

Ricardo Cardoso Paschoal

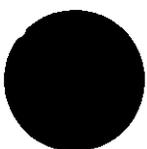
**Taxa de Decaimento da Fluorescência do Cr^{3+}
no GdAlO_3 Induzida pela Interação entre os
Dipolos Magnéticos do Cr^{3+} e do Gd^{3+}**

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

02 Dezembro de 1993



A Deus,
a meus pais e
a minha esposa.

Agradecimentos

São muitas as pessoas a quem devo agradecer e corro o risco de me esquecer de muitas, sobretudo por ter convivido com algumas gerações diferentes de colegas, muitos deles atualmente no exterior. Mas é muito bom poder ao menos *tentar* lembrar de todos com quem compartilhei bons momentos.

Começo, antes de tudo, agradecendo ao CBPF e ao CNPq, o primeiro pela acolhida fraterna de todos seus funcionários e pesquisadores, e o segundo pela bolsa que recebi nos primeiros dois anos e meio de estudos no Mestrado, que foram de grande valia.

A primeira pessoa a quem faço questão de agradecer é meu orientador, Prof. Jorge Silvio Helman. Nele pude apreciar não só uma profunda e brilhante visão da Física, mas sobretudo raras qualidades humanas, típicas do homem sábio. Sua cordialidade é sincera e sua paciência (sem dúvida, não vejo palavra mais adequada!) foi fundamental em momentos em que eu atrasei o ritmo do trabalho. Somente por tudo isso é que este trabalho pôde ser bem concluído.

Tive a oportunidade de conhecer a Professora Cristina Terrile e os Professores Heitor Cury Basso e Renê Ayres Carvalho, do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, da USP, quando lá passei alguns dias, a fim de aprender sobre os aspectos experimentais relacionados ao assunto desta tese. Neste período, pude aprender e ver muitas coisas, mas o melhor mesmo foi a forma carinhosa e amigável como todos me trataram e a eles agradeço por tudo.

Igualmente sou grato ao Prof. Anibal Omar Caride, pelo auxílio que gentilmente prestou em momentos cruciais deste trabalho.

Ajudaram muito na minha formação básica no Mestrado vários professores, com aulas claras e brilhantes, em várias disciplinas: meu então futuro orientador, Prof. Helman, além de seus colegas do CBPF, Professores Jader Benuzzi, Mário Novello, Constantino Tsallis, Evaldo Curado, Aglaé Magalhães, Renato Pires dos Santos, Renato Portugal e J. Helayel-Abdalla Neto, além dos Profs. Simões (UFRJ) e Eduardo C. Marino (PUC), em cursos efetuados nestas instituições, em convênio com o CBPF.

Todos meus colegas contribuíram de alguma forma para esta tese, tanto com discussões frutíferas em Física quanto com ajuda em questões relativas aos computadores. Mas o ambiente agradável criado por todos é que fornece o solo fértil para as boas realizações. Assim, é um prazer lembrar os primeiros momentos no CBPF, passados na companhia de (... pronto, já entrei no campo minado dos possíveis e imperdoáveis esquecimentos ...) Marco Aurélio, Vinícius, Mônica, Welles, Fortunato, Gil, Acácio, todos nós calouros mais ou menos juntos, oriundos da UFRJ: uma turma “da pesada”, com a qual tive a honra de conviver; dentro de poucos anos, não tenho dúvida de que todos estes serão alguns dos maiores físicos do Brasil, cada um em sua área (hoje, todos estão no exterior, estudando). Bom, e sem falar nos que aqui já estavam e que nos receberam com toda simpatia como novos colegas: Ivan, Tião, Zé Luiz, Colatto, Fernando, Lula e Rosane, Felipe, Luciane, meu vizinho do Grajaú, Sérgio, Édson, Hélio, Marcelo (DMF) e tantos outros! Somem-se ainda os que ainda chegariam depois: Alexandre Velasco, Emília, Liane, André, Fernando “Pardal”, Dirceu, Cambraia, e também Ladário, Marco Antônio, Gentil—estes sempre ajudando na manipulação do computador nesta fase final da tese—, Dirceu, Isaiás (meu “irmão” por parte de orientador), Oswaldo, Marcelo (DCP), Crisógono, Carmen, todos,

sem exceção , excelente companhia. E—*si claro!*—os “estrangeiros”: Pancho, Daniel, Célia, Andrés, na mais perfeita harmonia latino-americana.

