

Isaías Gonzaga de Oliveira

APLICAÇÃO DO EFEITO RAMAN NO ESTUDO DO DESDOBRAMENTO DO NÍVEL
FUNDAMENTAL DO ÍON CROMO NA MATRIZ ALUMINATO DE GADOLÍNIO.

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Brasil

- 1991-

RESUMO.

Impurezas de Cr^{+3} em GdAlO_3 substituem Al^{+3} em sítios de simetria cúbica, tendo 8 Gd's vizinhos. A interação de troca entre o spin (3/2) do ion Cr no estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ e os spins (7/2) dos Gd's induz o desdobramento do quadruplete com separação ϵ , possibilitando o efeito Raman eletrônico com inversão de spin. No nosso modelo, o efeito Raman envolve os dois níveis de mais baixa energia do quadruplete ${}^4\text{A}_2$ do ion cromo que consideramos com spins 3/2 e 1/2. Neste trabalho estudamos a influência da interação spin-órbita como mecanismo de ruptura da proibição da regra de seleção de spin para as transições Raman. Calculamos para este uma secção de choque $\sigma \approx 10^{-32} \text{ cm}^2$, a qual é 4 ordens de magnitude menor que a do efeito Raman usual, devido a necessidade da interação spin-órbita para atender a regra de seleção de spin. ϵ pode ser estimado indiretamente através do efeito Franck-Condon magnético, característico deste material. A 1.5 K, $\epsilon \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ variando pouco com o campo magnético. Existem medidas preliminares do espectro Raman na região de 100 cm^{-1} , a 1.3K e campos magnéticos até 4.5T. Elas apontam discrepâncias que relatam uma maior complexidade do problema.

Ao professor J. P. Helman, que tornou possível a realização deste trabalho, por sua dedicada orientação científica, meus agradecimentos.

Meus agradecimentos ao professor Michel Degenter, por inestimável colaboração tanto na discussão do experimento quanto em permitir a utilização de dados experimentais ainda não publicados.

Ao professor Y. M. D' Aubigne, meus agradecimentos por permitir a utilização de trabalho ainda não publicado.

Ao professor Anibal O. Caride, meu reconhecimento por sua colaboração científica nas discussões envolvendo teoria de grupos.

Quero partilhar minha alegria com todos os meus amigos, que sempre me incentivaram.

SUMÁRIO.

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Lista de figuras.....	iv
1. Espalhamento da Luz pela Matéria.....	1
1.1 - Fórmula de Kramers-Heisenberg.....	1
1.2 - Espalhamento Rayleigh.....	6
1.3 - Espalhamento Thomson.....	9
1.4 - Efeito Raman.....	11
2. Descrição Geral do Sistema.....	16
2.1 - O íon cromo.....	16
2.2 - O aluminato de gadolínio.....	16
2.3 - O aluminato de gadolínio dopado com íon cromo.....	17
3. Estudo do desdobramento do nível fundamental do cromo trivalente no aluminato de gadolínio, via efeito Raman..	21
4. Espectro Raman do Cr^{+3} na matriz GdAlO_3	34
4.1 - Introdução.....	34
4.2 - Cálculo da ordem de grandeza do efeito Raman.....	35
5. O Efeito Franck-Condon no Sistema GdAlO_3	42
5.1 - Introdução.....	42
5.2 - Aplicação do Efeito Franck-Condon ao Sistema GdAlO_3 Dopado com Íon Cromo Trivalente.....	42

6. Discussão.....	44
Conclusão.....	45
Apêndice A: Equação de Kramers-Heisenberg.....	47
Apêndice B: Aplicação do Efeito Franck-Condon Magnético....	57
Apêndice C: Efeito Raman.....	61
Bibliografia.....	67

LISTA DE FIGURAS.

	PAG.
1.1 - Diagramas espaço-tempo para o espalhamento da luz.....	04
1.2 - Processos Stokes e Anti-Stokes.....	12
2.1 - Estrutura octaédrica do $GdAlO_3$	18
2.2 - Diagrama de fase magnética do $GdAlO_3$	19
2.3 - Estrutura cúbica do $GdAlO_3$	20
3.1 - Transição Raman com inversão de spin.....	22
4.1 - Espectro Raman para diferentes polarizações do laser e do raio espalhado.....	38
4.2 - Espectro Raman para polarização ab com H // b.....	39
4.3 - Espectro Raman para diferentes polarizações do laser e do raio espalhado em diferentes direções de H.....	40
4.4 - Intensidade Raman versus campo magnético.....	41
5.1 - Desdobramento do nível fundamental do Cr^{+3} no $GdAlO_3$..	43
B.1 - Diagrama de coordenadas de configuração para explicar	

o ciclo óptico.....	59
B.2 - Níveis de energia e ciclo óptico descrevendo o efeito Franck-Condon.....	60
C.1 - Aparência do espalhamento da luz.....	63
C.2 - Espectro Raman vibracional.....	63
C.3 - Espectro Raman rotacional.....	64
C.4 - Arranjo óptico típico.....	65
C.5 - Esquema do processo Raman com inversão de spin.....	65

1. ESPALHAMENTO DA LUZ PELA MATÉRIA.

Neste primeiro capítulo lembraremos a teoria do espalhamento da luz pela matéria em uma abordagem onde o campo de radiação é quantizado, como tratado da referência [1].

1.1 FÓRMULA DE KRAMERS-HEISENBERG.

Examinaremos o espalhamento de fótons por elétrons atômicos. Antes do espalhamento, o átomo está no estado A , e o fóton incidente é caracterizado por $(\vec{k}, \hat{\epsilon}^\alpha)$, onde \vec{k} é o vetor de onda e $\hat{\epsilon}^\alpha$ é o vetor polarização na direção α . Após o espalhamento, o átomo está no estado B e o fóton é caracterizado por $(\vec{k}', \hat{\epsilon}^{\alpha'})$. A hamiltoniana de interação entre os elétrons atômicos e o campo de radiação é:

$$H_{int} = \sum_i \left(-\frac{e}{2mc} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(x_i, t) + \mathbf{A}(x_i, t) \cdot \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}(x_i, t) \cdot \mathbf{A}(x_i, t) \right) \quad (1.1)$$

onde o somatório em i é sobre os vários elétrons que participam na interação. $\mathbf{A}(x_i, t)$ é o operador de campo da radiação cuja forma explícita é dada por:

$$\mathbf{A}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} c \left(\frac{1}{2\omega} \right)^{1/2} \left[a_{\mathbf{k}, \alpha}(t) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{x})] + a_{\mathbf{k}, \alpha}^+(t) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{x})] \right] \quad (1.2).$$

V é o volume de normalização, ω a frequência da radiação e $a_{\mathbf{k},\alpha}^{(t)} = a_{\mathbf{k},\alpha}^{(0)} \exp(-i\omega t)$. Aproximaremos $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) \cong 1$, uma vez que na região onde a função de onda é importante temos a desigualdade $\vec{k} \cdot \vec{x} \ll 1$, esta é chamada aproximação de dipolo. Os operadores $a_{\mathbf{k},\alpha}$ atuam sobre estados do fóton, x_i refere-se à coordenada do i -ésimo elétron. e e m são respectivamente a carga e a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo. A hamiltoniana de interação possui termos lineares em A , tais como $(A \cdot p)$ e termos quadráticos, $(A \cdot A)$. Como A altera o número de fótons, $A \cdot p$ não contribui, em primeira ordem, a processos de espalhamento que não altere o número de fótons. Por outro lado, o termo $A \cdot A$ contém aa^+ , a^+a , aa , a^+a^+ , onde apenas os dois primeiros termos contribuem a tais processos, uma vez que $a_{\mathbf{k}',\alpha'}^+$ e $a_{\mathbf{k},\alpha}$ são respectivamente os operadores criação para (\mathbf{k}',α') e aniquilação para (\mathbf{k},α) . Assim, o elemento de matriz para processos onde não ocorra uma variação efetiva do número de fótons é dado por:

$$\begin{aligned} \langle B; \mathbf{k}',\alpha' | H_{int} | A; \mathbf{k},\alpha \rangle &= \langle B; \mathbf{k}',\alpha' | \frac{e^2}{2mc} A \cdot A | A; \mathbf{k},\alpha \rangle \\ &= \langle B; \mathbf{k}',\alpha' | \frac{e^2}{2mc} (a_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ + a_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ a_{\mathbf{k},\alpha}) \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} 2 \hat{\epsilon}(\alpha) \hat{\epsilon}(\alpha') \\ & * \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{x} - i(\omega - \omega')t] | A; \mathbf{k},\alpha \rangle \\ &= \frac{e^2}{2mc^2} \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} 2 \hat{\epsilon}(\alpha) \cdot \hat{\epsilon}(\alpha') \exp[-i(\omega - \omega')t] \langle A | B \rangle. \end{aligned}$$

Em primeira ordem de aproximação a amplitude de transição do estado $|\ell\rangle$ ao estado $|m\rangle$, $c_{m\ell}^{(1)}$ é dada por:

$$c_{m\ell}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle m | H_{int}(t_1) | \ell \rangle \exp[i(E_m - E_\ell)t_1] \quad (1.3)$$

onde \hbar é a constante de Planck, E_m e E_ℓ são respectivamente a energia do estado m e a energia do estado ℓ . Desta forma aqui temos:

$$c_{A_k\alpha, B_{k'}\alpha'}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{c^2\hbar}{2V\sqrt{\omega\omega'}} 2\delta_{AB} \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} \int_0^t e^{i(\hbar\omega' + E_B - \hbar\omega - E_A)t_1/\hbar} dt_1 \quad (1.4)$$

onde $\omega = |k|c$ e $\omega' = |k'|c$.

Embora A.p não contribua em primeira ordem a processos onde o número de fótons permaneça inalterado, podemos tratar a interação A.p em segunda ordem de perturbação atuando juntamente com a interação A.A. A interação A.p atuando em t_1 pode aniquilar um fóton incidente (k, α) ou criar um fóton emergente (k', α') . Quando a interação A.p atua novamente em t_2 que é após t_1 , esta deve necessariamente criar (k', α') se este ainda não o tiver sido criado. Por outro lado, se o fóton emergente foi criado mas o fóton incidente ainda não foi destruído, a interação A.p atuando em $t_2 > t_1$ deve aniquilar o fóton incidente (k, α) . Entre t_1 e t_2 o átomo está no estado I

que, em geral, é diferente de A e B . Existem dois tipos de estados intermediários: Um onde o átomo está no estado I e não existem fótons presentes; e outro no qual o átomo está no estado I e ambos fótons incidente e emergente estão presentes. Figuras 1.1a e 1.1b.

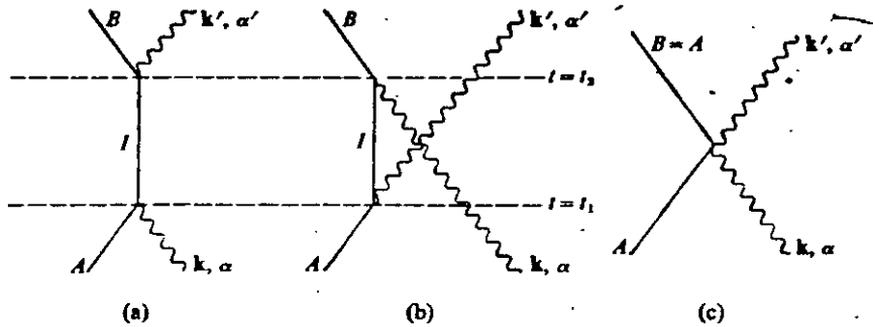


fig.1.1 Diagramas espaço-tempo para espalhamento da luz.

Considerando a contribuição dos termos $A.p$ e $p.A$ na 2ª ordem devemos escrever a amplitude de transição como segue:

$$c \cong c^{(1)} + c^{(2)}$$

onde $c_{ml}^{(2)}$ é dado por:

$$c_{ml}^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt'' \langle m | H_{int}(t'') | n \rangle \exp[i(E_m - E_n)t''/\hbar] c_{nl}^{(1)}(t'')$$

$$= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_n \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle m | H_{int}(t'') | n \rangle \exp[i(E_m - E_n)t''/\hbar] \cdot$$

$$\langle n | H_{int}(t') | \ell \rangle \exp[i(E_n - E_\ell)t'/\hbar] \quad (1.5)$$

A amplitude de transição neste caso:

$$c_{Ak\alpha, Bk'\alpha'}^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega\omega'}} \left(\frac{e}{m c}\right)^2 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1$$

$$\left\{ \sum_I \langle B | p' | I \rangle \exp[i(E_B - E_I + \hbar\omega')t_2/\hbar] \langle I | p | A \rangle \exp[i(E_I - E_A - \hbar\omega)t_1/\hbar] \right.$$

$$+ \left. \sum_I \langle B | p | I \rangle \exp[i(E_B - E_I - \hbar\omega)t_2/\hbar] \langle I | p' | A \rangle \exp[i(E_I - E_A + \hbar\omega)t_1/\hbar] \right\} =$$

$$- \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega\omega'}} \left(\frac{-e^2}{mc}\right)^2 \sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right) *$$

$$* \int_0^t e^{i(\hbar\omega' + E_B - \hbar\omega - E_A)t_2/\hbar} dt_2 \quad (1.6)$$

onde temos abreviado $p' = \vec{p} \cdot \hat{\epsilon}(\alpha')$ e $p = \vec{p} \cdot \hat{\epsilon}(\alpha)$ que representam os produtos escalares entre o momento linear e o vetor polarização na direção α' e α respectivamente, ainda $P_{BI} = \langle B | \vec{p} | I \rangle$, $P'_{BI} = \langle B | \vec{p}' | I \rangle$, $P_{IA} = \langle I | \vec{p} | A \rangle$ e $P'_{IA} = \langle I | \vec{p}' | A \rangle$. Temos usado a aproximação dipolar. A probabilidade de transição por unidade de tempo é obtida combinando $c^{(1)}$ e $c^{(2)}$ como segue:

$$W = \int \frac{d}{dt} |c^{(1)} + c^{(2)}|^2 \rho_E dE \quad (1.7)$$

onde $\rho_E dE$ é o número de estados permitidos no intervalo de energia $[\hbar\omega', \hbar(\omega' + d\omega')]$.

$$d\rho = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{\hbar c^3} d\Omega \quad (1.8)$$

assim temos,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{\hbar c^3} *$$

$$\left| \delta_{AB} \varepsilon^{(\alpha)} \varepsilon^{(\alpha')} - \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega'} \right) \right|^2$$

(1.9)

Para obtermos a secção de choque diferencial devemos dividir esta probabilidade de transição pelo de fluxo de fótons incidentes que é c/V , já que inicialmente existe apenas um fóton em uma caixa normalizada de volume V . Assim, a secção de choque é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \left| \delta_{AB} \hat{\varepsilon}^{(\alpha)} \hat{\varepsilon}^{(\alpha')} - \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega'} \right) \right|^2 \quad (1.10)$$

onde $r_0 = \frac{e^2}{4\pi mc^2} \cong 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm, é o raio clássico do elétron. Esta equação foi obtida primeiramente por Kramers e Heisenberg.

