

Transições $4f \longleftrightarrow 4f$ Hipersensitivas a Mudanças no Meio

O. L. MALTA*

Departamento de Química da UFPe, Cidade Universitária, 50000 – Recife – PE, Brasil

M. FAUCHER** e P. CARO**

Laboratoire des Éléments de Transition dans les Solides, ER 210 CNRS, 1 Place A. Briand, 92190 Meudon-Bellevue France.

Recebido em 19 de Setembro de 1980

An expression for the Einstein's coefficient of spontaneous emission related to the "Pseudo-Multipolar Field", originally proposed by Jørgensen and Judd to account for "hypersensitivity", is derived from the crystal field expansion due to point dipoles localized at the atoms around the lanthanide ion Ln^{3+} . The expression is then applied to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ transitions of the Eu^{3+} ion in the LaF_3 host. The results are discussed, and compared with those obtained for the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ system.

Uma expressão para o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, relacionado com o "Campo Pseudo-Multipolar", originalmente proposto por Jørgensen e Judd para explicar o fenômeno "hipersensitividade" é obtida a partir de uma expansão que leva em conta a contribuição, para o campo cristalino, devida a dipolos pontuais localizados nos átomos ao redor do íon lantanídico Ln^{3+} . A expressão é então aplicada às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ do íon Eu^{3+} , na matriz LaF_3 . Os resultados são discutidos, e comparados com aqueles obtidos para o sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

*

Em visita ao Departamento de Física da UFPe.

1. INTRODUÇÃO

A história da espectroscopia dos lantanídeos, na realidade, teve seu início em fins do século passado. Entretanto, somente a partir de 1929, com o trabalho de Bethe¹, o interesse sobre os lantanídeos cresceu sensivelmente. Em seu trabalho, Bethe estimou a ordem de grandeza da ação do campo elétrico cristalino sobre os níveis de energia atômicos dos íons $4d$ e $4f$, a partir de um modelo bastante simples, conhecido como o modelo de cargas pontuais. Oito anos mais tarde, Van Vleck² discutiria o problema das intensidades das transições espectrais dos lantanídeos na presença de um campo cristalino, atribuindo as raias de absorção observadas às transições entre os níveis eletrônicos da configuração $4f^N$. O mecanismo vibrônico, foi considerado por Van Vleck como o responsável pela maioria das raias observadas; os mecanismos dipolar magnético e quadrípolar elétrico foram também discutidos.

Alguns trabalhos começaram a aparecer, em especial o trabalho realizado por Broer, Gorter e Hoogschagen³, trazendo uma série de novas e importantes informações sobre a espectroscopia dos lantanídeos. Desta vez, um estudo mais profundo foi realizado, no qual o mecanismo dipolar elétrico (que torna-se possível, no interior de uma configuração, devido a mistura entre configurações de paridades opostas, provocada pelos termos ímpares do campo cristalino) foi considerado como o principal responsável pelas raias observadas. Entretanto, os cálculos realizados nestes trabalhos foram semi-quantitativos, pois não havia na época um modelo que permitisse, de maneira relativamente simples, sua elaboração.

Tendo em vista as informações de base, certamente as mais incontestáveis, ou seja, a existência de transições espectrais no interior de uma configuração, era preciso a elaboração de um modelo para explicá-las de forma concisa e satisfatória; um primeiro passo neste sentido foi dado em 1962 por Judd⁴ e Ofelt⁵. Utilizando os métodos de Racah (Refs.6-9), estes autores elaboraram um procedimento teórico, que permite o cálculo das intensidades destas transições, no qual o hamiltoniano do campo cristalino é desenvolvido como uma série de operadores de uma partícula. A idéia central deste procedimento, consiste em considerar a mistura entre configurações de paridades opostas, utilizando-se teoria de perturbação até primeira ordem na função de onda, com os termos ímpa-

res do campo cristalino como potencial perturbador. Em seguida, os elementos de matriz, na aproximação de dipolo, são calculados considerando-se as configurações excitadas como totalmente degeneradas. Este último, é claramente um ponto fraco na teoria, entretanto, é ele o responsável pelas enormes simplificações nos cálculos.