Agradecimentos especiais às minhas “mães”, Myriam Simões e Wanda Wood e também à Rosângela, as super-secretárias dos departamentos por que passei, sempre simpáticas e amigas, criando todas as condições de trabalho e incentivando com carinho todos os alunos a vencerem seus desafios acadêmicos. Igualmente, ao pessoal da biblioteca, sempre bem-humorados e dispostos a ajudar, ou simplesmente a bater um bom papo: Denise, Vera, Fátima, Sérgio, Hélio, José “Baiano”.

A todos os funcionários do CBPF, também agradeço pela infra-estrutura: Almério, o pessoal da portaria, os técnicos da Informática: Lula, Ricardo, Marcelo, Marita e tantos mais.

Só uma coisa lamento: se esqueci de alguém, o que seria lamentável, pois aqui no CBPF só encontrei amigos.

Agradeço também:

A todos os parentes e amigos, fora do CBPF, que também torceram por mim, incluindo-se aí todos os colegas do meu trabalho, no SENAI-CETIQT, principalmente minha coordenadora, Prof. Ana Filipecki, que procurou facilitar minhas saídas antes do fim do expediente, na fase final da elaboração da tese;

A meus pais pela base de meu caráter;

E, com alegria, à minha esposa, Jacqueline Corradini Paschoal, que não só suportou os momentos de maior trabalho e ausência, como procurou auxiliar com amor.

Resumo

O Cr^{3+} como impureza substitucional do Al^{3+} na matriz antiferromagnética GdAlO_3 apresenta uma fluorescência de intensidade comparável à do rubi, mas com uma forte dependência da ordem magnética. Esta transição fluorescente, no entanto, é a princípio proibida não só pela conservação de spin, como no rubi, mas também pela paridade, já que o Cr^{3+} fica, neste caso, num campo cristalino de simetria cúbica. Uma perturbação que poderia levantar estas proibições é a interação dipolar entre o momento magnético do Cr^{3+} e os momentos magnéticos dos Gd^{3+} 's vizinhos.

Calculamos aqui a contribuição desta interação à taxa de decaimento fluorescente do Cr^{3+} . O resultado, que não tem parâmetros ajustáveis, mostra que ela é seis ordens de grandeza menor que a observada. No entanto, a dependência com a temperatura resulta proporcional ao quadrado da magnetização da sub-rede da matriz, como se observa experimentalmente. Isto confirma que é a ocorrência da ordem antiferromagnética que rompe a simetria cúbica, levantando a proibição de paridade.

Conclui-se que existe outro mecanismo de interação entre o spin do Cr^{3+} e a matriz magnética cuja magnitude é várias ordens superior à da interação dipolar magnética aqui considerada. De fato, enquanto esta tese estava em andamento, um outro mecanismo foi proposto baseado na ação conjunta do efeito spin-órbita e a interação de troca, o qual parece dar conta dos resultados experimentais também na presença de campo magnético.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	vi
Sumário	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
1.1 O íon Cr^{3+} isolado	3
1.2 O íon Cr^{3+} dentro do GdAlO_3	4
1.3 Interação Dipolar Magnética	6
1.4 Perturbação a temperatura finita	13
2 O Tempo de Vida dos Estados 2E	16
2.1 Os Estados do Cr^{3+}	16
2.2 Cálculo do tempo de vida dos estados $ ^2E\rangle$	24