1.2 ESPALHAMENTO RAYLEIGH.

Caso em que $A = B$ e $\omega = \omega'$. Esta situação corresponde ao

espalhamento elástico da luz. Para simplificar a equação (1.10) reescrevemos $\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$, $\hat{\epsilon}^{(\alpha')}$, usando a relação de comutação entre X e P, a completeza dos estados intermediários I e a relação

$$P_{IA} = im\omega_{IA} X_{IA}; \quad (1.11)$$

ou seja

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_I \left[(\vec{x} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{AI} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{IA} - \right. \\ &\quad \left. (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{AI} (\vec{x} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{IA} \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_I \left[\frac{(\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{AI} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{IA}}{-im\omega_{IA}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{AI} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{IA}}{im\omega_{IA}} \right] \\ &= \frac{1}{m\hbar} \sum_I \left(\frac{1}{\omega_{IA}} \left[(\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{AI} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{IA} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')})_{AI} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha)})_{IA} \right] \right); \quad (1.12) \end{aligned}$$

onde $\omega_{IA} = (E_I - E_A)/\hbar$. Os termos em (1.10) se combinam, tal que

$$\begin{aligned}
 \delta_{AA} \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \hat{\epsilon}^{(\alpha')} &= \frac{1}{m} \sum_I \left(\frac{P'_{AI} \cdot P_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{P_{AI} \cdot P'_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right) \\
 &= - \sum_I \left\{ \left(\frac{1}{\omega_{IA}} \right) \left[P_{AI} \cdot P'_{IA} + P'_{AI} \cdot P_{IA} \right] - \left[\frac{P'_{AI} P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{AI} P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega} \right] \right\} \\
 &= -\frac{1}{m\hbar} \sum_I \left[P_{AI} \cdot P'_{IA} \left(\frac{1}{\omega_{IA}} - \frac{1}{\omega_{IA} + \omega} \right) + \right. \\
 &\qquad \qquad \qquad \left. P'_{AI} \cdot P_{IA} \left(\frac{1}{\omega_{IA}} - \frac{1}{\omega_{IA} - \omega} \right) \right] \\
 &= \frac{1}{m\hbar} \sum_I \left[\frac{\omega P'_{AI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IA} (\omega_{IA} - \omega)} + \frac{-\omega P_{AI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA} (\omega_{IA} + \omega)} \right]. \tag{1.13}
 \end{aligned}$$

Rearrmando o denominador, encontramos:

$$-\frac{1}{m\hbar} \sum_I \left[\frac{\omega}{\omega_{IA}^2} \left(P'_{AI} \cdot P_{IA} - P_{AI} \cdot P'_{IA} \right) + \frac{\omega^2}{\omega_{IA}^2} \left(\frac{P'_{AI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IA} + \omega} + \frac{P_{AI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} \right) \right] \tag{1.14}$$

considerando ainda:

$$\begin{aligned}
 \sum_I \left[\frac{1}{\omega_{IA}^2} \left(P'_{AI} \cdot P_{IA} - P_{AI} \cdot P'_{IA} \right) \right] &= m^2 \sum_I \left(X'_{AI} \cdot X_{IA} - X_{AI} \cdot X'_{IA} \right) \\
 &= m^2 ([X', X])_{AA} = 0
 \end{aligned}$$

obtemos no limite quando $\omega \ll \omega_{IA}$, a secção de choque Rayleigh, dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{r_0}{m \hbar}\right)^2 \omega^4 \left| \sum_I \frac{1}{\omega_{IA}^3} \left(P'_{AI} \cdot P_{IA} + P_{AI} \cdot P'_{IA} \right) \right|^2 \\ &= \left(\frac{m r_0}{\hbar}\right)^2 \omega^4 \left| \sum_I \frac{1}{\omega_{IA}} \left(X'_{AI} \cdot X_{IA} + X_{AI} \cdot X'_{IA} \right) \right|^2 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Assim vemos que a secção de choque do espalhamento elástico para comprimentos de ondas grandes varia com a quarta potência da frequência da radiação, ω^4 . Para átomos em gases incolores a onda de luz correspondente à frequência característica está na região ultravioleta. Portanto, a aproximação $\omega \ll \omega_{IA}$ é boa para ω na região visível. Esta teoria explica porque o céu é azul e o ocaso é vermelho.

1.3 ESPALHAMENTO THOMSON.

Consideremos agora o caso oposto em que a energia do fóton incidente é muito maior que a energia de ligação atômica. Assim ignoramos os dois últimos termos em (1.10), uma vez que $\hbar\omega$ é muito maior que $P'_{AI} P_{IA}/m$, então o espalhamento é devido somente ao elemento de matriz correspondente ao gráfico 1.1-c. O termo $\delta_{AB} \hat{\epsilon}(\alpha) \cdot \hat{\epsilon}(\alpha')$ independe da natureza da ligação do elétron atômico. A secção de choque neste caso encontrada coincide com a secção de choque do espalhamento da luz por um elétron livre, primeiramente obtida por J.J.Thomson:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \hat{\epsilon}(\alpha) \cdot \hat{\epsilon}(\alpha') \right|^2. \quad (1.16)$$

Esta expressão é independente de ω . Integrando esta expressão em todo o espaço obtemos a secção de choque total dada por:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 = 6.65 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2. \quad (1.17)$$

É interessante comparar o tratamento quântico do espalhamento Rayleigh e do espalhamento Thomson com o tratamento clássico. O espalhamento da luz pela matéria pode ser visualizado na eletrodinâmica clássica em duas etapas:

a) O elétron ligado oscila quando está exposto a um campo elétrico dependente do tempo.

b) O elétron oscilante emite uma onda eletromagnética.

Para o modelo de elétron ligado submetido a uma força obedecendo a lei de Hooke, o deslocamento \vec{x} na presença do campo elétrico aplicado, $E_0 \exp(-i\omega t)$, satisfaz a equação diferencial[2]:

$$x'' + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.18)$$

onde ω_0 é a frequência angular característica do oscilador. Sabendo que a aceleração do elétron é dada por:

$$x'' = - \frac{e}{m} \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 E_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.19)$$

e o módulo vetor de Poynting dado por:

$$P = \frac{e^2 \cdot \text{sen}^2 \theta \cdot |\vec{x}''|^2}{4\pi |\vec{R}|^2 c^3} \quad (1.20)$$

onde \vec{R} é raio desde o dipolo ao ponto considerado, θ é o ângulo entre \vec{x}'' e \vec{R} . Tomando a média temporal de P e introduzindo $I_0 =$

$\frac{c}{8\pi} E_0^2$ sendo a intensidade média da luz incidente, temos:

$$\langle p \rangle = \sigma \frac{I_0}{R^2}.$$

Podemos escrever a secção de choque de espalhamento:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \quad (1.21)$$

para $\omega \ll \omega_0$ nós temos a dependência ω^4 da eq. (1.15), quando temos $\omega \gg \omega_0$, σ não depende de ω como na eq. (1.17).

1.4 EFEITO RAMAN.

A fórmula de Kramers-Heisenberg também pode ser aplicada no caso do espalhamento inelástico em que $\omega \neq \omega'$ e $A \neq B$. Em física atômica este fenomeno é chamado efeito Raman, após C.V.Raman ter observado um deslocamento na frequência de radiações espalhadas em soluções líquidas. Este efeito foi previsto anteriormente por A. Smekal [3]. Quando um fóton de energia $\hbar\omega$ é espalhado por um átomo no estado A , este átomo alcança um estado excitado I e logo em seguida decai em um estado B , e o fóton emergente sai com energia $\hbar\omega'$. Se o estado A tem maior energia que o estado B teremos a presença da linha de Anti-Stokes no espectro Raman. Caso contrário teremos a presença da linha de Stokes. Figuras 1.2-a e 1.2-b.

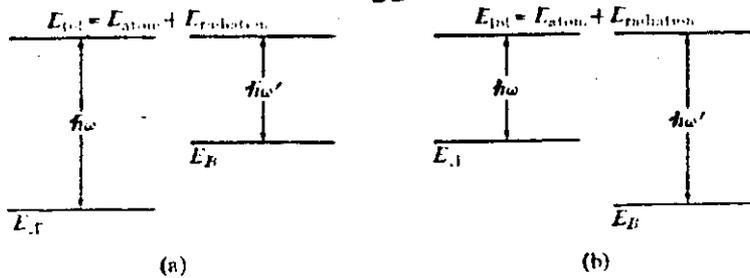


fig.1.2 (a) linha de Stokes, (b) linha de Anti-Stokes.

Reescrevendo a eq. (1.10) dentro das condições do espalhamento Raman, $A \neq B$ e $\omega \neq \omega'$, temos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{r_0}{m h} \right)^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \left| \sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right|^2. \quad (1.22)$$

Reescrevemos esta equação em termos dos operadores de dipolos elétricos, para conseguirmos a dependência em ω^4 da secção de choque Raman. Arrumando os denominadores, levando em consideração a conservação da energia ($\omega_{IA} - \omega = \omega_{IB} - \omega'$), temos:

$$\frac{1}{\omega_{IA} - \omega} = \frac{1}{\omega_{IB}} + \frac{\omega'}{\omega_{IB} \omega_{IA}} + \frac{\omega' \omega}{\omega_{IA} \omega_{IB} (\omega_{IA} - \omega)} \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{\omega_{IA} + \omega'} = \frac{1}{\omega_{IA}} - \frac{\omega'}{\omega_{IB} \omega_{IA}} + \frac{\omega' \omega}{\omega_{IA} \omega_{IB} (\omega_{IB} + \omega)} \quad (1.23)$$

ficando,

$$\sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) =$$

$$\sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IB}} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA}} \right. \\ \left. \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA} \omega'}{\omega_{IA} \omega_{BI}} + \frac{P'_{BI} \cdot P_{IA} \omega'}{\omega_{IA} \omega_{BI}} \right. \\ \left. \frac{P'_{BI} \cdot P_{IA} \omega \omega'}{(\omega_{IA} - \omega) \omega_{BI} \omega_{IA}} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA} \omega \omega'}{(\omega_{IA} - \omega) \omega_{IA} \omega_{BI}} \right)$$

Estudando este desenvolvimento com o auxílio da eq.(1.11), teremos:

1^o termo:

$$\sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IB}} + \frac{P_{BI} \cdot P'_{IA}}{\omega_{IA}} \right) = \sum_I \left(im\omega_{BI} \frac{X'_{BI} \cdot P_{IA}}{\omega_{IB}} \right. \\ \left. + im\omega_{IA} \frac{P_{BI} \cdot X'_{IA}}{\omega_{IA}} \right) \\ = im \sum_I \left(P_{AI} \cdot X'_{IA} - X'_{AI} \cdot P_{IA} \right) = im[P, X]_{BA} = 0 \quad (1.24)$$

2^o termo:

$$\sum_I \left(\frac{P_{BI} \cdot P'_{IA} \omega'}{\omega_{IA} \omega_{BI}} + \frac{P'_{BI} \cdot P_{IA} \omega'}{\omega_{IA} \omega_{BI}} \right) = -m^2 \omega' \sum_I \left(X_{BI} \cdot X'_{IA} - X'_{BI} \cdot X_{IA} \right) \\ = -m^2 \omega' [X, X']_{BA} = 0 \quad (1.25)$$

3^o termo:

$$\sum_I \left(\frac{P'_{BI} \cdot P_{IA} \omega \omega'}{(\omega_{IA} - \omega) \omega_{IB} \omega_{IA}} + \frac{P'_{BI} \cdot P_{IA} \omega \omega'}{(\omega_{IA} - \omega) \omega_{IA} \omega_{IB}} \right) =$$

$$\sum_I \left(-m^2 \omega \omega' \left(\frac{X'_{BI} \cdot X_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{X_{BI} \cdot X'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right) \quad (1.26)$$

Inserindo estes resultados na eq.(23), encontramos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{r_0 m}{\hbar} \right)^2 \omega \omega',^3 \left| \sum_I \left(\frac{X'_{BI} \cdot X_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{X_{BI} \cdot X'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right|^2 \quad (1.27)$$

O número de fótons emitidos por unidade de tempo e ângulo sólido é dado por $I = I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega}$, onde I_0 é o fluxo de fótons por unidade de área e $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é a secção de choque diferenciável. A potência do feixe espalhado, \mathcal{P} é dada por $\mathcal{P} = \hbar \omega' I = \hbar \omega' I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Assim,

$$\mathcal{P} = \left(\frac{r_0}{m \hbar} \right)^2 \hbar \omega \omega',^4 I_0 |\alpha|^2$$

$$= \mathcal{P}_0 \left(\frac{r_0}{m \hbar} \right)^2 \omega',^4 |\alpha|^2 \quad (1.28)$$

onde $\mathcal{P}_0 = I_0 \hbar \omega$ e α é o tensor polarização, dado pela expressão:

$$\alpha = \sum_I \left(\frac{X'_{BI} \cdot X_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{X_{BI} \cdot X'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right).$$

O tensor α contém elementos de matriz de transições dipolares que obedece correspondentes regras de seleções. Elas se traduzem nas seguintes regras da seleção para as transições Raman eletrônicas envolvendo os estados A e B[4]: $\Delta J \leq 2$; $\Delta L \leq 2$ e $\Delta S = 0$. Isto está em contraste com as regras de seleção de dipolo $\Delta J \leq 1$, $\Delta L \leq 1$, $\Delta S = 0$. O $\Delta S = 0$ é fácil de entender pois a polarização Raman envolve transições dipolares eletrônicas, e esta não inverte spin. Esta regra pode ser relaxada com a presença de uma interação dependente de spin, p.e.: spin-órbita.

2. DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA.

2.1 O ÍON CROMO.

O cromo é um elemento de transição do grupo do ferro. Sob a forma Cr^{+3} , apresenta a estrutura do argônio mais três elétrons na camada externa (3d).

Os níveis do íon cromo submetido à um campo de simetria octaédrica, tanto na aproximação de campo forte quanto na aproximação de campo fraco são conhecidos.

O rubi é um sistema com essas características e foi tratado em um artigo clássico de Sugano e Tanabe, [6], onde a estrutura de níveis é descrita, incluindo perturbação trigonal e spin-órbita.

2.2 O ALUMINATO DE GADOLÍNIO

O aluminato de gadolínio (GdAlO_3) pertence a classe de substâncias com composição ABX_3 , onde o raio iônico de A é maior que o raio iônico de B, [7]. Esta assimetria dos cátions, responde pela estrutura cristalina do tipo perovskita, consistindo de seis ânions oxigênios em torno do alumínio, formando um octaedro regular, enquanto que o gadolínio tem doze ânions oxigênios e oito cátions alumínios ao seu redor.

Em função dos íons A, B e X a estrutura apresenta distorções particulares. Neste sistema, um radical

aluminato($B=Al$ e $X=O$), sendo A o gadolínio, temos uma célula unitária ortorrômbica, com quatro estruturas unitárias perovskitas, [8].

A figura 1.1 mostra a estrutura aluminato de gadolínio, com seus parâmetros de rede, [9].

O composto aluminato de terra rara, forma uma importante classe de materias para estudos magnéticos, uma vez que os íons de terras raras trivalentes se localizam em sítios de simetria quase cúbica, [10]. Os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas do aluminato de gadolínio,[11], revelaram uma fase antiferromagnética para temperaturas menores que 3.89K, o alinhamento antiferromagnético ocorria no eixo de cristalização b , e mostrava um diagrama de fase, mostrando transições paramagnéticas "spin-flop" ferromagnética, quando o campo magnético era aplicado no eixo critalino b , figura 1.2.

2.3 O ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO TRIVALENTE.

Na dopagem do aluminato de gadolínio, o cromo substitue o alumínio em um sítio de simetria cúbica. O cromo terá uma vizinhanza de seis oxigênios e oito gadolínios, em uma estrutura cúbica, figura 1.3.

Existe uma interação de troca entre o spin do íon cromo e os spins dos íons gadolínios vizinhos. Esta interação é

responsável pelo desdobramento do nível fundamental do íon cromo nesta matriz.

