Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá*. 2009.
5. Farias, A.M., *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. Dissertação de mestrado em física*. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
6. O.Laporte, *Z. Physik* **23** 135 (1924).
7. J.C. Slater, *The theory of complex spectra*, *Physical Review*, 34, 1293-1323, 1929.
8. CONDON, E. U., SHOTLEY, G. H.: *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, London, 1935).
9. J.H. Van Vleck - *J. Phys. Chem.* 41, 67-80 (1937).
10. L.J.F. Broer, et al., - *Physica XI*, 231- 250 (1945).
11. RACAH, G., *Physical Review*, 76, 1352, (1949).
12. B.R. Judd.; *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. *Phys Rev.* 127 (1962)
13. G. S. Ofelt.; *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. *The Journal of Chemical Physics*. 511 (1962).
14. CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.
15. NASCIMENTO, M. L. F.; L. A. Souza; E. B. Ferreira; E. D. Zanotto. *Can glass stability parameters infer glass-forming ability*. *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 3296-3308.
16. Oswaldo Luiz Alves, Lara de Fatima Gimenez e Ítalo Odone Mazali. *Cadernos de Temáticos – Química Nova na Escola*. Fev 2001.

-
17. Jaime Vitalino Santos. *Estudos de vidros Fosfatos Dopados com Terra Raras para Aplicação em fibras Ópticas e Guias de Ondas Planas*, Uberlândia. Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
 18. H. Rawson, *Properties and Applications of Glass*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (ano?).
 19. ZARZYCKI J. “*Glasses and Vitreous state*”, Cambridge University Press, (1991) 464 págs.
 20. J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
 21. Martins T.S. Isolani, P.C (2005). Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v.28, n. 1, p. 111 – 117.
 22. A. Abrão, em: *Química e Tecnologia das TR*. Série Tecnologia Mineral 66, CETEM/ CNPq, 1994.
 23. Andra Simone Stucchi de Camargo. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺*. São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
 24. B. G. Wybourne, em: *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publ. New York: Wiley and Sons, Int., 1965.
 25. Amaral, D.F., *Uso da luminescência Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺ – Er³⁺ em nano cristais óxidos*. Niterói: Instituto de Física - Universidade Federal Fluminense, 2010.
 26. Zachariasen, W.H., *Atomic arrangement in glass*. *J. Am. Chem. Soc*, 1932. 54: p. 3841–3851.
 27. J.E. Stanworth, "On the structure of glass," *J. Soc. Glass Technology*, vol. 32, pp. 154-172, 1948.
 28. Paula, P.M.N.d., *Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes concentrações de Dopantes*, in Instituto de Física - Programa de Pós-Graduação em Física. 2006, Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia. p. 153.
 29. Vanessa Menezes Martins. *Desenvolvimento e Caracterização Fototérmica de novos Materiais vítreos dopados com íons emissores Terras-Raras*. dissertação (mestrado em Física) – Depto. De Física, Universidade Federal de Uberlândia. 2009.
 30. SHEPHERD, E. S; RANKIN, G. A.; WRITHT, F. E. *The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia*. **Am. J. Sci.** v. 28, p. 293, 1909.