2.3	Comparação com Dados Experimentais	29
3	Conclusão	31
A	Cálculo de elementos de matriz	33
	Referências	35

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina simplificada do $GdAlO_3$ (os átomos de oxigênio não estão representados e ocupam os centros das faces do cubo). Os íons dopantes Cr^{3+} substituem alguns Al^{3+} na rede.	2
1.2	Diagrama de níveis do íon Cr^{3+} livre.	4
1.3	Diagrama de níveis do Cr^{3+} livre e dentro do $GdAlO_3$	5
1.4	Representação esquemática dos momentos magnéticos \vec{M} (ou dos spins \vec{S}) dos íons Gd^{3+} numa célula cúbica (z' é o eixo de fácil magnetização).	9
1.5	(a) Magnetização reduzida da sub-rede (m), em função da temperatura T, obtida através da resolução numérica de (1.25); (b) exemplo da obtenção de dois pontos do gráfico (a), para $t = 0.3$ (curva superior) e $t = 0.1$ (curva inferior): a magnetização m é dada pela interseção dos gráficos da reta $y = m$ e da função de Brillouin (curvas); quando $t \geq t_N \equiv 3/7$ (i.e., $T \geq T_N \approx 3.8K$), a única solução possível é $m = 0$	15
2.1	Dependência da probabilidade de transição, $w = 1/\tau$, com a temperatura T (fez-se $T_N = 3,8K$). Linha cheia: eq. (2.66), multiplicada por um fator $7,1 \cdot 10^5$. Valores experimentais: o.	30

Lista de Tabelas

2.1	Estados do íon Cr^{3+} num campo cristalino octaédrico.	18
2.2	Orbitais do sub-nível t_{2g} , expressos em coordenadas esféricas e cartesianas (origem no sítio do Cr^{3+} dopante).	18

Capítulo 1

Introdução

O GdAlO_3 é um material cuja estrutura cristalina consta basicamente de células unitárias cúbicas conforme mostrado na figura 1.1 [1, 2].

Sua estrutura verdadeira apresenta pequenas distorções [3] em relação à figura cúbica mostrada, que não serão consideradas. O Cr^{3+} , ao ser usado como dopante, entra substitucionalmente tomando alguns sítios originalmente ocupados pelo Al^{3+} , formando uma solução sólida simbolizada por $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$.

Este material foi largamente estudado, tanto experimental quanto teoricamente [4], principalmente na década de 60, quando se cogitava de usá-lo como “laser” de alta potência. Isso não se concretizou, mas o estudo experimental e teórico com objetivos puramente científicos ainda prossegue, devido a vários aspectos físicos interessantes que ocorrem (sobretudo a vinculação de propriedades ópticas do Cr^{3+} com as magnéticas da matriz de GdAlO_3) e que ainda não estão totalmente esclarecidos em detalhe.

O $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$ apresenta uma estrutura bastante parecida com o rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$). Um

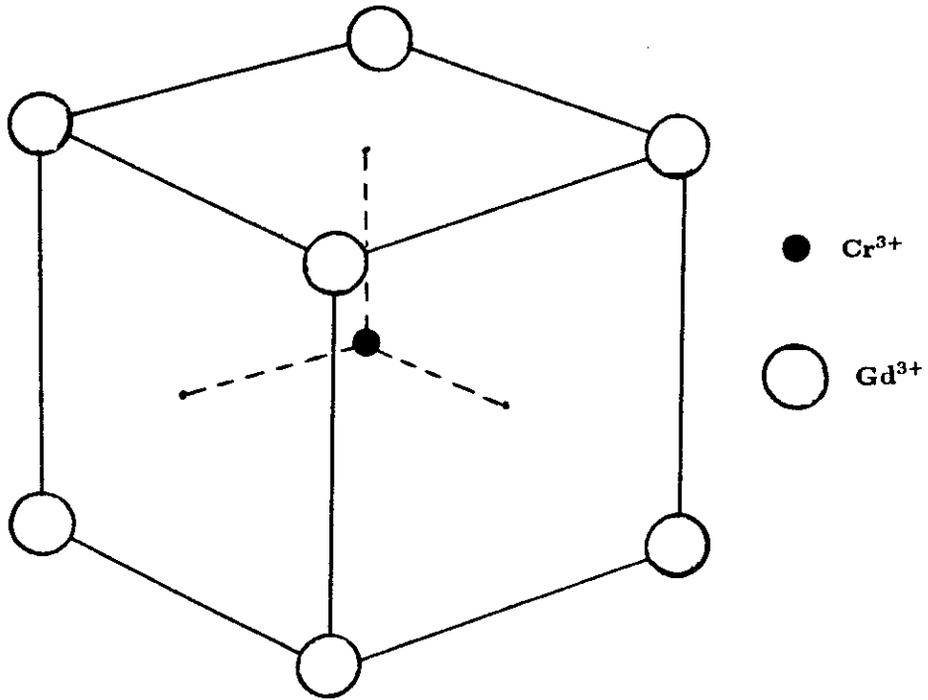


Figura 1.1: Estrutura cristalina simplificada do $GdAlO_3$ (os átomos de oxigênio não estão representados e ocupam os centros das faces do cubo). Os íons dopantes Cr^{3+} substituem alguns Al^{3+} na rede.