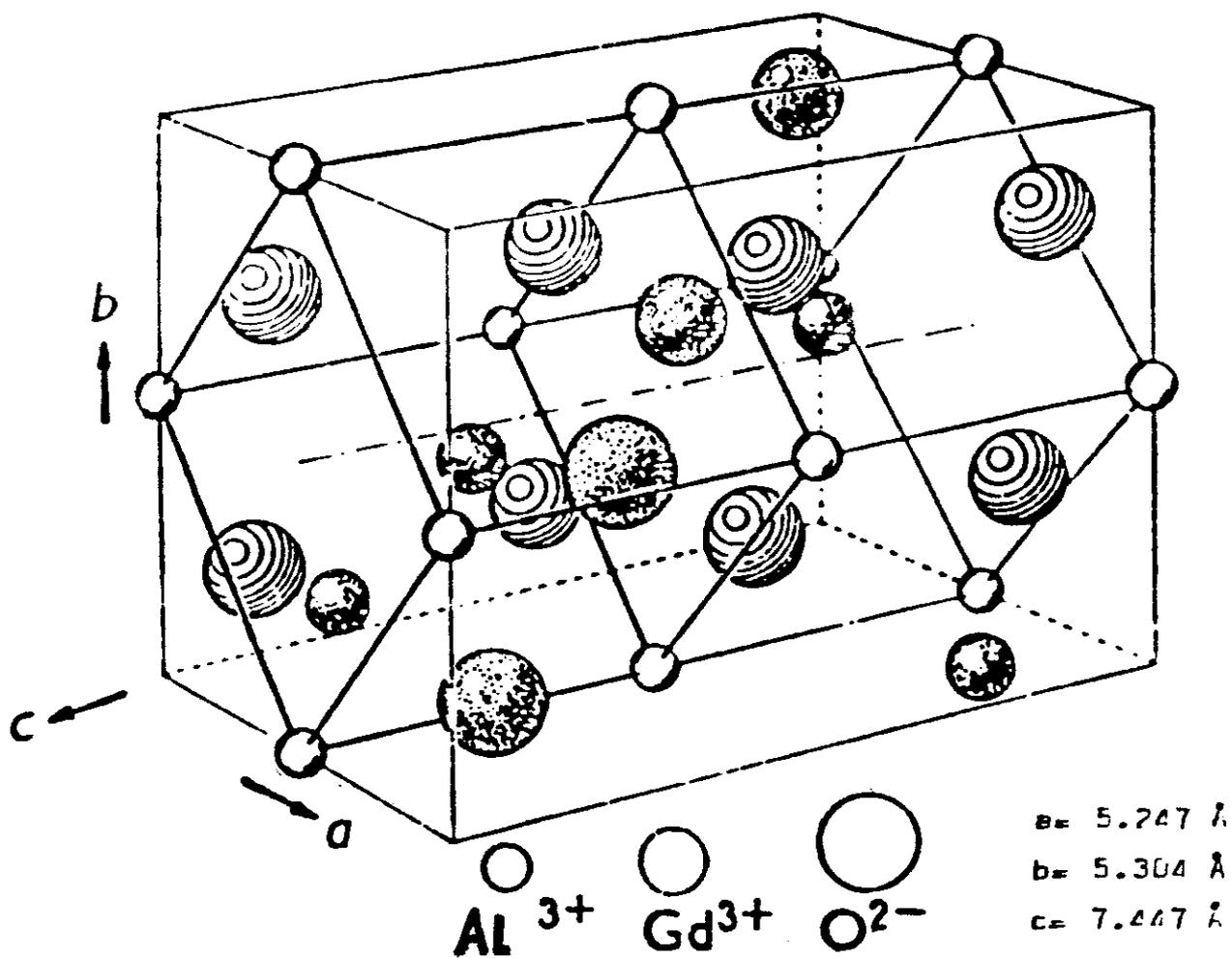


fig.2.1 Aluminato de Gadolinio e seus parametros de rede.

MAGNETIZAÇÃO DO $GdAlO_3$

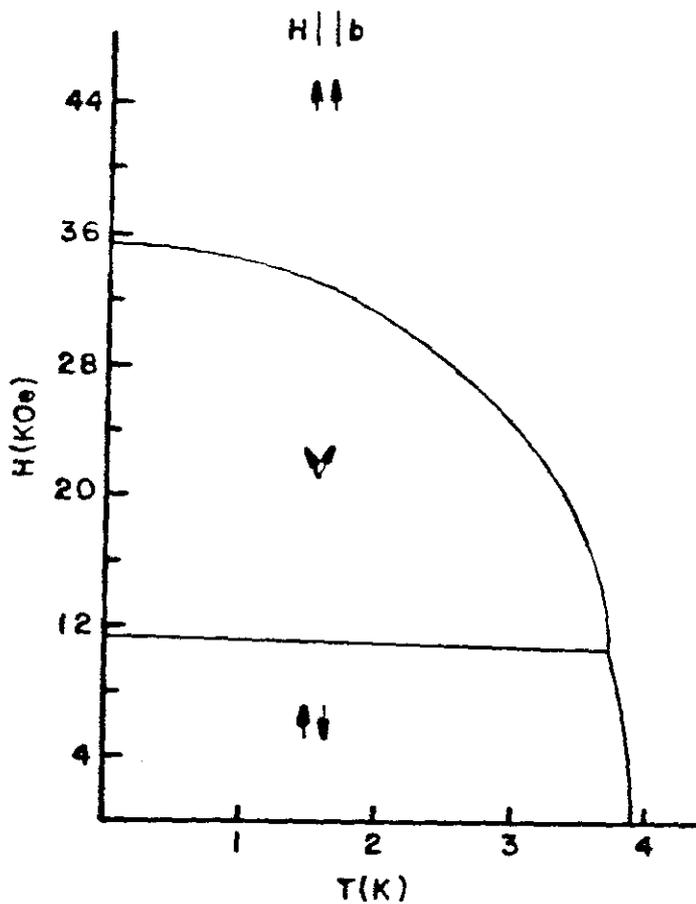


fig.2.2 Diagrama de fase magnética do $GdAlO_3$, com os estados: antiferromagnético ; spin-flop ; ferromagnético .

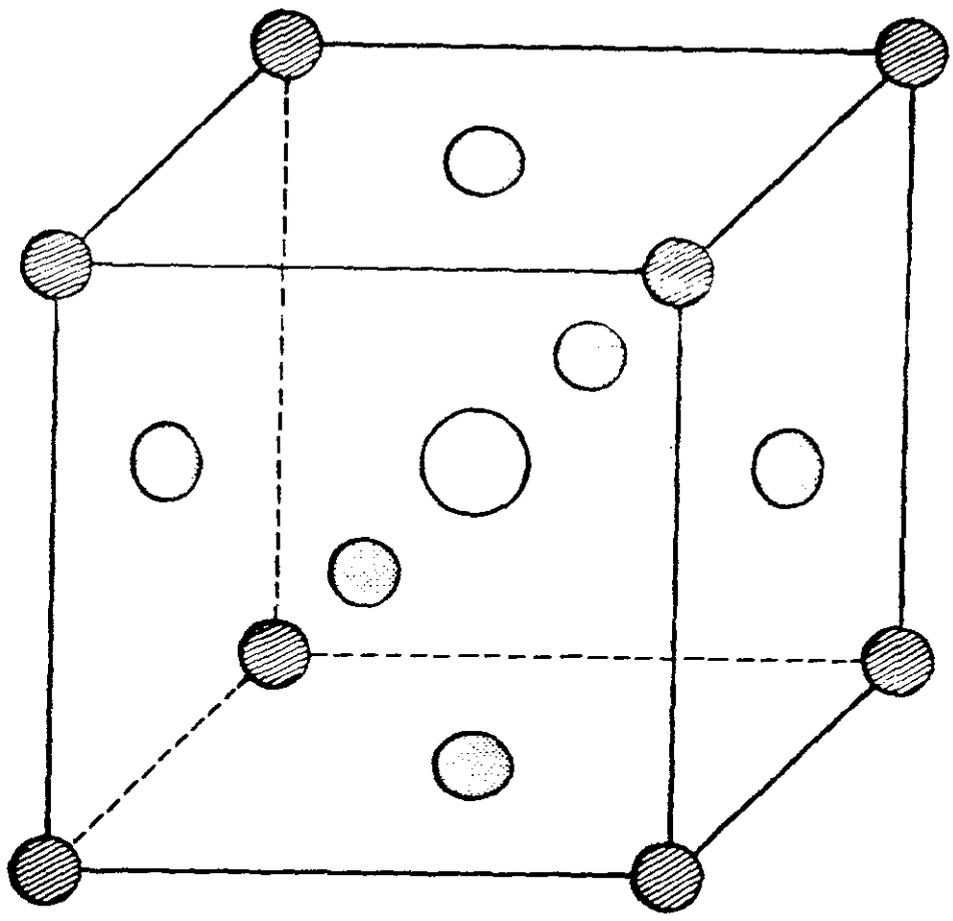
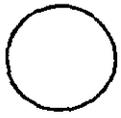


fig.2.3 Estrutura cúbica do GdAlO₃.

-  Gd
-  O
-  Cr

3. ESTUDO DO DESDOBRAMENTO DO NÍVEL FUNDAMENTAL DO CROMO TRIVALENTE NO ALUMINATO DE GADOLÍNIO, VIA EFEITO RAMAN.

A existência da interação de troca entre o spin do Cr^{+3} e os spins dos Gd's é responsável pelo desdobramento do nível fundamental 4A_2 do Cr^{+3} [12]. Este nível é separado em 4 subníveis, sendo estes de spin $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Pensamos estudar a separação, ϵ , entre estes níveis, através do efeito Raman eletrônico. Como vimos no capítulo 1, a secção de choque do espalhamento Raman é dependente de transições dipolares eletrônicas, desta forma transições Raman devem satisfazer as regras de seleção de spin, $\Delta S = 0$. Em princípio tais transições seriam proibidas entre estes subníveis, não existindo efeito Raman com inversão de spin. Entretanto esta regra de seleção pode ser relaxada devido a existência da interação de spin-órbita, descrita pelo Hamiltoniano $H = \sum_{i=1}^3 \lambda_i L_i \cdot S_i$ onde λ é $\lambda(r) \cong \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr}$, chamado de parâmetro de spin-órbita, $U(r)$ sendo o potencial ao qual o íon cromo está submetido, L o momento angular e S o spin, o somatório é sobre os três elétrons da camada 3d. Neste sentido procuramos um estado que pudesse interagir via spin-órbita com o quadruplete 4A_2 , perturbando-o de tal forma a misturar seus subníveis. O quadruplete mais próximo a este é o 4T_2 , por esta razão apenas este quadruplete será utilizado. A fig. 3.1 representa a transição Raman. De acordo com as tabelas 3.2 e 3.4 da referência [13], podemos escrever a forma explícita das funções

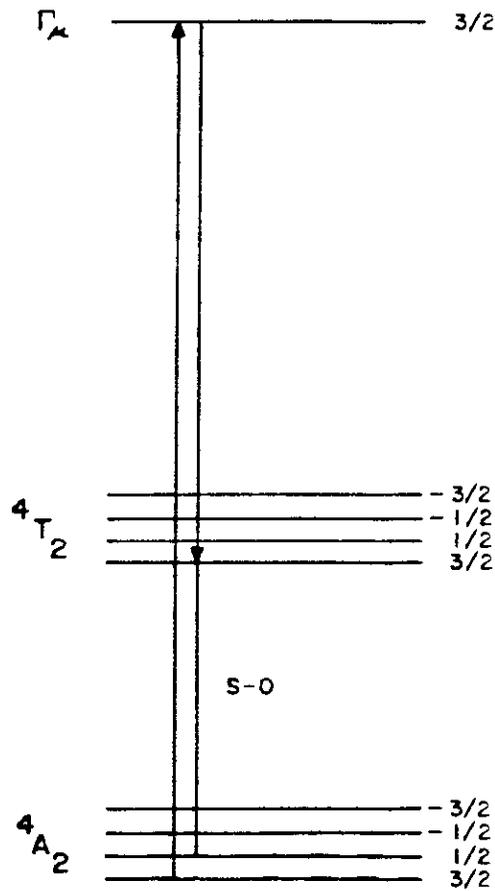


fig.3.1 Transição Raman com inversão de spin auxiliada pela interação spin-órbita.

de onda destes níveis:

$$|^4A_2 \ 3/2 \ a_2 \rangle \equiv - | \xi \zeta \eta | \quad (3.1)$$

$$|^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle \equiv \xi , (1/2) \left[\sqrt{3} | \eta \zeta u | + | \xi \zeta v | \right] \quad (3.2)$$

$$\eta , (1/2) \left[-\sqrt{3} | \zeta \xi u | + | \zeta \xi v | \right] \quad (3.3)$$

$$\zeta , - | \xi \zeta v | \quad (3.4)$$

Onde ξ , η , ζ , u e v rotulam as funções de ondas dos elétrons que são obtidas como segue[13]:

$$\phi_{\xi} = (1/\sqrt{2}) (\phi_{3d1} + \phi_{3d-1}) \quad (3.5)$$

$$\phi_{\eta} = -(1/\sqrt{2}) (\phi_{3d1} - \phi_{3d-1}) \quad (3.6)$$

$$\phi_{\zeta} = -(1/\sqrt{2}) (\phi_{3d2} - \phi_{3d-2}) \quad (3.7)$$

$$\phi_u = \phi_{3d0} \quad (3.8)$$

$$\phi_v = (1/\sqrt{2}) (\phi_{3d2} + \phi_{3d-2}) \quad (3.9)$$

onde os subíndices representam os números quânticos n , l e m sendo n da parte radial da função de onda, e neste caso $n=3$, l e m dos harmônicos esféricos, neste caso sendo, $l=d=2$, e $m=\pm 2, \pm 1, 0$.

Os determinantes de Slater,

$$\begin{vmatrix} \xi_1 & \eta_1 & \zeta_1 \\ \xi_2 & \eta_2 & \zeta_2 \\ \xi_3 & \eta_3 & \zeta_3 \end{vmatrix}$$

são escritos como $|\xi\eta\zeta|$. Os subíndices 1, 2 e 3 indicam os três elétrons da camada 3d do Cr^{+3} .

No efeito Raman o Cr^{+3} , no estado fundamental $|^4A_2 3/2 e_2\rangle$, absorve um fóton com a intermediação de um estado virtual, Γ_u . De acordo com as regras de seleção mencionadas no capítulo 1, este estado deve ter paridade ímpar e spin 3/2. Quando o fóton Raman é emitido o íon fica no estado $(|^4A_2 1/2)$.

A correção até primeira ordem do estado $|^4A_2 1/2\rangle$ causada pela interação H_{so} é dada por:

$$\begin{aligned} |^4A_2 1/2\rangle &= |^4A_2 1/2\rangle \\ &+ \sum_{\gamma, S_z} \frac{\langle ^4A_2 1/2 | H_{so} | ^4T_2 3/2 S_z \rangle}{E(^4A_2) - E(^4T_2)} | ^4T_2 S_z \gamma \rangle, \end{aligned} \quad (3.10)$$

a soma sobre S_z envolve $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$.