Surgia então uma nova perspectiva, não só na indústria de LASERS como também na determinação de estruturas, níveis de energia e sondagens em sistemas cristalinos e biológicos, além de outros interesses espectroscópicos. Assim, depois de quase vinte anos, a teoria de Judd-Ofelt^{4,5} vem sendo utilizada, se bem que do ponto de vista puramente fenomenológico.

Existem, entretanto, alguns pontos que permanecem obscuros, dentre os quais dois merecem um destaque especial. Cálculos "ab-initio" de intensidades, através do formalismo Judd-Ofelt, têm se mostrado bastante insatisfatórios^{4,19}; isto tem sido atribuído¹¹ ao fato de que as integrais radiais utilizadas e o modelo de cargas pontuais são pouco realistas, no sentido de que efeitos de recobrimento, covalência e blindagem, não são levados em consideração. O segundo ponto concerne algumas transições, as quais são extremamente sensíveis à mudanças na circunvizinhança do íon lantanídico; estas transições foram chamadas por Jørgensen e Judd¹² de "hipersensitivas" e são, em geral, transições que obedecem às regras de seleção de quadripolo elétrico. Estes autores fizeram uma análise dos possíveis mecanismos que poderiam contribuir para o fenômeno de hipersensitividade, e concluíram que dipolos oscilantes, induzidos na circunvizinhança do íon lantanídico, pela radiação externa, produziam um campo de radiação cuja componente quadripolar levava este íon a efetuar transições no interior da configuração $4f^N$. Onze anos mais tarde, Mason, Peacock e Stewart¹³ abordariam o problema das transições hipersensitivas, para o qual propunham um mecanismo, em princípio diferente ("Acoplamento Dinâmico"), que ficou recentemente demonstrado¹⁴ como sendo equivalente ao mecanismo antes proposto por Jørgensen e Judd¹².

Este trabalho, é dedicado a elucidação do segundo ponto acima mencionado. Em particular, ao fato de que a componente 2^4 -polar, do campo de radiação produzido por estes dipolos oscilantes, não pode ser negligenciada. Uma descrição diferente do fenômeno, é feita a partir de uma correlação direta com a teoria do campo cristalino. Como aplicação dos

resultados teóricos, a matriz LaF_3 dopada com Eu^{3+} , para o qual os resultados experimentais foram determinados por Weber¹⁵, foi escolhida. Uma comparação é feita com os óxidos, em particular com o sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

2. OPERADORES TENSORIAIS – ELEMENTOS DE MATRIZ

Um operador tensorial irredutível, de ordem k , $T^{(k)}$, é definido como uma coleção de $(2k+1)$ componentes

$$T_k^{(k)}, T_{k-1}^{(k)}, \dots, T_q^{(k)}, \dots, T_{-k+1}^{(k)}, T_{-k}^{(k)}$$

as quais sob uma rotação do sistema de coordenadas, transformam-se de acordo com

$$D T_q^{(k)} D^{-1} = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^{(k)} T_{q'}^{(k)}$$

onde $D^{(k)}$ é uma matriz de rotação de Wigner¹⁶.

A importância dos operadores $T^{(k)}$, reside no fato de que qualquer interação, em particular as interações envolvidas na física atômica e molecular, pode ser escrita como uma combinação de operadores tensoriais irredutíveis. Além disto, estes operadores têm propriedades de simetria, com respeito as auto funções do momento angular, que permitem o cálculo de seus elementos de matriz, de forma simples e elegante.

O teorema de Wigner Eckart, permite escrever os elementos de matriz de $T_q^{(k)}$ como

$$\begin{aligned} \langle \alpha S L M_J | T_q^{(k)} | \alpha' S' L' J' M_J' \rangle &= (-1)^{k+J-J'} (2J+1)^{-1/2} \langle \alpha k q J M_J | k J' J M_J' \rangle \times \\ &\times \langle \alpha S L J || T^{(k)} || \alpha' S' L' J' \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

onde $\langle k q J M_J | k J' J M_J' \rangle$ é um coeficiente de Clebsh-Gordan, o qual está relacionado com o símbolo $3j$, $\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix}$, apenas pelo fator $(-1)^{k-J'+M}$ $(2J+1)^{-1/2}$. A quantidade $\langle \alpha S L J || T^{(k)} || \alpha' S' L' J' \rangle$, que carrega as informações físicas contidas em $T^{(k)}$, é chamada de elemento de matriz reduzido.