-
31. STANWORTH, J. E. *The Viscosity and Nature of Glass*. **J. Soc. Glass Technol.** v. 32, p. 154, 1948.
 32. SUN, K. H. *Alumino Glasses*. **Glass Ind.** v. 30, p. 199, 1949.
 33. FLORENCE, J. M.; GLAZE, F. W.; BLACK, M. H. *Transmission of near-infrared energy by some two- and three component glasses*. **J. Res. Nat. Bur. Stand.** v. 50, p. 187, 1953.
 34. DAVY, J. R. *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μm* . **Glass Technology.** v. 10, p. 32, 1978.
 35. C. Oprea, D. Togan, C. Popescu, *Thermochimica Acta*, 194, 165-173 (1992).
 36. DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE H.M. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience.
 37. DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H.M. (1963). *The Spectra of the doubly and triply ionized rare earths*. *Applied Optics*, v.2, n.7, p.675-683.
 38. E.V.Uhlmann, M.C. Winber, N.J. Kreidl, L.L. Burger, R. Zanoni, H.K. Chruich, J. *Non-Cryst. Solids*, 178, 15-22 (1994).
 39. Shelby, J. E. *Formation and Properties of Calcium Aluminosicate Glasses*. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, pp. 155-158, 1985.
 40. Steimacher, A. *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺ para a utilização como meio ativo para lasers de estado-sólido*. Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2008.
 41. Luiz Fernando da Costa Zonetti. *Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er³⁺ e Yb³⁺*. USP são carlos. 1999.
 42. Philippe M. Becker, Anders A. Olsson, Jay R. Simpson. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*. Academic Press, 1999.
 43. J. A. Sampaio and S. Gama. *EXAFS investigation of local structure of Er³⁺ and Yb³⁺ in low-silica calcium aluminate glasses*. *Physical review b* 69. 2004.
 44. Aline Milan Farias. *Estudo das Propriedades Luminescentes dos íons Eu²⁺ e Eu³⁺ Incorporados em Vidros Aluminosilicatos de Cálcio*. Universidade Estadual de Maringá, Pós Graduação em Física. Tese de Doutorado. 2013.
 45. Ricardo de Almeida Pinto. *Síntese de caracterização de vidro teluretos dopados com íon Er³⁺ e Eu³⁺ com nano partículas metálicas*. Dissertação de mestrado. Escola politécnica da universidade de são Paulo. 2009.
 46. Edison Puig Maldonado, Dinaldo de Castilho Matos. *Aspectos fundamentais da tecnologia de fibras ópticas*. Centro universitário são Camilo. 2003.

-
47. S. C. Zilio. Óptica Moderna – fundamentos e Aplicações. Instituto de Física São Carlos. USP, <http://www.fotonica.ifsc.usp.br>.
 48. <http://meteoropole.com.br/site/wpcontent/uploads/2012/12>.
 49. D. E. MCCVMBER, (1964). *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra*. PHYSICAL REVIEW, V. 136, N. 4A, p.954-957.
 50. A. Einstein, Physik Z. 18, 121 (1917).
 51. Elias Oliveira Serqueira, *Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de nd^{3+} no sistema vítreo snab ($SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$) nano estruturado com nano cristais de cds*. Tese de doutorado em física. Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia. 2010.
 52. Brian M. Walsh, *Judd Ofelt Theory: Principles and Practices*, Erice, Italy, 2005.
 53. O. L. Malta, L. D. Dias, *Intensity of 4f-4f transitions in glass materials*. Química Nova (2003) 889.
 54. Jackson J. D, *Classical Eletrodynamics*, second edition. University of California, Berkeley, 1962.
 55. Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia. *Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda*. São Paulo, Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas. 2004
 56. E. U. Condon, and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, London, 1935).
 57. J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Late University of California, Los Angeles.
 58. Alexander A. Kaminskii, *Laser Crystals - Their Physics and Properties*, Springer, 1981.
 59. A. R. Edmonds, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton, new Jersey, Princeton, University Press, 1957.
 60. Idelma aparecida alves terra. *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íon Tb^{3+} e Yb^{3+}* . São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
 61. El Sayed Yousef. *Er^{3+} ions doped tellurite glasses with high thermal stability, elasticity, absorption intensity, emission cross section and their optical application*: J. Alloys and Compounds 561 (2013) 234 – 240.
 62. Yuan Gao, Qiu-Hua Nie, Tie-Feng Xu, Xiang Shen. *Thermal stability, Judd Ofelt theory analysis and spectroscopic properties of a new Er^{3+}/Yb^{3+} - codoped germano-tellurite glass*: 61 (2005) 2822–2826.