No capítulo 1 vimos que a amplitude de transição Raman é dependente da polarização α , dada por:

$$\alpha = \sum_I \left(\frac{X'_{BI} X_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{X_{BI} X'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \quad (2.29)$$

Assim, devemos examinar o produto de elementos de matriz $X'_{BI} X_{IA}$. Neste caso temos:

$$X_{BI} X_{IA} = \langle {}^4A_2 1/2 | X' | \Gamma_u 3/2 \rangle \langle \Gamma_u 3/2 | X | {}^4A_2 3/2 \rangle \quad (3.11)$$

Escrevendo o estado perturbado $({}^4A_2 1/2 e_2)$ no elemento de matriz $\langle {}^4A_2 1/2 | X' | \Gamma_u 3/2 \rangle$ nós teremos:

$$\langle {}^4A_2 1/2 | X' | \Gamma_u 3/2 \rangle =$$

$$\langle \Gamma_u 3/2 | X' | {}^4A_2 1/2 \rangle$$

$$+ \sum_{\gamma, S_z} \frac{\langle {}^4A_2 1/2 | H_{SO} | {}^4T_2 S_z \gamma \rangle}{E({}^4A_2) - E({}^4T_2)} \langle \Gamma_u 3/2 | X' | {}^4T_2 S_z \gamma \rangle$$

(3.12)

onde devido a regra de seleção de spin, apenas é diferente de zero o termo $S_z=3/2$; este resultado em (3.11) nos permite escrever:

$$\langle {}^4A_2 1/2 | X' | \Gamma_u 3/2 \rangle \langle \Gamma_u 3/2 | X | {}^4A_2 3/2 \gamma \rangle =$$

$$= \sum_{\gamma} \frac{\langle {}^4A_2 \ 1/2 \mid H_{SO} \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle}{E({}^4A_2) - E({}^4T_2)}$$

$$\langle {}^4A_2 \ 3/2 \ \gamma \mid X \mid \Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle \Gamma_u \ 3/2 \mid X' \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle.$$

Assim podemos escrever

$$\alpha = \sum_{\gamma} \frac{\langle {}^4A_2 \ 1/2 \mid H_{SO} \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle}{E({}^4A_2) - E({}^4T_2)}$$

$$\sum_{\Gamma_u} \hbar \left(\frac{\langle {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \mid X' \mid \Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle \Gamma_u \ 3/2 \mid X \mid {}^4A_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle}{E(\Gamma_u) - E({}^4A_2) - \hbar\omega} \right.$$

$$\left. + \frac{\langle {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \mid X \mid \Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle \Gamma_u \ 3/2 \mid X' \mid {}^4A_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle}{E(\Gamma_u) - E({}^4A_2) + \hbar\omega'} \right). \quad (3.13)$$

Cáculamos agora, o elemento de matriz $\langle {}^4A_2 \ 1/2 \mid H_{SO} \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle$, da equação acima. A equação (3.1) nos mostra $\mid {}^4A_2 \ 3/2 \ a_2 \rangle$. Com a aplicação do operador S^- a este estado obtemos $\mid {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \rangle$,

$$\mid {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \rangle = -(1/\sqrt{3}) \left(\mid \bar{\xi}\zeta\eta \mid + \mid \xi\bar{\zeta}\eta \mid + \mid \xi\zeta\bar{\eta} \mid \right). \quad (3.14)$$

Estamos indicando com $\bar{\gamma}$ e γ os estados de spin para baixo e spin para cima respectivamente.

A Hamiltoniana da interação spin-órbita é dada por:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.16)$$

onde $\lambda = \lambda(r)$ é o parâmetro de spin-órbita, \vec{l}_i é o operador de momento angular orbital e \vec{s}_i o operador de spin do elétron i . Podemos reescrever (3.16) como:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i}{2} \left(\sigma_i^z l_{i,z} + \sigma_i^+ l_{i,-} + \sigma_i^- l_{i,+} \right) \quad (3.17)$$

onde,

$$\left\{ \begin{array}{l} l^z \phi_{1,m}(r) = m \phi_{1,m}(r) \\ l^{\pm} \phi_{1,m}(r) = [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} \phi_{1,m \pm 1}(r) \end{array} \right. \quad (3.18)$$

Sendo $l^{\pm} = l_x \pm i l_y$ e $\sigma^{\pm} = \sigma_x \pm i \sigma_y$.

Os operadores σ^+ e σ^- invertem os spins como segue:

$$\sigma^- | \zeta \rangle = | \bar{\zeta} \rangle ; \sigma^+ | \bar{\zeta} \rangle = | \zeta \rangle ; \sigma^+ | \zeta \rangle = \sigma^- | \bar{\zeta} \rangle = 0 \quad (3.19)$$

Assim podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \langle {}^4A_2 \ 1/2 \ e_2 | H_{SO} | {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle = \\ & \langle {}^4A_2 \ 1/2 \ e_2 | \frac{3}{2} \lambda_1 \left(\sigma_1^z l_{1,z} + \sigma_1^+ l_{1,-} + \sigma_1^- l_{1,+} \right) | {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle \end{aligned}$$

uma vez que na média, os 3 elétrons da camada 3d são equivalentes. Portanto temos o problema de calcular o elemento de matriz de operadores a um elétron. Na referência [13]

encontramos as regras para calcularmos elementos de matriz. Aqui, iremos enunciar as três regras deste cálculo quando o estado está representado por determinantes de Slater. Seja o elemento de matriz para o operador F de um elétron dado por:

$$\langle | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | | F | | \phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k'_n} | \rangle$$

a) Quando $k_i = k'_i$ para todo i , neste caso temos:

$$\langle | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | | F | | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \phi_{k_i} | F | \phi_{k_i} \rangle \quad (3.20)$$

b) Quando $k_1 \neq k'_1$ e $k_i = k'_i$ para todo i com exceção de $i=1$, temos:

$$\langle | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | | F | | \phi_{k'_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | \rangle = \langle \phi_{k_1} | F | \phi_{k'_1} \rangle \quad (3.21)$$

c) Quando $k_1 \neq k'_1$ e $k_2 \neq k'_2$, temos:

$$\langle | \phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k_n} | | F | | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_n} | \rangle = 0. \quad (3.22)$$

Então o elemento de matriz $\langle {}^4A_2 1/2 | H_{SO} | {}^4T_2 3/2\gamma \rangle$ de (3.13) é:

1) Seja $\gamma = \zeta$, eq.(3.4).

$$\langle -(1/\sqrt{3}) \left(|\bar{\xi}\zeta\eta| + |\xi\bar{\zeta}\eta| + |\xi\zeta\bar{\eta}| \right) \left| \frac{3}{2} \lambda_1 \left(S_1^z L_1^z + S_1^+ L_1^- + S_1^- L_1^+ \right) \right| (-|\xi\zeta\nu|) \rangle.$$

$\Delta_1^z \ell_1^z$ e $\Delta_1^+ \ell_1^-$ não contribuem, pois o primeiro não faz trocar spin e o segundo quer elevar o spin para cima novamente. De acordo com as regras (3.20), (3.21) e (3.22) encontramos:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\zeta} \left| \frac{3}{2} \lambda_1 \Delta_1^- \ell_1^+ \right| \nu \rangle &= \frac{3}{2} \int dr \zeta^*(r) \lambda(r) \nu(r) \\ &\int d\theta (1/\sqrt{2}) \left(\phi_{3d2}^* - \phi_{3d-2}^* \right) L^+ (1/\sqrt{2}) \left(\phi_{3d2} + \phi_{3d-2} \right)^* \\ &\langle \downarrow \left| \downarrow \right\rangle \\ &= \frac{3^1}{8} \int dr \zeta^*(r) \lambda(r) \nu(r) \int d\theta \left(\phi_{3d2}^* - \phi_{3d-2}^* \right) \phi_{3d-1} = 0 \end{aligned}$$

2) Seja $\gamma = \xi$, eq. (3.2).

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \left| \frac{3}{2} \lambda_1 \Delta_1^- \ell_1^+ \right| {}^4T_2 \ 3/2 \ \xi \rangle =$$

$$\begin{aligned} \langle -(1/\sqrt{3}) \left(|\bar{\xi}\zeta\eta| + |\xi\bar{\zeta}\eta| + |\xi\zeta\bar{\eta}| \right) \left| \right. \\ \left. \frac{3}{2} \lambda_1 \Delta_1^- \ell_1^+ \left| (1/2) \left[\sqrt{3} \left| \eta\zeta u \right| + \left| \eta\zeta \nu \right| \right] \right. \right\rangle \end{aligned}$$

De acordo com as regras (3.20), (3.21) e (3.22) isto fica:

$$\begin{aligned} -(1/2\sqrt{3}) \left\{ \sqrt{3} \langle \bar{\xi} \left| \frac{3}{2} \lambda_1 \Delta_1^- \ell_1^+ \right| u \rangle + \langle \bar{\xi} \left| \frac{3}{2} \lambda_1 \Delta_1^- \ell_1^+ \right| \nu \rangle \right\} \\ = -(1/2\sqrt{3}) \left\{ \sqrt{3} \left(-\frac{3^1}{2} \sqrt{3} \right) + \left(-\frac{3^1}{2} \right) \right\} \int dr \xi^*(r) \lambda(r) \nu(r) \end{aligned}$$

onde estamos supondo não haver diferença na parte radial da

interação. Assim nós temos para este elemento de matriz:

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \mid \frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \xi \rangle = \sqrt{3} \int dr \ \xi_{(r)}^* \lambda_{(r)} \nu_{(r)}$$

3) Seja $\gamma = \eta$, eq.(3.3).

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \mid \frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \eta \rangle =$$

$$\langle -(1/\sqrt{3}) \left(\mid \bar{\xi} \zeta \eta \mid + \mid \xi \bar{\zeta} \eta \mid + \mid \xi \zeta \bar{\eta} \mid \right) \mid$$

$$\frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid (1/2) \left[-\sqrt{3} \mid \zeta \xi u \mid + \mid \zeta \xi v \mid \right] \rangle$$

De acordo com as regras (3.20), (3.21) e (3.22) isto fica:

$$-(1/2\sqrt{3}) \left\{ -\sqrt{3} \langle \bar{\eta} \mid \frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid u \rangle + \langle \bar{\eta} \mid \frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid v \rangle \right\}$$

$$-(1/2\sqrt{3}) \left\{ -\sqrt{3} \left(-\frac{3}{2} \sqrt{3} \right) + \frac{3}{2} \right\} \int dr \ \eta_{(r)}^* \lambda_{(r)} \nu_{(r)}$$

Assim, encontramos para este elemento de matriz:

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ a_2 \mid \frac{3}{2} \lambda_1 \phi_1^- \ell_1^+ \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \eta \rangle = -\sqrt{3} \int dr \ \eta_{(r)}^* \lambda_{(r)} \nu_{(r)}$$

As aproximações feitas em relação a parte radial da interação spin-órbita são devidas ao fato de $\lambda(r)$ ser dado por $\cong \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr}$, chamado de parâmetro de spin-órbita, $U(r)$ sendo o potencial ao qual o íon cromo está submetido, este potencial não é um potencial simplesmente columbiano mas sim um potencial

auto-consistente. Não conhecemos este potencial a ponto de calcular o parâmetro de spin-órbita. Pensamos que embora $U(r)$ e a parte radial das funções de onda, $R_{3d}(r)$, sejam diferentes para o íon livre e o íon em um campo de simetria cúbica, estes não devam diferir muito. Na referência [14] encontramos o parâmetro de spin-órbita para o $\text{Cr}(3d)5$ onde este é dado em unidades de Rydberg valendo: $-0,00142$. Isto equivale a $-155,816 \text{ cm}^{-1}$. Assim os elementos de matriz valem:

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ e_2 | H_{s_0} | {}^4T_2 \ 3/2 \ \zeta \rangle = 0$$

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ e_2 | H_{s_0} | {}^4T_2 \ 3/2 \ \xi \rangle = \sqrt{3} (-155,816) = -269,88 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle {}^4A_2 \ 1/2 \ e_2 | H_{s_0} | {}^4T_2 \ 3/2 \ \eta \rangle = \sqrt{3} (-155,816) = -269,88 \text{ cm}^{-1} .$$

Voltando a equação (3.13) e definindo o fator

$$\tilde{\alpha} = \sum_{\Gamma_u} \hbar \left(\frac{\langle {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma | X' | \Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle \Gamma_u \ 3/2 | X | {}^4A_2 \ 3/2 \rangle}{E(\Gamma_u) - E({}^4A_2) - \hbar\omega} + \frac{\langle {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma | X | \Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle \Gamma_u \ 3/2 | X' | {}^4A_2 \ 3/2 \rangle}{E(\Gamma_u) - E({}^4A_2) + \hbar\omega'} \right)$$

que teria a ordem de grandeza de um tensor polarização permitido, resulta

$$\alpha = \sum_{\gamma} \frac{\langle {}^4A_2 \ 1/2 \mid H_{SO} \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle}{E({}^4A_2) - E({}^4T_2)} \tilde{\alpha}(\gamma) \quad (3.23)$$

temos deste modo:

$$\sum_{\gamma} \langle {}^4A_2 \ 1/2 \mid H_{SO} \mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle = - 269,88 (1 + i).$$

A diferença de energia no denominador da equação (3.23) deveria ser computada como a diferença entre o nível $\mid {}^4A_2 \ 1/2 \rangle$ e o nível $\mid {}^4T_2 \ 3/2 \ \gamma \rangle$, porém os γ 's estão muito próximos desta maneira tomamos simplesmente um valor médio, referência [15], Assim podemos estimar α em função de $\tilde{\alpha}$ como:

$$\alpha = - \frac{269,88}{18000} (1 + i) \tilde{\alpha}. \quad (3.24)$$

No capítulo 1 mostramos que a secção de choque do espalhamento é diretamente proporcional a $|\alpha|^2$, equação (1.27). Assim podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &\propto |\alpha|^2 \\ &\propto \left| - \frac{269,88}{18000} (1 + i) \tilde{\alpha} \right|^2 \\ &\propto 4,496 \cdot 10^{-4} |\tilde{\alpha}|^2. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Vemos que a interação spin-órbita, necessária para levantar a proibição de spin, faz surgir na secção de choque um fator da ordem de 10^{-4} . Como estamos considerando $\tilde{\alpha}$ da mesma

ordem de grandeza que uma polarização sem proibição de spin, obtemos uma grande diminuição da secção de choque, acarretando assim, uma pequena probabilidade de transição entre o nível fundamental do quadruplete 4A_2 e o seu primeiro nível excitado.

No cálculo da secção de choque envolvendo a transição do nível fundamental do quadruplete 4A_2 com o segundo nível excitado, que difere em duas unidades de momento angular de spin, verificamos que o elemento de matriz $\langle {}^4A_2 -1/2 | H_{SO} | {}^4T_2 3/2 \rangle$ é nulo. Desta forma, esta transição deve ser muito menos provável que a anterior, uma vez que requer a assistência do efeito spin-órbita em ordens superiores.



4. ESPECTRO RAMAN DO Cr^{+3} NA MATRIZ GdAlO_3 .

4.1 INTRODUÇÃO.

Medidas do espectro Raman foram realizadas por Aegerter e D'Aubigné, [16], para estudar o íon cromo como impureza na matriz antiferromagnética GdAlO_3 . Foi utilizada uma amostra de GdAlO_3 na forma de um cubo de volume $v = 3 \text{ mm}^3$, com 1% de Cr^{+3} . O laser incidia nesta amostra atravessando-a formando um cilindro de luz de 0.1 mm de diâmetro e 3mm de comprimento. Estes espectros foram obtidos usando um espectrofotômetro Raman com uma fenda de 200 microns dando uma resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros mostrados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 foram obtidos com o uso da linha de 5145 Å do laser de argônio, mesmos resultados foram obtidos usando a linha 4880 Å deste laser. A potência do laser era de 200 mW, focado na amostra, a qual foi mantida à temperatura de 1.3 K. A figura 4.1 mostra o espectro a campo zero para diferentes polarizações do laser e do raio espalhado, duas linhas são observadas uma à 35 cm^{-1} e outra à 50 cm^{-1} ; A figura 4.2 nos mostra que a linha de mais baixa energia desloca-se para energias menores com o aumento do campo magnético externo; A figura 4.3 nos mostra que para o campo magnético $H=4.8 \text{ T}$ aplicado ao longo do eixo b , à temperatura de 1.3K existe um pico em 30 cm^{-1} e quando o campo externo é aplicado ao longo do eixo a esta linha desdobra-se em duas componentes. A figura 4.4 nos mostra a intensidade Raman como

função do campo aplicado, quando os eixos de polarização são ab e o campo aplicado é paralelo a b .