A equação (1) é comumente escrita na forma

$$\langle \alpha' S' L' J' M_{J'} | T_q^{(k)} | \alpha' S' L' J' M_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \langle \alpha' S' L' J' | T^{(k)} | \alpha' S' L' J' \rangle \quad (2)$$

A condição de não nulidade do símbolo $3j$ é respeitada se as relações

$$J + J' \geq k > |J - J'|$$

$$-M_J + q + M_{J'} = 0$$

são satisfeitas.

O elemento de matriz reduzida, pode ser expresso em termos do elemento de matriz duplamente reduzido, através da equação^{17,18,19}

$$\begin{aligned} \langle \alpha' S' L' J' | T^{(k)} | \alpha' S' L' J' \rangle &= (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \times \\ &\times \langle \alpha' S' L' | T^{(k)} | \alpha' S' L' \rangle \delta_{SS'} \end{aligned} \quad (3)$$

que é válida para operadores $T^{(k)}$ que não dependem de spin. A quantidade $\begin{Bmatrix} L & k & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix}$ é um símbolo $6j$.

Um exemplo típico de operadores $T^{(k)}$, são os operadores tensoriais irredutíveis de Racah⁷, $C^{(k)}$, os quais têm componentes dadas por

$$C_q^{(k)}(i) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_q^k(i) \quad (4)$$

onde Y_q^k é um esférico harmônico de ordem k . Os elementos de matriz dos operadores de Racah para uma configuração do tipo $n\ell^N$, são dados por

$$\begin{aligned} \langle n\ell^N \alpha' S' L' J' M_{J'} | C_q^{(k)} | n\ell^N \alpha' S' L' J' M_J \rangle &= (-1)^{S+L'+k-M_J} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ &\times \langle \ell || C^{(k)} || \ell \rangle \begin{pmatrix} M & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{Bmatrix} \langle n\ell^N \alpha' S' L' | U^{(k)} | n\ell^N \alpha' S' L' \rangle \delta_{SS'} \end{aligned} \quad (5)$$

onde

$$c_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N c_q^{(k)}(i),$$

$U^{(k)}$ é um operador tensorial irreduzível unitário¹⁹, e

$$\langle \ell || c^{(k)} || \ell \rangle = (-1)^\ell (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Os elementos de matriz duplamente reduzidos, do operador $U^{(k)}$, para as configurações p^N , d^N e f^N , foram calculados e tabelados por Nielson e Koster²⁰.

As equações e definições acima, constituem uma pequena parte, porém suficiente para os cálculos a serem desenvolvidos nas seções seguintes, da álgebra conhecida como álgebra dos tensores irreduzíveis, elaborada originalmente por Racah⁶⁻⁹.

3. O CAMPO PSEUDO-MULTIPOLAR

A radiação eletromagnética que atinge os átomos, que circundam o íon lantanídico, em um meio cristalino, induz dipolos que oscilam proporcionalmente ao campo elétrico desta radiação. Assim sendo, estes dipolos produzem um novo campo de radiação, que deve respeitar a simetria em torno do íon lantanídico, o qual denominamos de campo "Pseudo-Multipolar". Pretendemos, nesta seção, desenvolver uma expressão para o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, relacionado com este campo. Para este fim, seguiremos um caminho diferente daqueles propostos por Mason, Peacock e Stewart¹³, e Judd¹⁴.

Havíamos, previamente, obtido uma expressão²¹, que nos permite calcular a contribuição para o potencial cristalino, devido à dipolos pontuais localizados nos átomos ao redor do íon lantanídico. Esta expressão pode ser colocada na seguinte forma

$$\hat{W} = -e \sum_{\substack{kqq'q'' \\ \mu i}} (-1)^{k+q+q''+1} [4\pi(k+1)(2k+1)]^{1/2} \frac{\langle r^k \rangle}{R_\mu^{k+1}} \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & q'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times P_{q''}^{(1)}(\mu) Y_{q'}^{k+1}(\Omega_\mu) c_q^{(k)}(i) \quad (6)$$