-
63. M. J. Weber, T. E. Varitimos, and B. H. Matsinger. *Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*. Physical Review B, Vol 8, Number 1, 1973
 64. A. E. Siegman. Lasers. Stanford University. 1986.
 65. G.H. Shortley Phys. Rev. **57**, 225 (1940)
 66. E.F. Chilcice, S.P.A. Osório, E. Rodriguez, C.L. César, L.C. Barbosa. *Lifetime of the $4I13/2$ excited level of the Er^{3+} -ion in the glass system $TeO_2-WO_3-Na_2O-Nb_2O_5$* . Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”
 67. H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M Bettinelli and A. Speghini: J. Non-Crystal. Solids 240 (1998) 66.
 68. C. K. Jørgensen and R. Reisfeld: J. Less-Common Metals **93** (1983) 107.
 69. S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Soga and T. Hanada: Phys. Rev. **46** (1992) 3305.
 70. S. Tanabe and T. Hanada: J. Appl. Phys. **76** (1994) 3730.
 71. Y. Nageno, H. Takebe and K. Morinaga: J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 3081.
 72. S. Tanabe, K. Takahaea, M. Takahashi and Y. Kawamoto: J. Opt. Soc. Am. B **12** (1995) 786.
 73. R. Cases and M. R. Chamarro: J. Solid State Chem. **90** (1991) 313.
 74. S. Tanabe, K. Takahaea, M. Takahashi and Y. Kawamoto: J. Opt. Soc. Am. B **12** (1995) 786.
 75. M. Sandrini, *Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. Dissertação de mestrado em física." Departamento de Física, 2012.
 76. <http://www.splabor.com.br/luzcommerce/produtos/galeria/285.jpg>
 77. Shimadzu, *Analytical Balance Instruction Manual AUW220D*, Shimadzu corporation. Kyoto, Japan.
 78. Mychel Goncalves Silva. *Medida de indice de refracao de vidros atraves do angulo de Brewster*. Universidade Federal de Uberlandia Instituto de Fisica. 2008
 79. David J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics (3rd Edition) Hardcover – January 9, 1999.
 80. A.A. Kaminskii, Springer, Berlin, 1990 (Chapter 4).
 81. Viana, J. R. M. *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio, incorporados na matriz vítrea aluminossilicato de cálcio*. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.

-
82. Barbosa, M. J. *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Er e Yb. 84f*, Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.
 83. Max Born, Emil Wolt. *Principle of Optics*. Ed 6. (1980).
 84. A. Florez, Y. Messaddeq b, O.L. Malta , M.A. *Aegerter Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er 3+ ions in fluoroindate glass*. *Journal of Alloys and Compounds* 227 (1995) 135-140
 85. Dhiraj K. Sardar, William M. Bradley, and John J. Perez. *Judd–Ofelt analysis of the Er³⁺ 4f^{d1} absorption intensities in Er³⁺ doped garnets*. *Journal of Applied Physics*, volume 93, number 5, 2003.
 86. Vanessa Menezes Martins. *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de nd3+, er3+ e pr3+ e de pontos quânticos coloidais cdse/zns*. Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Federal de Uberlândia. 2013.
 87. Enver Fernández Chillce. *Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda*. Tese de doutorado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas. 2005
 88. Víctor Anthony García Rivera. *Fabricação e Caracterização de Guias de Onda para Amplificadores Ópticos Curtos com Vidros Germano-Teluritos*. São Paulo, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Universidade Estadual de Campinas. 2005
 89. Adelmo Saturnino De Souza. *Contribuição ao estudo de campo cristalino e transições 4f-4f em sistemas contendo lantanídeos*. Sergipe. Núcleo de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe. 2012
 90. B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965.
 91. A. Messiah, Clebsch–Gordan coefficients and 3j symbols, *Quantum Mechanics*, vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 1962, pp. 1054–1060.
 92. M. J. Weber. *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er'+ in LaF3*. *Physical Review*, Volume 157, Number 2. 10 May 1967