4.2 CÁLCULO DA ORDEM DE GRANDEZA DO EFEITO RAMAN.

No capítulo 3 deduzimos a secção de choque do espalhamento Raman para este processo. No sistema MKS esta secção de choque é dada por [4]:

$$\sigma_R = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} \omega^4 \alpha^2 \quad (\text{sistema MKS}) \quad (4.1)$$

onde α é a polarização corrigida pelo efeito spin-órbita, dada por:

$$\alpha = \frac{\langle {}^4T_2 \ 3/2 | \mathcal{H}_{SO} | {}^4A_2 \ 1/2 \rangle}{E({}^4T_2) - E({}^4A_2)} + \frac{\langle {}^4A_2 \ 3/2 | \vec{\mu} | {}^4\Gamma_u \ 3/2 \rangle \langle {}^4\Gamma_u \ 3/2 | \vec{\mu}' | {}^4T_2 \ 3/2 \rangle}{E(\Gamma_u) - E({}^4A_2) - \hbar\omega}, \quad (4.2)$$

sendo $\vec{\mu}$ o operador momento dipolar eletrônico dado por $q\vec{X}$, onde q é a carga do elétron e o módulo \vec{X} é o tamanho do átomo; ω é a frequência da radiação incidente; e $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ é a permissividade do vácuo. De acordo com o capítulo anterior, equação (3.25), temos que

$$|\alpha|^2 = 4.49 \cdot 10^{-4} |\tilde{\alpha}|^2.$$

Com os valores abaixo:

$$\langle {}^4A_2 3/2 | \mu | {}^4\Gamma_u 3/2 \rangle \cong \langle {}^4\Gamma_u 3/2 | \mu' | {}^4T_2 3/2 \rangle \cong q \cdot 1A = 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ Cm};$$

$$E(\Gamma) - E({}^4A_2) - \hbar\omega \cong 1.8 \cdot 10^{-18} \text{ Joule}; \text{ e}$$

$$\omega \cong 2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}.$$

Estimamos a secção de choque Raman em:

$$\sigma_R \cong 5 \cdot 10^{-36} \text{ m}^2. \quad (4.3)$$

A intensidade Raman (cap.1) é dada por $\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 \sigma_R$. Lembrando que ali o espalhamento era realizado por um único elétron atômico, aqui entretanto existem n íons cromo participando do processo de espalhamento Raman, portanto a secção de choque fica: $\sigma_T = n\sigma_R$. Podemos estimar o número de íons cromo no interior do cilindro de luz dentro da amostra, comparando o volume deste cilindro com o volume de uma célula unitária do material. O volume da célula unitária pode ser calculado via dados do capítulo 1, sendo aproximadamente $(3,7 \text{ \AA})^3$.

$$n_{Cr} = \frac{V_{cilindro}}{V_{célula}} \cdot 0.01 = 1.5 \cdot 10^{18}.$$

Assim, a intensidade Raman é $\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 \sigma_T$. Onde \mathcal{I} é dado em m^{-2} de fótons por segundo, σ_T é a secção de choque total dada em m^2 , e \mathcal{I}_0 é o m^{-2} de fótons por segundo por m^2 . A potência inicial por unidade de área que incidia sobre a amostra era $\mathcal{I}_0 = 2.54 \cdot 10^7$

W/m². Neste modelo, a intensidade Raman encontrada foi

$$J = \sigma_T J_0 = 1.87 \cdot 10^{-13} \text{ W.}$$

Equivalendo a $4.1 \cdot 10^4$ fótons por segundo. Sendo esta uma quantidade muito pequena, dificultando a medida do espectro Raman.

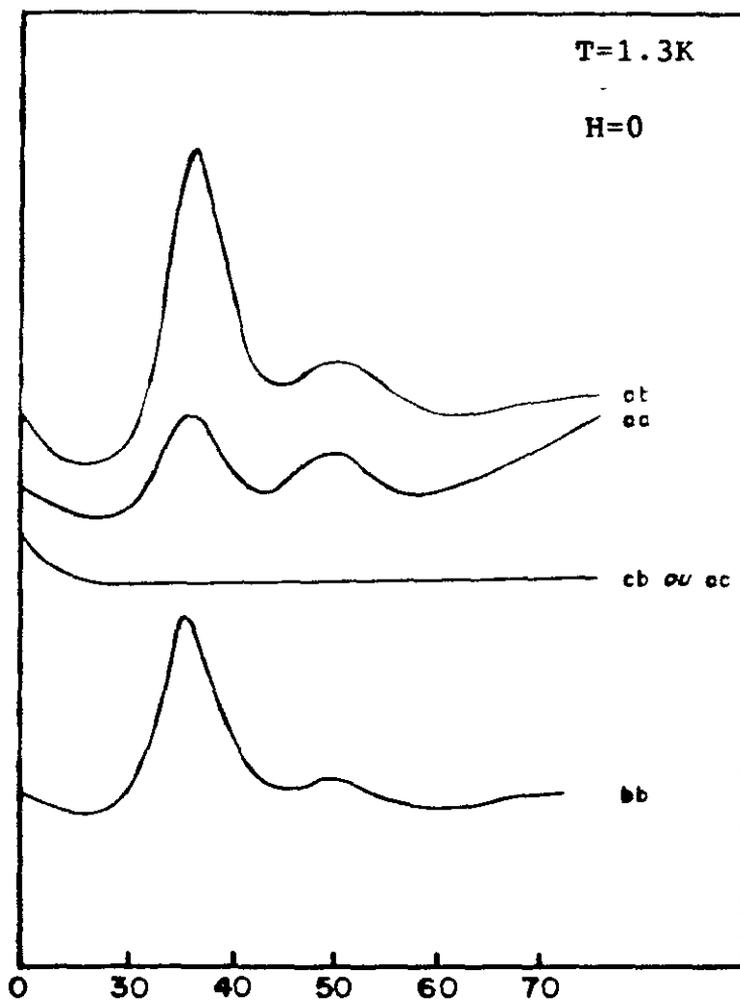


fig.4.1 Espectro Raman para diferentes polarizações do laser e do raio espalhado.

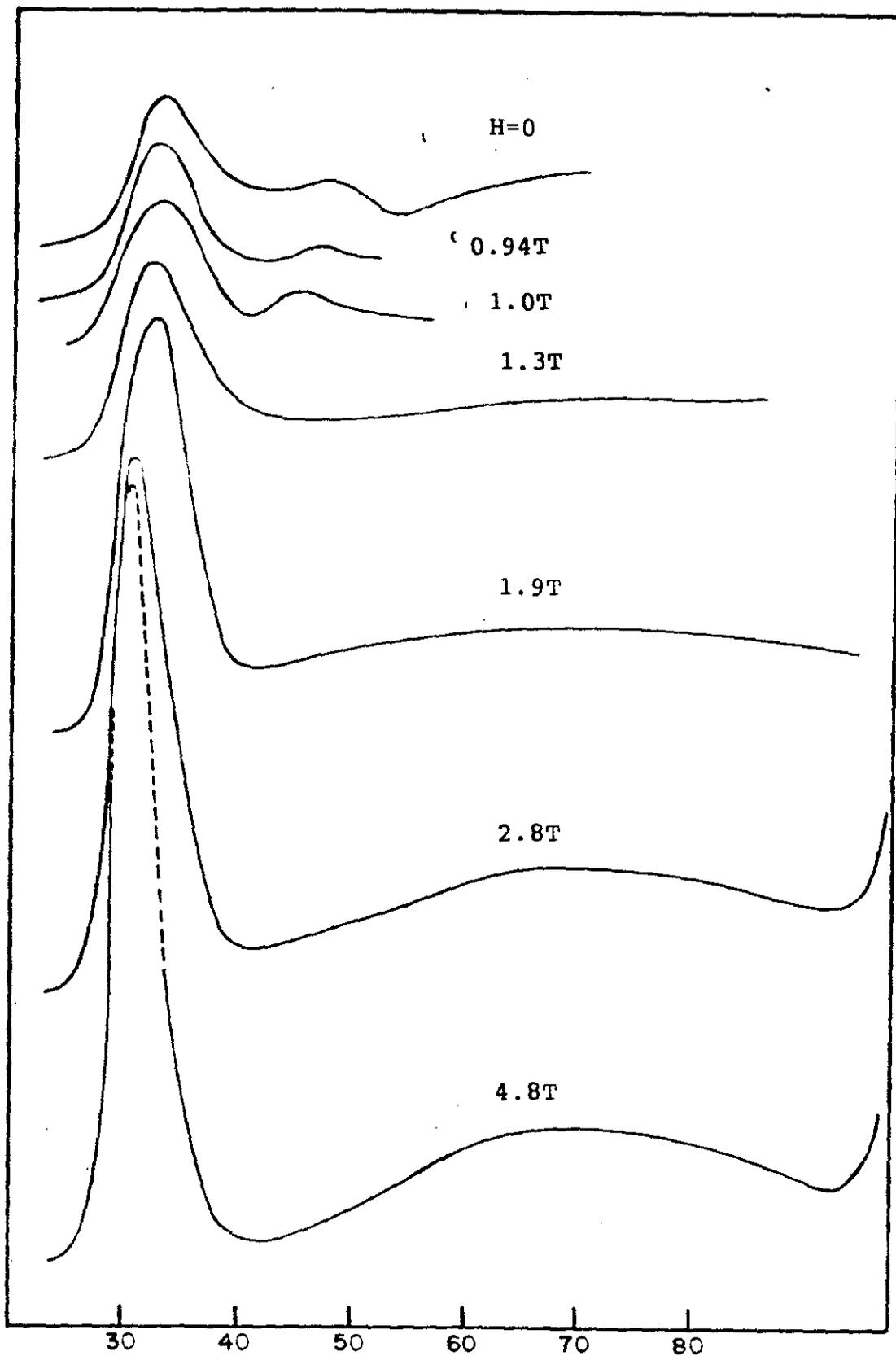


fig.4.2 Espectro Raman para polarização ab com $H // b$.

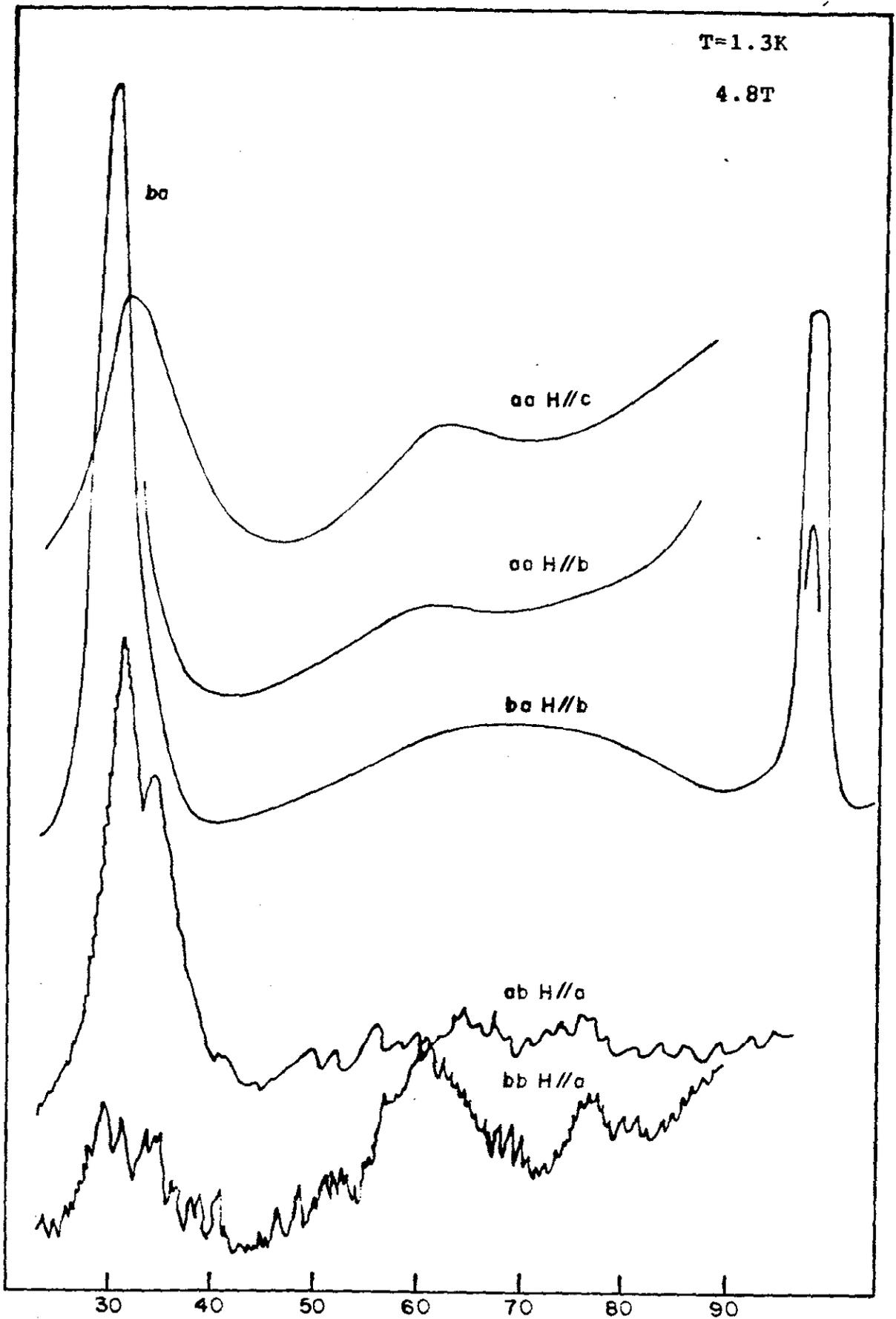


fig.4.3 Espectro Raman para diferentes polarizações do laser e do raio espalhado em diferentes direções de H.

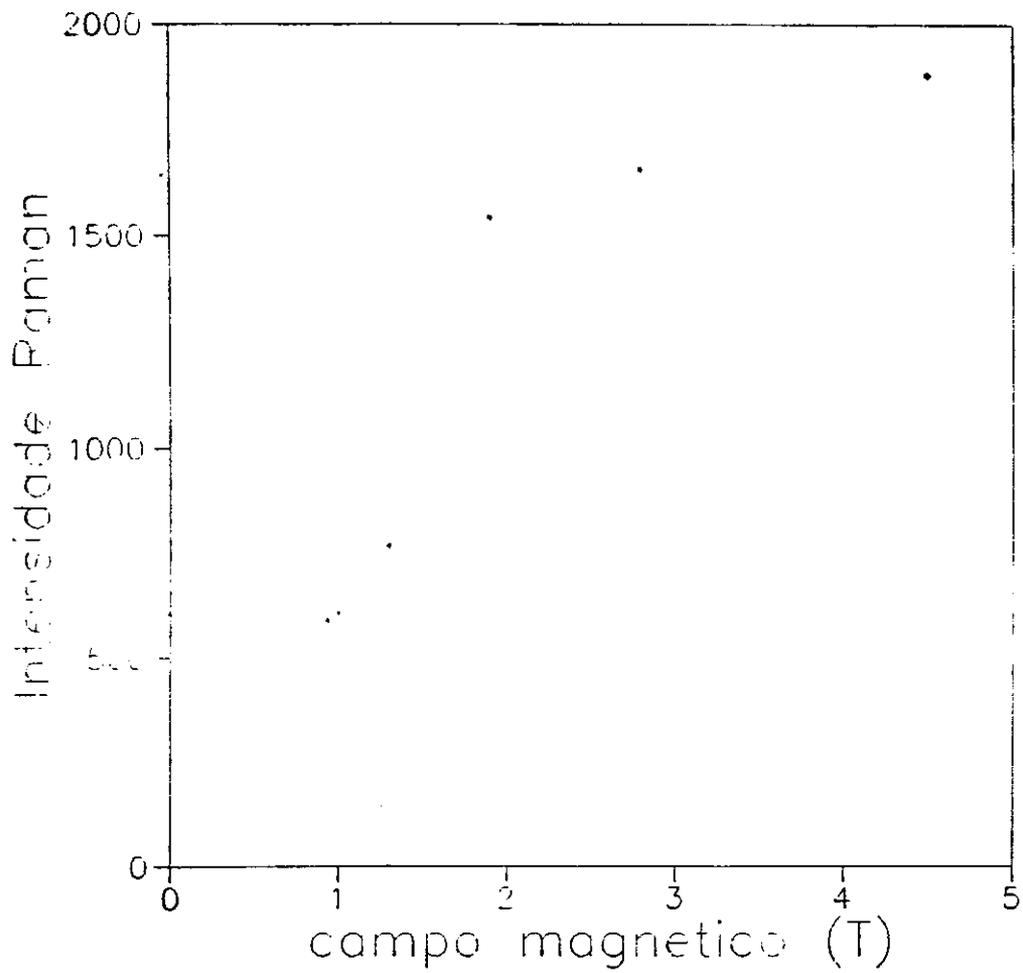


fig.4.4 Intensidade Raman em
unidades arbitrarías versus campo
magnetico, a T=1.3k.