onde os índices i e μ , indicam os elétrons $4f$, da configuração $4f^N$, e os átomos ao redor do íon Ln^{3+} (lantânídico) respectivamente. As quantidades $P_{q''}^{(1)}(\mu)$, representam as componentes tensoriais do momento dipolar, \vec{P} , localizado no μ -ésimo átomo cuja posição é dada por \vec{R}_μ . As quantidades Y_q^{k+1} e $C_q^{(k)}$, são os esféricos harmônicos de ordem $[2(k+1)+]$ e os operadores definidos pela Eq.(4), respectivamente. Estes últimos, atuam diretamente sobre os elétrons $4f$ cujas posições são dadas por \vec{r}_i . Com a radiação externa atingindo o sistema, $\text{Ln}^{3+} + \text{átomos vizinhos}$, o vetor \vec{P} passa a ser dado pela equação

$$\vec{P}(\mu) = \alpha_\mu \vec{E}(\mu) \quad (7)$$

onde α_μ é a polarizabilidade média do ν -ésimo átomo, e $\vec{E}(\mu)$ é o campo elétrico da radiação externa, calculado na posição \vec{R}_μ . Para obtermos as componentes tensoriais $E_{q''}^{(1)}(\mu)$, expressamos o vetor $\vec{E}(\mu)$, numa dada polarização, como

$$E(\mu) = E e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{R}_\mu - \omega t)} \vec{e}_M \quad (M = 0, \pm 1) \quad (8)$$

onde \vec{e}_M é um vetor esférico unitário¹⁷,

$$\begin{aligned} e_{\pm 1} &= \pm 1/\sqrt{2} (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) \\ \vec{e}_0 &= \vec{e}_z \end{aligned}$$

Em virtude da orientação arbitrária do íon Ln^{3+} , em um meio isotrópico, isto significa que estamos considerando o plano perpendicular a \vec{k} ("vetor de onda), coincidindo com um dos planos xy , zx ou zy . Cada uma das três situações pode ser levada em conta considerando-se os três valores de $M(0, \pm 1)$ cada um deles acompanhado de um peso estatístico igual a $1/3$. O resultado final deve ser multiplicado por dois, afim de se levar em conta as duas polarizações. Podemos expandir o vetor \vec{e}_M como?

$$\vec{e}_M = \sum_{q''} (-1)^{q''+M} \delta_{q'', -M} \vec{e}_{-q''} \quad (9)$$

Assumindo a aproximação de longos comprimentos de onda (e $i\vec{k} \cdot \vec{R}_\mu \approx 1$), obtemos

$$E_{q''}^{(1)}(\mu) = (-1)^M E_0 e^{i\omega t} \delta_{q'', -M} \quad (10)$$

A equação (6), pode então ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \hat{W}(t) = & -e E_0 e^{i\omega t} \sum_{\substack{kq q', \\ \mu i}} (-1)^{k+q+1} [4\pi(k+1)(2k+1)]^{1/2} \frac{\langle r^k \rangle}{R_{\mu}^{k+2}} \alpha_{\mu} \times \\ & \times \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & -M & -q' \end{pmatrix} Y_{q'}^{k+1}(\Omega_{\mu}) C_q^{(k)}(i) \end{aligned} \quad (11)$$

Os estados da configuração $4f^N$, são em geral combinação lineares dos estados, $|4f^N \alpha SLJM_J\rangle$, dados pelo acoplamento Russel-Saunders, ou seja

$$|4f^N \psi JM_J\rangle = \sum_{\alpha SL} A(\alpha SL) |4f^N \alpha SLJM_J\rangle \quad (12)$$

onde assumimos que o número quântico J , permanece aproximadamente um bom número quântico. A combinação linear (12), é comumente chamada de "acoplamento intermediário".

Seguindo-se o processo usual para se calcular probabilidades de transição (veja referência (22)), depois de integrarmos em todas as direções e somamos sobre as duas polarizações, encontramos a seguinte expressão para o coeficiente de emissão espontânea, do estado $|4f^N \psi JM_J\rangle$ para o estado $|4f^N \psi' J' M_{J'}\rangle$

$$\begin{aligned} S = & \frac{16 \omega^3 e^2}{3\hbar c^3 (2J+1)} \sum_M \sum_{kq q', \mu} (-1)^{k+q+1} [4\pi(k+1)(2k+1)]^{1/2} \frac{\langle r^k \rangle}{R_{\mu}^{k+2}} \alpha_{\mu} \times \\ & \times Y_{q'}^{k+1}(\Omega_{\omega}) \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & -M & -q' \end{pmatrix} \langle f || C^{(k)} || f \rangle \langle 4f^N \psi JM_J | U_q^{(k)} | 4f^N \psi' J' M_{J'} \rangle^2 \end{aligned}$$

onde μ é a frequência angular da transição. Deve ser notado, que ao incluímos o fator $(2J+1)^{-1}$ na equação acima, estamos assumindo uma distribuição populacional equivalente para as componentes Stark do nível emissor J . Esta aproximação não é rigorosa, tendo em vista algumas quebras de degenerescência em íons Ln^{3+} , pelo campo cristalino, que chegam a ser da ordem de 1000 cm^{-1} , entretanto o fato de que as componentes Stark misturam-se entre si, favorece sua validade.

É conveniente usarmos a relação

$$\gamma_{q'}^{k+1} = \left(\frac{4\pi}{2k+3}\right)^{1/2} e^2 \sum_{\mu} \frac{g}{R_{\mu}^{k+2}} \gamma_{q'}^{k+1}(\Omega_{\mu}) \quad (14)$$

onde os $\gamma_{q'}^{k+1}$ são parâmetros de campo cristalino, dados pelo modelo de cargas pontuais, e $-g_{\mu}$ representa a carga pontual no μ -ésimo vizinho. Em grande parte dos casos, estamos interessados na probabilidade de transição global $\psi_J \rightarrow \psi'_{J'}$, o que nos leva a efetuarmos a soma sobre M_J e $M_{J'}$ na expressão (13). Assim sendo, utilizando-se o teorema de Wigner-Eckart, e a relação de ortogonalidade dos símbolos $3j$

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = (2J+1)^{-1} \delta_{j'j} \delta_{m'm}$$

encontramos, a partir de (13) e (14)

$$S = \frac{4 \omega^3 \alpha^2}{3 \hbar c^3 g^2 e^2 (2J+1)} \sum_{kq'} (k+1) \langle r^k \rangle^2 \langle f || C^{(k)} || f \rangle^2 |\gamma_{q'}^{k+1}|^2 \times \\ \times \langle 4f^M \psi_J || U^{(k)} || 4f^M \psi'_{J'} \rangle^2 \quad (15)$$

onde assumimos que

$$\alpha_{\mu} = \alpha_{\mu'} = \dots = \alpha$$

$$g_{\mu} = g_{\mu'} = \dots = g$$

A expressão (15), precisa passar por duas importantes modificações. A primeira delas, relaciona-se com o fator corretivo de Lorentz,^{2,3}

$$\chi = \frac{n(n^2+2)}{9}$$

para o presente caso, onde n é o índice de refração do meio cristalino. A segunda modificação, concerne os fatores de blindagem^{1,4,2,4} $(1-\sigma_k)$, os

quais levam em conta a blindagem sofrida pelos eletrons $4f$, contra campos externos.

Devemos portanto, reescrever a expressão (15) na seguinte forma

$$S = \frac{4 \omega^3 \chi \alpha^2}{3\hbar c^3 g^2 e^2 (2J+1)} \sum_{kq'} (1-\sigma_k)^2 (k+1) \langle r^k \rangle^2 \langle f || C^{(k)} || f \rangle^2 \times \\ \times |\gamma_{q'}^{k+1}|^2 \langle 4f^N \psi_J || U^{(k)} || 4f^N \psi_{J'} \rangle^2 \quad (16)$$

A condição de não-nulidade do símbolo $\begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & n \end{pmatrix}$, exige que k seja par e menor ou igual a 2ℓ , portanto na expressão acima devemos ter $k = 2, 4, 6$. As quantidades $\langle 4f^N \psi_J || U^{(k)} || 4f^N \psi_{J'} \rangle^2$, foram tabeladas por Carnall, Crosswhite e Crosswhite²⁵, para toda a série Ln^{3+} dopados na matriz LaF_3 . As integrais radiais $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$, foram calculadas por Freeman e Watson²⁵, e recentemente recalculadas por Freeman e Desclaux²⁶.