5. O EFEITO FRANCK-CONDON NO SISTEMA $GdAlO_3$.

5.1 INTRODUÇÃO.

A magnitude do desdobramento do nível fundamental do Cr^{+3} no $GdAlO_3$, pode ser medida indiretamente através do efeito Franck-Condon magnético. Ele é descrito no apêndice B.

5.2 APLICAÇÃO DO EFEITO FRANCK-CONDON AO SISTEMA $GdAlO_3$ DOPADO COM ÍON CROMO TRIVALENTE.

A diferença das energias de absorção e emissão entre os estados 4A_2 e 2E do Cr^{+3} , ΔFC , pode ser expressada em termos dos desdobramentos ϵ_a e ϵ_f do nível base nos estados excitado e fundamental do íon:

$$\Delta FC = \frac{3}{2} (\epsilon_a - \epsilon_f).$$

Assim, podemos estudar o desdobramento ferromagnético, ϵ_f . Estão publicadas na referência [18], as energias de absorção e emissão da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ como função do campo magnético externo, à temperatura de 1.5 K. Também estão plotados o desdobramento médio ϵ_a e o deslocamento Stokes desta transição. Desta forma podemos deduzir o desdobramento ϵ_f variando o campo magnético de 0 a 4.5 T na temperatura de 1.5 K. Encontramos um

desdobramento, ϵ_f , próximo a 32 cm^{-1} na ausência de campo magnético externo. Este desdobramento cresce até 40 cm^{-1} quando a ordem magnética da rede está saturada, figura 5.1.

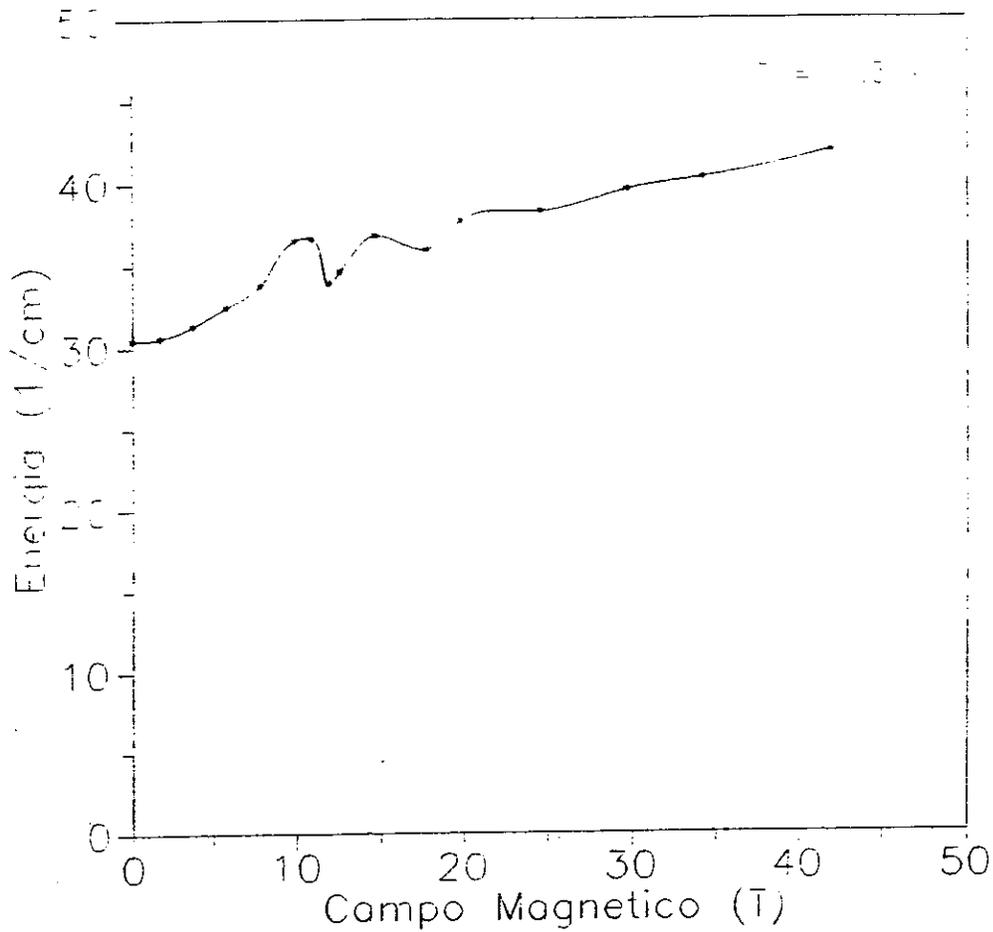


fig.5.1 Desdobramento do nível fundamental do íon cromo na matriz GdAlO₃.

6. DISCUSSÃO.

A magnitude do desdobramento do nível fundamental do Cr^{+3} no GdAlO_3 , que é conhecido indiretamente através do efeito Franck-Condon magnético, pode, em princípio, ser medido diretamente usando o efeito Raman. Isto, e o fato de existirem dados experimentais preliminares do efeito Raman, motivou o nosso estudo teórico da aplicação do mesmo a este caso.

No nosso modelo o efeito Raman envolve os dois níveis de mais baixa energia do quadruplete 4A_2 do íon Cr, que consideramos com spin $3/2$ e $1/2$. Eles diferem em uma unidade de momento angular de spin e portanto o efeito Raman não poderia acontecer sem uma interação que envolvesse o spin do íon Cr. Neste trabalho estudamos a influência da interação spin-órbita como mecanismo que levanta a proibição para as transições Raman e calculamos a ordem de magnitude para a secção de choque.

A predição é a de uma secção de choque muito baixa, isto é, reduzida por um fator 10^{-3} com respeito as usuais, em virtude da proibição imposta pela regra de seleção de spin que é levantada pelos elementos de matriz envolvendo a interação spin-órbita. Transições Raman envolvendo outros níveis superiores do quadruplete teriam secções de choque ainda menores em virtude da necessidade de envolver o efeito spin-órbita em uma ordem superior. É importante notar que neste modelo, a intensidade Raman não depende da ordem magnética da

matriz.

Em relação a magnitude do deslocamento Raman apenas podemos mencionar aquele que deduzimos indiretamente do efeito Franck-Condon magnético medido à 1.3 K, isto é, como sendo da ordem de 30 cm^{-1} sem campo magnético e aumentando até 40 cm^{-1} quando a ordem magnética da rede está saturada.

Se compararmos estas predições com os dados experimentais disponíveis constatamos que a ordem de magnitude do efeito é a esperada, entretanto existem discrepâncias importantes que dão indicações de que o problema pode ser mais complexo. O espectro Raman observado contém, além de um pico principal, uma certa estrutura. O pico principal que poderia ser associado à transição $3/2 - 1/2$ do quadruplete 4A_2 aparece, de fato, em 30 cm^{-1} , entretanto desloca-se para energias menores (28 cm^{-1}) com o aumento do campo magnético externo. A sua intensidade depende também fortemente da ordem magnética da matriz. Essa dependência pode estar ligada a existência de um mecanismo adicional de ruptura da proibição de spin que envolva os spins dos íons de Gadolíneos, provavelmente uma interação de troca.

CONCLUSÃO.

Nesta tese se fez um estudo teórico do efeito Raman com inversão de spin que acontece no GdAlO_3 dopado com Cr. Em particular foram estudadas as consequências do efeito spin-órbita como mecanismo de ruptura da regra de seleção de spin.

A comparação com dados experimentais é razoável quanto à ordem de magnitude esperada do efeito, mas aponta discrepâncias que indica uma maior complexidade do problema. Futuros trabalhos serão necessários para à exploração de outros mecanismos de ruptura da regra de seleção de spin (possivelmente interação de troca Gd-Cr) e na identificação da estrutura do espectro Raman.

APÊNDICE A: EQUAÇÃO DE KRAMERS-HEISENBERG.

Lembramos neste apêndice a teoria de perturbação dependente do tempo, e deduzimos a equação de Kramers-Heisenberg, vista no capítulo 1.

A equação de movimento na representação de Schrodinger é

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = (H_0 + V)\Psi(t). \quad (\text{A.1})$$

H_0 é a hamiltoniana constante, e V é um operador que pode depender do tempo. Definimos o vetor

$$\Psi'(t) = \exp\{(i/\hbar)H_0 t\} \Psi(t). \quad (\text{A.2})$$

Sendo Ψ' diferenciado e (A.2) usada, teremos a equação de movimento para Ψ' ,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi'(t) = V'(t)\Psi'(t), \quad (\text{A.3})$$

onde

$$V' = \exp\{(i/\hbar)H_0 t\} V \exp\{(-i/\hbar)H_0 t\}. \quad (\text{A.4})$$

A equação de movimento (A.3), pode ser formalmente solucionada pela relação linear

$$\Psi'(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0), \quad (\text{A.5})$$

onde $U(t, t_0)$ é o operador evolução temporal na representação da interação. Este é definido como: $|\alpha, t\rangle = U(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle$. Isto é, evolui o sistema, caracterizado pelo conjunto de números quânticos α , do tempo t_0 para um tempo t . Este operador

satisfaz a condição: $U(t_0, t_0) = 1$. Combinando a (A.2) com a equação

$$\Psi(t) = T(t, t_0)\Psi(t_0), \quad (\text{A.6})$$

onde $T(t, t_0)$ é o operador evolução temporal na representação de Schrodinger, encontramos:

$$\Psi'(t) = \exp\{(i/\hbar)H_0 t\} T(t, t_0)\Psi(t_0), \quad (\text{A.7})$$

$$\Psi'(t) = \exp\{(i/\hbar)H_0 t\} T(t, t_0) \exp\{(-i/\hbar)H_0 t_0\} \Psi'(t_0). \quad (\text{A.8})$$

Comparando (A.5) com (A.8) encontramos

$$U(t, t_0) = \exp\{(i/\hbar)H_0 t\} T(t, t_0) \exp\{(-i/\hbar)H_0 t_0\}. \quad (\text{A.9})$$

Da equação (A.5) em (A.3) implica

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = V'(t) U(t, t_0). \quad (\text{A.10})$$

resolvendo esta equação, encontramos

$$U(t, t_0) = 1 - (i/\hbar) \int_{t_0}^t V'(t') U(t', t_0) dt' \quad (\text{A.11})$$

Esta é uma equação auto-interativa. Sendo $V'(t')$ pequeno podemos fazer $U \cong 1$; a aproximação de U obtida é recolocada dentro do integrando. Obtemos assim:

$$U(t, t_0) = 1 - (i/\hbar) \int_{t_0}^t V'(t') dt' + (i/\hbar)^2 \int_{t_0}^t V'(t') dt' \int_{t_0}^{t'} V'(t'') dt'' \quad (\text{A.12})$$

Conhecendo $U(t, t_0)$, podemos encontrar o estado após certo

tempo. Por exemplo, se o estado inicial em $t=0$ é um auto-estado de H_0 , podemos obter o estado inicial após certo tempo, apenas multiplicando $U(t,0)$:

$$\begin{aligned} |i; t\rangle &= U(t,0) |i\rangle \\ &= \sum_n |n\rangle \langle n| U(t,0) |i\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

desta forma, c_n é dada por:

$$c_n(t) = \langle n| U(t,0) |i\rangle. \quad (\text{A.14})$$

Seja a amplitude de probabilidade, $c_n(t)$, constituída por:

$$c_n(t) = c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots \quad (\text{A.15})$$

onde $c_n^{(1)}$, $c_n^{(2)}$, ... significam amplitudes de 1ª ordem, 2ª ordem e assim por diante. Suponhamos que inicialmente exista apenas o estado i , desta forma podemos escrever $c_n^{(0)} = \delta_{ni}$ (independente do tempo). Voltando a equação (A.14), e expandindo ambos os lados, podemos identificar:

$$c_n^{(0)} = \delta_{ni} \quad (\text{independente do tempo}). \quad (\text{A.15a})$$

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= - (i/\hbar) \int_{t_0}^t \langle n| \exp[(i/\hbar)H_0 t'] V \exp[-(i/\hbar)H_0 t'] |i\rangle dt' \\ &= - (i/\hbar) \int_{t_0}^t \langle n| V |i\rangle \exp[i\omega_{ni} t'] dt'. \end{aligned} \quad (\text{A.15b})$$

$$c_n^{(2)}(t) = (-i/\hbar)^2 \sum_n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_{nm} \exp[i\omega_{nm}t'] V_{mi} \exp[i\omega_{ni}t]. \quad (\text{A.15c})$$

$$\text{onde } \omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar. \quad (\text{A.16})$$

A probabilidade de transição do estado $|i\rangle$ para $|n\rangle$, sendo $i \neq n$, é dada por:

$$P(i \rightarrow n) = |c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots|^2. \quad (\text{A.17})$$

Como uma aplicação da equação (A.15) vamos analisar a perturbação aplicada em um certo tempo $t=0$:

$$V = \begin{cases} 0 & , \text{ se } t < 0 \\ V(t) & , \text{ se } t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

Supondo que inicialmente o sistema esteja no estado $|i\rangle$, temos:

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}.$$

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= - (i/\hbar) V_{ni} \int_0^t \exp[i\omega_{ni}t'] dt' \\ &= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - \exp[i\omega_{ni}t]). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

ou

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} 2(1 - \cos \omega_{ni} t).$$

Como $1 - \cos(x) = 2 \text{sen}^2(x/2)$, podemos escrever:

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{4 |V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[\frac{(E_n - E_i)}{2\hbar} t \right]. \quad (\text{A.20})$$

Na prática é interessante quando existem alguns estados com energias próximas de E_n , tal que possamos imaginar um contínuo de estados finais com mesmas energias. Nosso interesse é encontrarmos a probabilidade de transição total, que é o somatório das probabilidades de transições de todos os estados finais com $E_n \cong E_i$:

$$\sum_{\substack{n \\ E_n \cong E_i}} |c_n^{(1)}|^2. \quad (\text{A.21})$$

Definimos a densidade de estados finais como o número de estados dentro do intervalo de energia $(E, E + dE)$ sendo:

$$\rho(E)dE. \quad (\text{A.22})$$

Podemos reescrever (A.21) como segue:

$$\int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 = \int dE_n \rho(E_n) \frac{4 |V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[\frac{(E_n - E_i)}{2\hbar} t \right]. \quad (\text{A.23})$$

Como $t \rightarrow \infty$, podemos utilizar a definição da função delta:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\text{sen}^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x). \quad (\text{A.24})$$

escrevemos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[\frac{(E_n - E_i)}{2\hbar} t \right] = \frac{\pi t}{2\hbar} \delta(E_n - E_i). \quad (\text{A.25})$$

reescrevendo (A.17) temos:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}(t)|^2 \\ = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) t \int dE_n \rho(E_n) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \\ = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \rho(E_n) t, \quad \text{tal que } E_n \cong E_i \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

vemos que a probabilidade de transição é proporcional ao tempo para valores grandes de t . A probabilidade de transição por unidade de tempo, definida por:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum |c_n^{(1)}|^2 \right) \quad (\text{A.27})$$

é constante no tempo para grandes valores de t . Chamando (A.27) de $W_i [n]$, onde $[n]$ denota o grupo de estados finais com energia similar ao estado i . Assim :

$$W_i [n] = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \rho(E_n). \quad (\text{A.28})$$

Esta é a conhecida "regra de ouro de Fermi".

Consideremos agora os termos de 2^a ordem. Da equação (A.12) obtemos:

$$\begin{aligned}
 c_n^{(2)} &= (-i/\hbar)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \exp[i\omega_{nm} t'] \exp[i\omega_{mi} t''] \\
 &= (-i/\hbar)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_{t_0}^t dt' \exp[i\omega_{nm} t'] \left[\frac{e^{i\omega_{mi} t} - 1}{i\omega_{mi}} \right] \\
 &= (-i/\hbar) \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_n - E_i} \int_{t_0}^t dt' \left[e^{i\omega_{ni} t'} - e^{i\omega_{nm} t'} \right] \quad (A.29)
 \end{aligned}$$

O primeiro termo do lado direito de (A.29) tem a mesma dependência que $c_n^{(1)}$, equação (A.20). Considerando os mesmos argumentos que no caso anterior, concluimos que quando $t \rightarrow \infty$ apenas são importantes as contribuições quando $E_n \approx E_i$. Sendo E_m diferente de E_n e E_i , este termo indica grandes frequências, não contribuindo para a probabilidade de transição, que cresce com o tempo.

Combinando $c_n^{(1)}$ e $c_n^{(2)}$, nós temos:

$$W_i [n] = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| V_{ni} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_n - E_i} \right|^2 \rho(E_n) \quad (A.30)$$

Observemos que as transições devidas aos termos de 2^a ordem ocorrem em duas etapas. Primeiro, $|i\rangle$ realiza uma transição não conservativa, em termos de energia para um estado $|m\rangle$, subseqüentemente $|m\rangle$ realiza outra transição, não conservativa, para o estado $|n\rangle$, onde entre $|n\rangle$ e $|i\rangle$ a energia

é conservada. Tais transições não conservativas são denominadas "transições virtuais". Como exemplo calcularemos a amplitude de probabilidade dada no cap.1, equação (1.6), onde $V(t)$ é dado pela Hamiltoniana de interação,

$$H_{int} = \sum_i \left[-\frac{e}{2mc} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(x_i, t) + \mathbf{A}(x_i, t) \cdot \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}(x_i, t) \cdot \mathbf{A}(x_i, t) \right] \quad (1.1)$$

contribuindo com os termos $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(x_i, t)$ e $\mathbf{A}(x_i, t) \cdot \mathbf{p}_i$ em segunda ordem. A forma explícita de \mathbf{A} é dada pela equação (1.2), onde temos,

$$\mathbf{A}(\vec{x}, t) = \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} c \left(\frac{1}{2\omega} \right)^{1/2} [a_{\mathbf{k}, \alpha}^{(0)} \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)) + a_{\mathbf{k}, \alpha}^{+ (0)} \exp(-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t))].$$

Lembrando que estamos utilizando a aproximação de dipolo, por tanto os termos $\exp(\pm i(\vec{k} \cdot \vec{x})) = 1$. Assim

$$c_{(t)}^{(2)} = \frac{1}{(i\hbar)^2 2V} \frac{c^2 \hbar}{\sqrt{\omega \omega'}} \left(\frac{e}{mc} \right)^2$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_I P'_{BI} P_{IA} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp[i(\omega_{BI} + \omega')t'] \exp[i(\omega_{IA} + \omega)t''] + \right. \\ & \left. \sum_I P_{BI} P'_{IA} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp[i(\omega_{BI} - \omega)t'] \exp[i(\omega_{IA} + \omega')t''] \right\} \\ & = A \left\{ \sum_I P'_{BI} P_{IA} \int_0^t dt' \exp[i(\omega_{BI} + \omega')t'] \left[\frac{\exp[i(\omega_{IA} - \omega)t'']}{i(\omega_{IA} - \omega)} \right]_0^{t'} \right. \end{aligned}$$

$$+ \sum_I P_{BI} P'_{IA} \int_0^t dt' \exp[i(\omega_{BI} - \omega)t'] \left[\frac{\exp[[i(\omega_{IA} + \omega)t']]_0^{t'}}{i(\omega_{IA} + \omega')} \right] \Bigg\}$$

onde A é dado por:

$$A = \frac{1}{(i\hbar)^2} \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega\omega'}} \left(-\frac{e}{mc} \right)^2$$

Assim $c_n^{(2)}$ é escrito:

$$-iA \left\{ \sum_I \left(\frac{P'_{BI} P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \int_0^t dt' \exp[i(\omega_{BI} - \omega + \omega_{IA} + \omega')t'] \right\}$$

escrevendo $B = -iA \left\{ \sum_I \left(\frac{P'_{BI} P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right\}$, temos:

$$\begin{aligned} c_n^{(2)} &= B \int_0^t dt' \exp[i(\omega_{BI} - \omega + \omega_{IA} + \omega')t'] \\ &= B \frac{1 - e^{i(E_B - E_A + \hbar\omega' - \hbar\omega)t/\hbar}}{(E_B - E_A + \hbar\omega' - \hbar\omega)/\hbar} \end{aligned}$$

Temos assim a mesma dependência que a equação (A.19), com mesmos argumentos chegamos a:

$$|c_n^{(2)}|^2 = |B|^2 2\pi t \delta(E_B - E_A + \hbar\omega' - \hbar\omega)$$

e ainda :

$$\frac{d}{dt} |c_n^{(2)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 *$$

$$\left| \sum_I \left(\frac{P'_{BI} P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right|^2 \quad (\text{A.31})$$

que deve respeitar a conservação de energia $E_B - E_A + \hbar\omega' - \hbar\omega = 0$.

Da equação (5) cap.1, podemos analogamente encontrar:

$$\frac{d}{dt} |c_n^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \delta_{AB} \varepsilon^{(\alpha)} \varepsilon^{(\alpha')} \quad (\text{A.32})$$

Combinando (A.31) e (A.32) encontramos a probabilidade de transição por unidade de tempo, que é dada por:

$$\begin{aligned} W &= \int \frac{d}{dt} |c_n^{(1)} + c_n^{(2)}|^2 \rho(E_n) dE \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \omega'^2 d\Omega * \\ &\quad * \left| \delta_{AB} \varepsilon^{(\alpha)} \varepsilon^{(\alpha')} - \sum_I \left(\frac{P'_{BI} P_{IA}}{\omega_{IA} - \omega} + \frac{P_{BI} P'_{IA}}{\omega_{IA} + \omega'} \right) \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Esta é a equação de Kramers-Heisenberg, vista no capítulo 1.

APÊNDICE B: APLICAÇÃO DO EFEITO FRANCK-CONDON MAGNÉTICO.

As transições ópticas ocorridas em íons instalados em cristais revelam um carácter complexo, uma vez que, além de dependerem das excitações eletrônicas destes íons, também sofrem a influência das excitações dos átomos vizinhos, entretanto estas transições ocorrem de forma que podemos adotar algumas aproximações. Uma aproximação que pode ser feita é a aproximação de Born-Oppenheimer que nos diz que o movimento vibracional dos íons é muito lento comparado com o movimento dos elétrons no seu interior. Neste sentido dizemos que uma transição óptica manifestada por um íon instalado em um cristal, ocorre tão rapidamente que o arrançamento da rede não varia durante a transição. No nosso caso, o íon cromo instalado na matriz antiferromagnética $GdAlO_3$, sofre transições ópticas de forma que o arrançamento das componentes de spin na direção \vec{z} dos gadolíneos não variam durante estes processos. No diagrama de coordenadas de configuração, figura 1, indicamos as transições ópticas por setas verticais. Após a transição de absorção do estado g para o estado e , os spins se relaxam, $B \rightarrow C$. De C para D mostramos a emissão óptica, e o sistema está novamente no estado g , em um nível excitado de spin que logo em seguida relaxa, $D \rightarrow A$. Existe uma diferença entre a energia de absorção e a energia de emissão, este fato denomina-se efeito

Franck-Condon, [24].

Evidências do efeito Franck-Condon para o sistema de uma impureza magnética instalada em uma matriz antiferromagnética foram dadas na referência [18]. Tomam como exemplo o Cr^{+3} instalado na matriz GdAlO_3 . Neste trabalho descrevem o princípio Franck-Condon durante o ciclo óptico, fig. 2. Durante a transição luminescente a matriz de Gd's permanece ordenada antiferromagneticamente. Em seguida, esta rede relaxa, ordenando-se ferromagneticamente, mostrando um desdobramento ϵ_f . Durante a absorção a matriz de Gd's permanece ordenada ferromagneticamente. A rede relaxa voltando a ordenação antiferromagnética mais rápida que o tempo de vida do estado 2E . A diferença entre a energia de absorção e a energia de emissão, chamada de ΔFC , pode ser escrita de acordo com a figura (2.1), como segue:

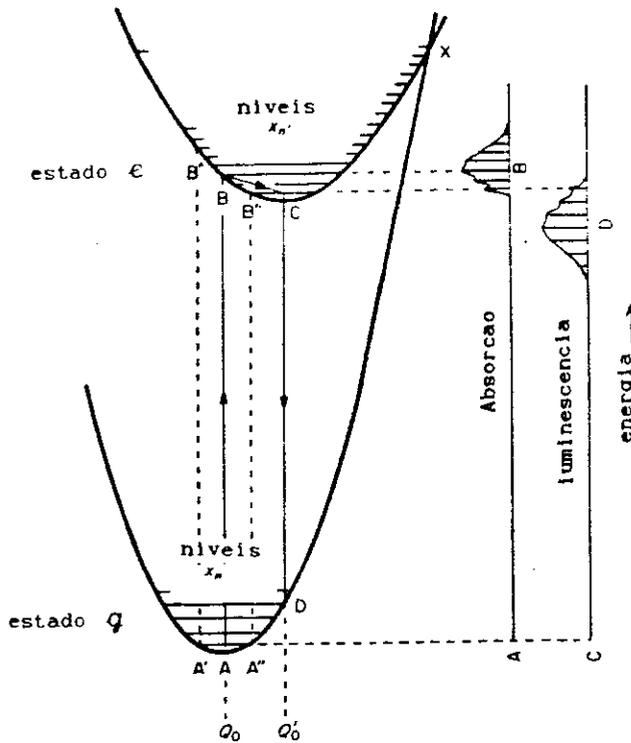
$$E_a = k + \frac{3}{2} \epsilon_f \quad , \text{ energia absorvida}$$

$$E_e = k + \frac{3}{2} \epsilon_a \quad , \text{ energia emitida}$$

$$\Delta\text{FC} = E_a - E_e = \frac{3}{2} (\epsilon_f - \epsilon_a). \quad (5.4)$$

Quando um campo magnético é aplicado, este tende a alinhar os spins dos Gd's na sua direção. O aumento do campo magnético externo faz com que a ordem magnética da matriz de Gd's, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado, seja

determinada principalmente por este campo aplicado, ficando à interação de troca subjulgada. Quando este campo é grande o suficiente para saturar a magnetização da rede, os spins dos Gd's não mais se relaxam, e o deslocamento de Stokes é nulo, figura (2.2).



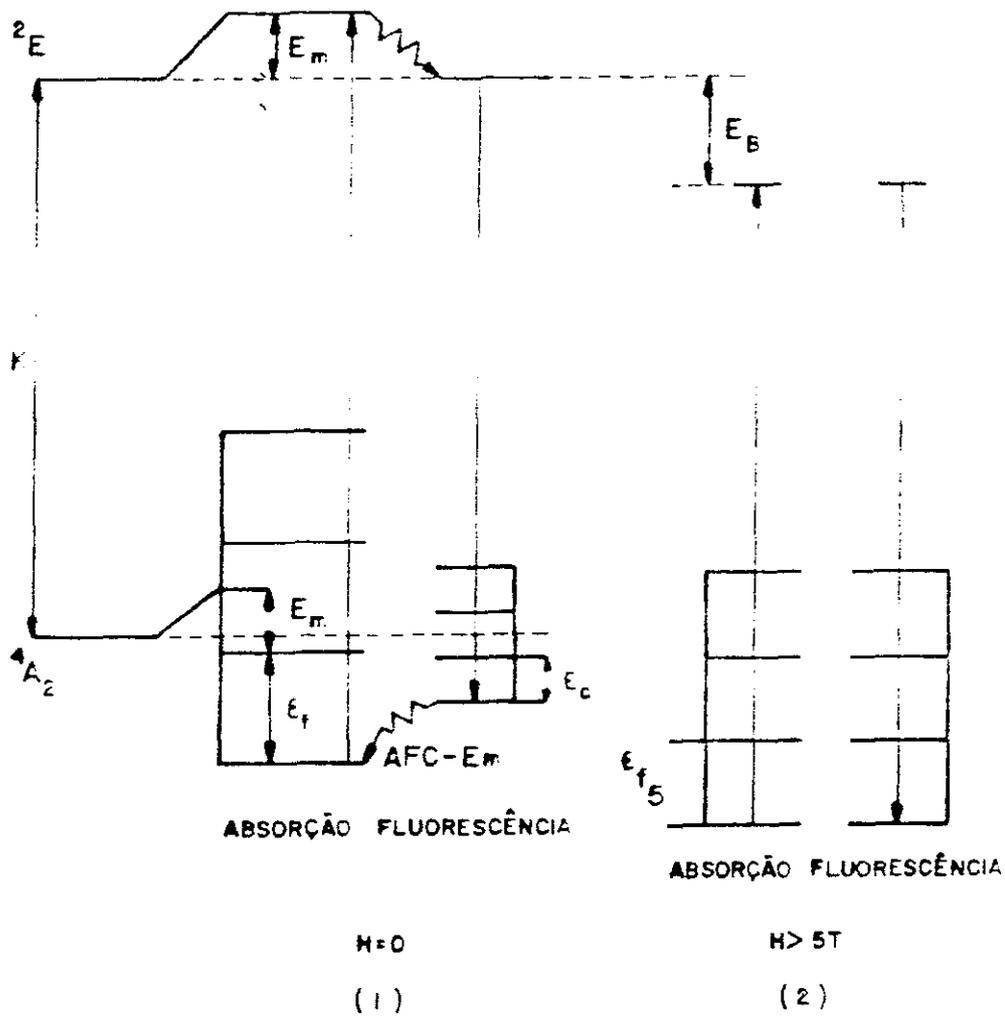


fig.B Níveis de energia e ciclo óptico descrevendo o princípio Franck-Condon.

APÊNDICE C: EFEITO RAMAN.

Quando uma luz de frequência ω_0 é direcionada a uma substância transparente, maior parte desta luz atravessa esta substância sem se alterar, entretanto pequena parte desta luz ($\cong 0.1$ por cento) é espalhado pelos átomos ou moléculas desta substâncias em todas as direções, figura c.1. A radiação espalhada cotêm fótons com a mesma frequência incidente (espalhamento elástico) e existem fótons com frequências diferentes (espalhamento inelástico), tais como $(\omega_0 - \omega_1)$ e $(\omega_0 + \omega_1)$. As linhas de mais baixas frequências que a luz incidente são conhecidas como linhas de Stokes, enquanto as linhas de mais altas frequências são chamadas linhas de Anti-Stokes. Este espalhamento inelástico da luz foi observado por Raman em 1928 e previsto anteriormente por Smekel em 1923.