4. HIPERSENSITIVIDADE

Para os íons Ln^{3+} , as transições $4f \leftrightarrow 4f$ que obedecem às regras de seleção para quadripolo elétrico, são extremamente sensíveis às mudanças em sua circunvizinhança química. Do ponto de vista experimental, seria suficiente definirmos como transições hipersensitivas, aquelas que variam sensivelmente suas intensidades, quando há uma mudança de ambiente químico.

Seria inútil, procurarmos uma explicação completa para o fenômeno "hipersensitividade", dentro da infra-estrutura da teoria de Judd-Ofeit^{4,5}. Esta teoria, que leva em conta as contribuições para as intensidades $4f \leftrightarrow 4f$, devido ao mecanismo dipolar elétrico, projeta os coeficientes S na seguinte forma¹,

$$S = \frac{4 e^2 \omega^2 \chi}{3\hbar c^3 (2J+1)} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle 4f^N \psi_J || U^{(k)} || 4f^N \psi_{J'} \rangle^2 \quad (17)$$

onde os Ω_k são os chamados parâmetros de intensidades. É interessante no-

tar, que no tratamento fenomenológico da equação acima, a equação (16) é automaticamente absorvida. Num cálculo "ab-initio", a dependência dos Ω_k com o campo cristalino é de tal forma, que torna-se impossível variarmos, do ponto de vista teórico, sensivelmente as transições que dependem sobretudo de $U^{(2)}$, sem provocarmos variações semelhantes nas transições que dependem de $U^{(4)}$.

Entretanto, vejamos como a equação (16) é capaz de prever o comportamento hipersensitivo as transições que dependem, primordialmente, de $U^{(2)}$. Primeiramente, deve ser notado que o termo mais importante em (16), é aquele para o qual $k=2$. Comparemos as contribuições, $k=2$ e $k=4$, em duas circunvizinhanças diferentes, com o íon Ln^{3+} ocupando sítios de simetria G e G' . Temos então

$$\frac{S^{(2)}}{S^{(2)'}} = \left(\frac{g'}{g}\right)^2 \frac{\chi}{\chi'} \left(\frac{\alpha}{\alpha'}\right)^2 \frac{\sum |\gamma_{q'}^3|^2}{\sum |\gamma_q^3|^2} \quad (18)$$

$$\frac{S^{(4)}}{S^{(4)'}} = \left(\frac{g'}{g}\right)^2 \frac{\chi}{\chi'} \left(\frac{\alpha}{\alpha'}\right)^2 \frac{\sum |\gamma_{q'}^5|^2}{\sum |\gamma_q^5|^2} \quad (19)$$

Os parâmetros γ_q^3 , são, em geral, bem mais sensíveis à mudança $G \rightarrow G'$ do que os parâmetros γ_q^5 .²⁷ Passando de uma simetria pontual G em Y_2O_3 por exemplo, para uma simetria pontual S_4 em CaWO_4 , a soma $\sum |\gamma_q^3|^2$ diminui por um fator de 100, enquanto que a soma $\sum |\gamma_q^5|^2$, permanece praticamente a mesma. Isto explica a maior sensibilidade associada com $k=2$, que com $k=4$ ou 6.

Estava, portanto, em posição para discutirmos o problema de hipersensitividade, em termos da geometria em torno do íon Ln^{3+} , e da polarizabilidade de seus vizinhos.

5. AS TRANSIÇÕES $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ E $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ DO ION Eu^{3+} NA MATRIZ LaF_3

O íon Eu^{3+} , apresenta uma fluorescência, que pode ser observada na região espectral 4100 - 8300 Å, que corresponde às transições dos

multipletes ${}^5D_{0,1,2,3}$, para o termo de base 7F . Em particular, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_7$ tem sido observada como sendo uma transição hipersensitivamente²⁷. As intensidades destas transições na matriz LaF_3 , foram determinadas experimentalmente por Weber¹⁵, nesta matriz o íon Eu^{3+} ocupa um sítio cuja simetria é C_2 de acordo com os dados cristalográficos apresentados por Cheetham, Fender, Fuess e Wright²⁸.