Normalmente, uma fonte intensa de luz monocromática na região do visível é usada como radiação de excitação. A linha 4358 A da lâmpada arco toronto de mercúrio foi bastante usada até os anos 60, entretanto hoje em dia esta lâmpada cedeu lugar aos lasers. Os mais usados são os lasers de argônio, as linhas 4880 A azul e 5145 A verde, lasers de hélio-neon a linha 6328 A vermelho, e os lasers de kriptônio as linhas 5681 A amarelo e 6471 A vermelho.

A luz espalhada no efeito Raman troca energia tanto com excitações rotacionais e vibracionais dos átomos e moléculas

quanto com elétrons da substância investigada. Uma vez que o número de onda da linha do laser usado é aproximadamente 20.000 cm^{-1} (5000 \AA) a luz espalhada Raman terá uma frequência deslocada da frequência incidente por uma quantidade que varia de $\pm 10-4000 \text{ cm}^{-1}$. O deslocamento exato do número de onda, $\Delta\nu$, dependerá, desta maneira, das transições entre os níveis de energias ocorridas na substância que causa o espalhamento.

A intensidade total da luz espalhada é da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} vezes a intensidade da luz incidente e grande parte desta tem a mesma frequência ω_0 que a luz incidente isto é conhecido como espalhamento Rayleigh. O espalhamento Raman acontece com uma intensidade próxima 10^{-7} da luz incidente, sendo assim um efeito muito fraco. Isto traz a necessidade da utilização de sensíveis detectores e um sistema óptico eficiente.

Vale mencionar aqui a intensidade relativa das linhas Stokes e Anti-Stokes. Para transições vibracionais, as linhas Anti-Stokes são consideravelmente mais fracas que as linhas Stokes. A figura c.2, [22], mostra as linhas Stokes e Anti-Stokes do CCl_4 . Para transições puramente rotacionais, em geral, a intensidade relativa das linhas Stokes e Anti-Stokes se equivalem. A figura c.3, [22], mostra o espectro Raman do CO_2 .

Os espectrômetros Raman consistem basicamente de 4 unidades : a fonte de luz, geralmente um laser; amostragem óptica, figura c.4; monocromador; e um detector. A amostragem óptica deve ser arranjada tal que boa parte da luz espalhada

alcance o detector, enquanto o monocromador deve ter uma boa precisão devido a fraca intensidade do efeito Raman.

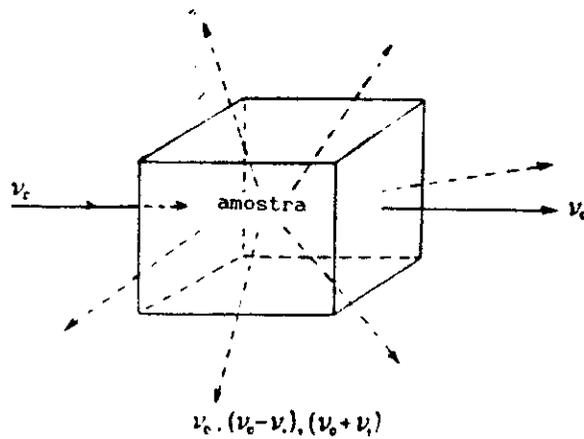


fig.c.1 Aparência do espalhamento da luz.

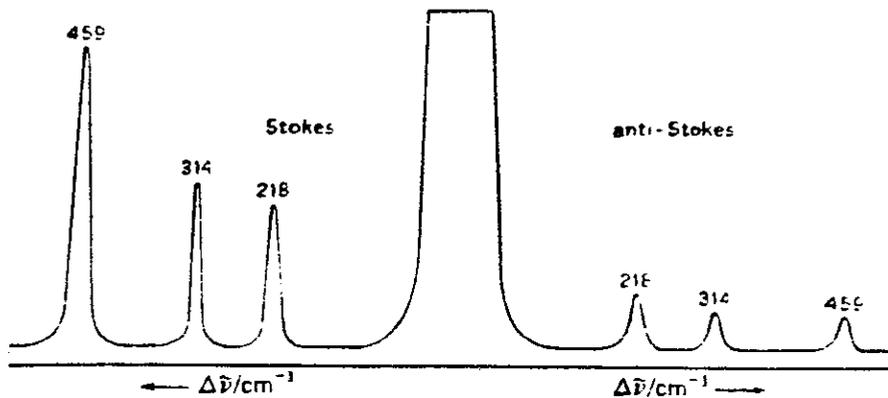


fig.c.2 Espectro Raman do CCl₄ líquido mostrando linhas Stokes e Anti-Stokes.

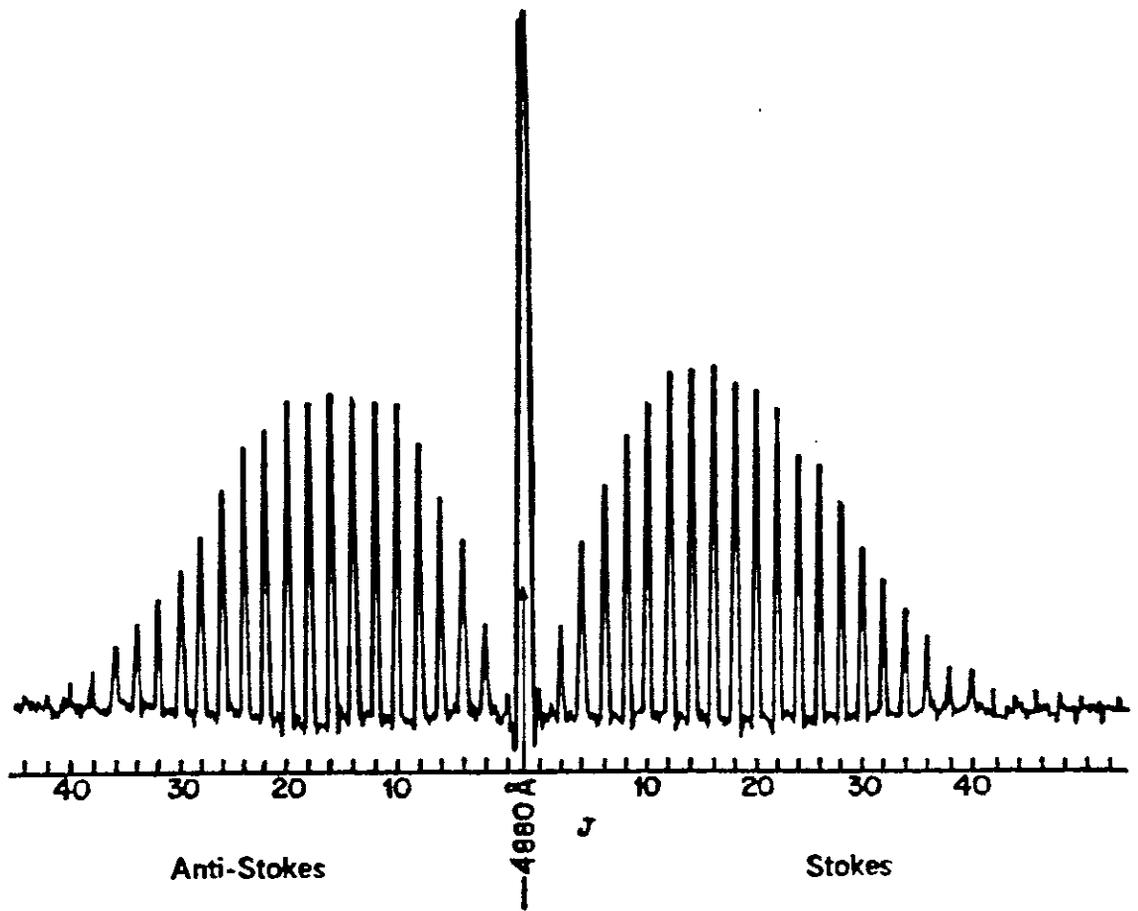


fig. c.3 Espectro Raman rotacional do
 CO₂.

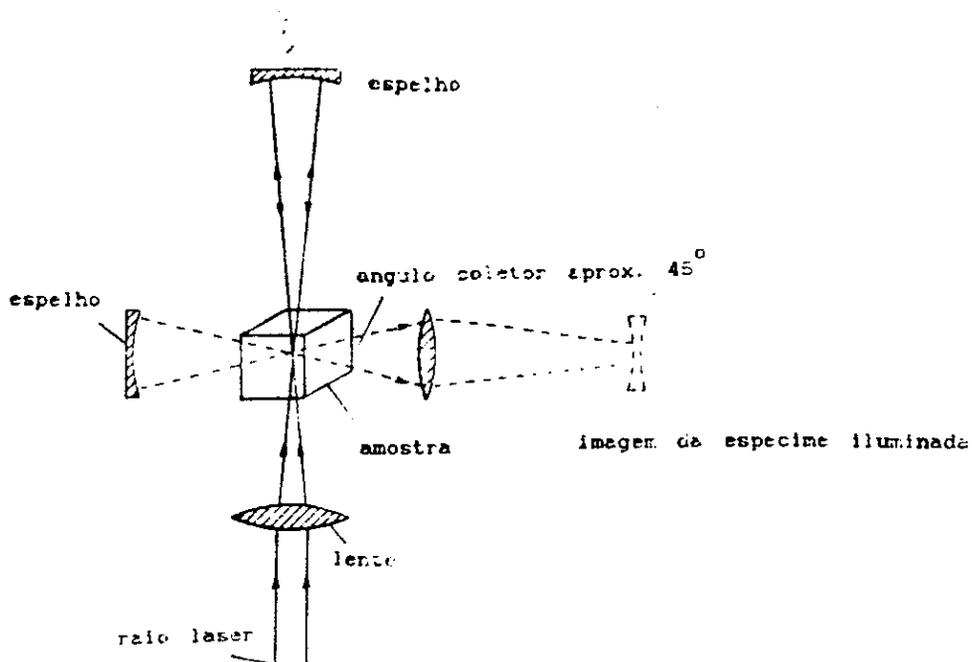


fig.c.4 Arranjaméto optico tipico.

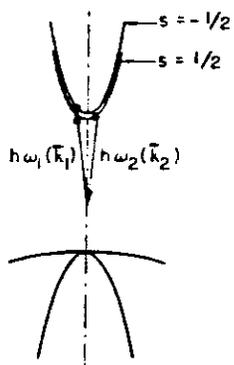


fig.c.5 esquema do processo Raman com inversao de spin no InSb.

O espalhamento Raman nos fornece informações de excitações de baixas energias de moléculas, líquidos, e sólidos. Um largo grupo de excitações elementares têm sido observadas, tais como, fónos ópticos e acústicos, poláritons, mágnos, plásmons tão bem quanto excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais de íons isolados em cristais.

Quando o espalhamento Raman ocorre por uma radiação de número de onda muito menor que a energia de excitação eletrônica, $\nu_0 \ll \nu_{AI}$, onde ν_{AI} é o número de onda da transição do estado fundamental A para o estado virtual I, temos o espalhamento Raman Normal. Para $\nu_0 \cong \nu_{AI}$ temos o espalhamento Raman Ressonante. Um caso de especial interesse é o efeito Raman eletrônico com inversão de spin [21]. Este processo é mostrado esquematicamente na figura c.5. O espalhamento Raman com inversão de spin foi primeiramente observado por Slusher [23]. Neste trabalho investigamos o desdobramento do nível fundamental do íon cromo através do efeito Raman eletrônico normal com inversão de spin.

REFERÊNCIAS.

1. J.J. Sakurai, *Advanced Quantun Mechanics*, Benjamin/Cummings Publishing Company, (1973).
2. J.L. Lopes, *Introdução à Teoria Atômica da Matéria*, Sedegra, (1959).
3. Smekel, *Naturwiss*, 11(1923)873.
4. Robin J.H.Clark and Trevor J. Dines, *Advances in Infrared and Raman spectroscopy*, ed. by R.J.H.Clark and Hester (London, 1982)vol.9, p.282.
5. Tanabe Y. e Sugano, S.- *J. Phys. Soc. Japan*, 9 (1954),753.
6. Tanabe Y. e Sugano, S.- *J. Phys. Soc. Japan*, 13 (1958),880.
7. Bragg, L.- *Crystal strutures of minerals*. Cornell University Press. (1965).
8. Geller, S. and Bala, V.B.- *Acta Cryst.* 9 (1956), 1019.
9. Geller, S. - *J.Chem. phys.* 24 , (1956), 1236.
10. Cashion, J.D.; Cooke, A.H.; Hawkes, J.F.B.; Leask, M.J.M.; Thorp, T.L.; e Wells, M.R. - *J. Appl. Phys.*, 39 (1968),1360.
11. Blazey, K.W. e Roher, H. - *Phys. Rev.*, 173 (1968),574.
12. Helman, J.S. e Baltensperg W. - *Phys. Rev.B* 25 (1982),6847.
13. Sugano, S.; Tanabe, Y.; e Kamimura, H. - *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York, 1970.
14. Herman, F. e Skillman, S. - *Atomic Struture Calculation*; Prentice-Hall, Inc.; New Jersey, (1963).

15. G.F.Imbusch, Luminescence Spectroscopy, ed. por M.D.Lumb, Academic Press, New York, (1978).
16. Aegerter, M.A. e D'Albigné, Y.M. - Trabalho ainda não publicado.
17. Koningtein, J.A. e Mortensen, O.S. - Phys. Rev., 163 (1968), 75.
18. M.Matsuoka, M.A.Aegerter, H.Panepucci, M.C.Terrile, J.S.Helman e H.J.Scheel - Phys. Rev. Letters, 50 (1983), 204.
19. J.S.Helman, R.A.Carvalho, H.C.Panepucci, M.C.Terrile, M.A.Aegerter and E.Soaes - Solid State Commun. 31 (1979), 1015.
20. J.S.Helman - J.Phys.Chem.Solids, 32 (1971), 251.
21. M.V.Klein, "Eletronic Raman scattering" in Topics in Applied Physics, vol.8, ed. by M.Cardona (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975).
22. S.Walker, Spectroscopy, vol.2, ed. by B.P.Straughan and S.Walker(Chapman and Hall London 1976).
23. R.E.Slusher, C.K.N.Patel, P.A.Fleury - Phys.Rev.Letters 18, 77(1967).
24. Solid State Theory, W.A.Harrison, Dover Publ.Die, New York, 1979, p.333.

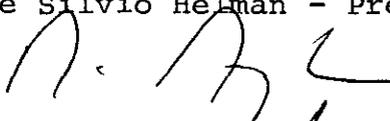
"APLICAÇÃO DO EFEITO RAMAN NO ESTUDO DO DESDOBRAMENTO DO NÍVEL
FUNDAMENTAL DO ION CROMO NA MATRIZ ALUMINATO DE GADOLÍNIO"

ISAIAS GONZAGA DE OLIVEIRA

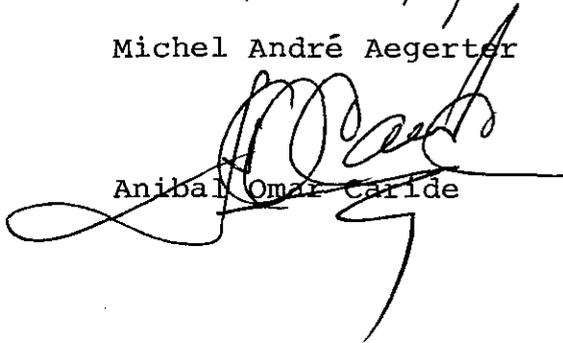
Tese de Mestrado apresentada no Cen-
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas
do Conselho Nacional de Desenvolvi
mento Científico e Tecnológico, fa-
zendo parte da banca examinadora os
seguintes professores:



Jorge Silvio Helman - Presidente



Michel André Aegerter



Anibal Omar Caride

Rio de Janeiro, 31 de janeiro de 1992