Para aplicarmos a equação (16) ao sistema $\text{LaF}_3 : \text{Eu}^{3+}$, faz-se necessário o cálculo das somas $C_0^k |\gamma_{q'}^{k+1}|^2$, $k = 2, 4, 6$, no modelo de cargas pontuais. A partir dos dados cristalográficos, os parâmetros $\gamma_{q'}^3$, $\gamma_{q'}^5$, e $\gamma_{q'}^7$, foram calculados (tabela 1) utilizando-se o programa PARAM, elaborado por um dos autores (M.F.) do presente trabalho. O número g ($g=1$ no caso do flúor, $g=2$ no caso do oxigênio), e o fator de blindagem a ($=0.6$) utilizados nos cálculos, foram os mesmos utilizados por Porcher²⁹. A polarizabilidade do íon F^- , foi calculada utilizando-se a expressão³⁰

$$a = \frac{3(n^2-1)R^3}{4\pi(n^2+2)}$$

onde R é a distância média entre os primeiros vizinhos e o íon Ln^{3+} , e n é o índice de refração do meio. Os resultados estão apresentados na ta-

Tabela I - Parâmetros $S_{q'}^k$, no modelo de cargas pontuais, para a matriz LaF_3 , em unidades de erg cm^{-k-1} (deve ser lembrado, que γ_p^t satisfazem a condição $\gamma_{-p}^t = (-1)^p \gamma_p^{t*}$)

$q' \backslash k+1$	3	5	7
0	-2.66×10^{11}	-1.50×10^{27}	-7.2×10^{42}
2	$-(0.73+i3.94) \times 10^{11}$	$(0.69+i0.99) \times 10^{27}$	$(5+i0.54) \times 10^{42}$
4	-	$(1.30+i1.20) \times 10^{27}$	$-(0.95+i0.72) \times 10^{42}$
6	-	-	$-(7.67+i2.47) \times 10^{42}$

$$\sum_{q'} |\gamma_{q'}^{k+1}|^2 \quad 39.17 \times 10^{22} \quad 1.14 \times 10^{55} \quad 23.5 \times 10^{85}$$

Tabela 2 - Valores de S (equação (16)), em s^{-1} , para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$, do Eu^{3+} na matriz LaF_3 . Para efeitos de consistência, os elementos de matriz reduzidos de $U^{(2)}$ e $U^{(4)}$ utilizados, foram os mesmos dados por Weber¹⁵.

Transição	LaF_3		Y_2O_3	
	$S(s^{-1})$	valor experim. (s^{-1})	$S(s^{-1})^{**}$	valor experim. (s^{-1}) ^{***}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	36.0	51.9	572.6	732.3
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	16.2*	27.4	91.6	75.0

* com $\sigma_4 \approx 0.0$; ** Referência 30; *** Referência 10.

bela 2, juntamente com os valores experimentais determinados por Weber¹⁵, assim como com os resultados previamente obtidos³⁰ para o sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$, onde o Eu^{3+} ocupa um sítio de simetria C_2 .

Estes resultados (tabela 2), podem ser considerados como bastante satisfatórios, tendo em vista as incertezas nos valores experimentais, e o fato de que outros mecanismos, como o dipolar elétrico e o vibrônico, também contribuem para as intensidades em questão. Eles são também, indicativos de que o mecanismo "Pseudo-Multipolar", constitui o mecanismo dominante das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. A contribuição, $k = 6$, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, de acordo com a equação (16), é negligível.

A grande diferença entre os valores de S , para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, deve-se sobretudo ao fato de que a soma $\sum_q |\gamma_q^3|^2$, diminui por um fator de 20 quando passamos da matriz Y_2O_3 para a matriz LaF_3 . Neste ponto, alguns detalhes merecem uma atenção especial. Na aplicação da equação (16) ao sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$, o valor $3(\bar{R}^3)$ foi assumido para a polarizabilidade do íon $O^{--31,32}$ ser argumentado que na matriz Y_2O_3 , há uma maior interpenetração dos elétrons dos primeiros vizinhos nos orbitais $4f$, diminuindo os efeitos de blindagem e portanto o valor de σ_2 . Em contra partida, o valor de $\alpha(O^{--})$, igual a $3(\bar{R})$, pode estar superesti-

mado³³, de tal forma que acreditamos nos valores apresentados na tabela 2, como sendo realistas.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, tentamos fortalecer a idéia de que o campo "Pseudo-Multipolar", e capaz de explicar os principais aspectos do fenômeno hipersensitividade, e que no cálculo de intensidades $4f^o \leftrightarrow 4f$, a expressão completa (equação (16)) deve ser considerada, sobretudo em alguns casos particulares como o da configuração $4f^N$, Pr^{3+} , em que os elementos de matriz, do operador tensorial $U^{(2)}$, para algumas transições importantes, são nulos ou muito pequenos³⁴.

Informações estruturais importantes, podem ser extraídas de dados experimentais, sobre hipersensitividade, analisados de acordo com a equação (16). Esperamos, assim, que um novo enfoque tenha sido dado, sobre parte do comportamento, interessante e peculiar, da configuração $4f^N$, a configuração dos íons lantanídicos.

Os autores expressam aqui, suas gratidões ao CNPq (M.F.), ao Banco Internacional de Desenvolvimento (P.C.), ao FINEP e ao Departamento de Física da UFPE (O.L.M.), pelo suporte financeiro e acomodações.

REFERÊNCIAS

1. H.A.Bethe, Ann.der Physik, 3, 133 (1929).
2. J.H.Van Vleck, J.Chem.Phys., 41, 67 (1937).
3. L.J.F.Broer, C.J.Gorter, J.Hoogschagen, Physica, 11, 231 (1945).
4. B.R.Judd, Phys.Rev., 127, 750 (1962).
5. G.S.Ofelt, J.Chem.Phys., 37, 511 (1962).
6. G.Racah, Phys.Rev., 61, 186 (1942).
7. G.Racah, Phys.Rev., 62, 438 (1942).
8. G.Racah, Phys.Rev., 63, 364 (1943).
9. G.Racah, Phys.Rev., 76, 1352 (1949).

10. W.F.Krupke, *Phys.Rev. A*, 145,325 (1966).
11. R.D.Peacock, *Structure and Bonding (Berlin)*, 22, 83 (1975).
12. C.K.Jørgensen, B.R.Judd, *Mol.Phys.*, 8, 281 (1964).
13. S.F.Mason, R.D.Peacock, B.Stewart, *Mol.Phys.*, 30, 1929 (1975).
14. B.R. Judd, *J.Chem.Phys.*, 70, 4830 (1979).
15. M.J.Weber, *Optical Properties of Ions in Crystals*, H. M. Crosswhite and H.W. Moos, eds., Wiley Interscience, N.York, 467 (1967).
16. E.P.Wigner, "Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra", Academic Press, N-York (1959) ‡
17. A.R.Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press, Princeton, N.Jersey (1957).
18. B.R.Judd, "Operator Techniques In Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill Book Company, N.York (1963).
19. B.L.Silver, "Irreducible Tensor Methods: An Introduction for chemists", Academic Press, N. York (1976).
20. C.W.Nielson, G.F.Koster, "Spectroscopic Coefficients for p^N , d^N and f^N Configurations", M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts (1964).
21. O.L.Malta, *Mol.Phys.*, 38, 1437 (1979).
22. A. S. Davidov, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, Oxford (1965).
23. W.B.Fowler, D.L.Dexter, *Phys.Rev.*, 228, 2154 (1962).
24. R.M.Sternheimer, M.Blume, R.F.Peierls, *Phys.Rev.*, 173, 376 (1968).
25. A.J.Freeman, R.E.Watson, *Phys.Rev.*, 227, 2058 (1962).
26. A.J.Freeman, J.P.Desclaux, *J. of mag. and magnetic Materials*, 12, 11 (1979).
27. R.D.Peacock, *J.Mol.Struct.*, 46, 203 (1978).
28. A.K.Cheetham, B.E.F.Fender, H.Fuess, A.F.Wright, *Acta Cryst.*, B94, 94 (1976).
29. P.Porcher, *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6*, (1977).
30. O.L.Malta, *aceito para publicação no Mol. Phys.*
31. K.Fanjas, *Structure and Bonding*, 3, 88 (1967).
32. C.K. Jørgensen, *Structure and Bonding*, 3, 106 (1967).
33. J.R.Tessman, A.H.Kahn, W.Shockley, *Phys.Rev.*, 92, 890 (1953).
34. O.L.Malta, G.F.de Sá, *aceito para publicação no Phys.Rev.Letters.*