aspecto fundamental, no entanto, torna o $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$ diferente do rubi: é o fato de os Gd's serem magnéticos. Eles adquirem ordem antiferromagnética abaixo de determinada temperatura crítica ($\approx 4 \text{ K}$). Resultados experimentais [1, 5, 6] demonstram que a ordem magnética altera substancialmente a probabilidade de ocorrer a transição luminescente do Cr^{3+} dopante.

Esta transição é a princípio proibida pela conservação de spin e pela paridade, já que o Cr^{3+} fica num campo cristalino de simetria cúbica. A interação dipolar entre o momento magnético do Cr^{3+} e os momentos magnéticos dos Gd^{3+} 's vizinhos pode levantar estas proibições .

Calculamos adiante a contribuição desta interação à taxa de decaimento fluorescente do Cr^{3+} .

No capítulo 1, descrevem-se os estados do íon Cr^{3+} no campo cristalino e introduz-se a interação dipolar magnética entre o Cr^{3+} e o Gd^{3+} .

No capítulo 2, obtêm-se as funções de onda perturbadas do Cr^{3+} e calcula-se a taxa de decaimento fluorescente. Finalmente, os resultados são comparados com o experimento e discutidos.

1.1 O íon Cr^{3+} isolado

Para se entender o comportamento do íon Cr^{3+} dentro do campo cristalino gerado pela estrutura mostrada na figura 1.1, é conveniente, antes, termos em conta alguns dados do íon Cr^{3+} livre, isto é, na forma gasosa.

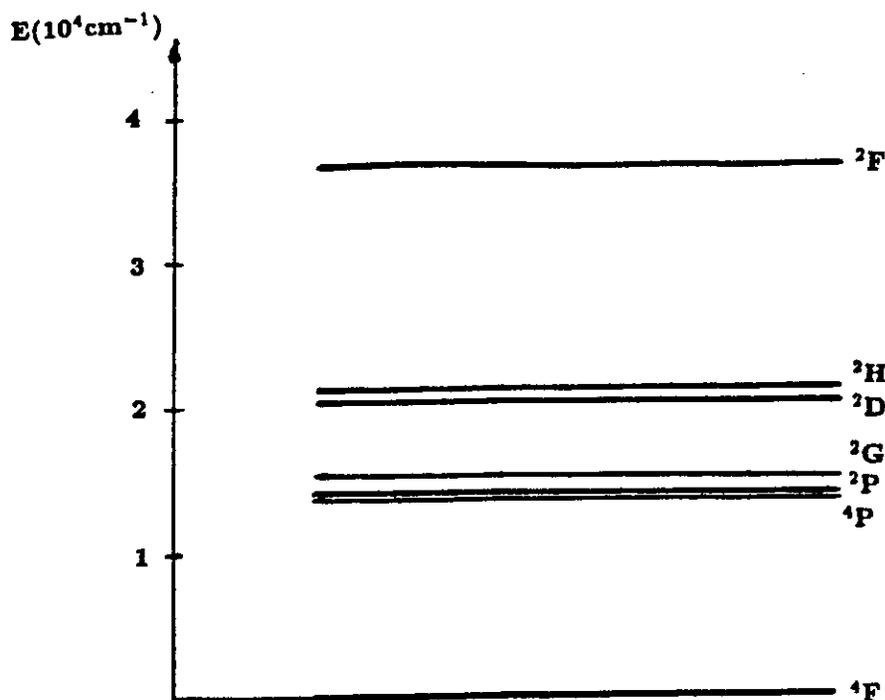


Figura 1.2: Diagrama de níveis do íon Cr^{3+} livre.

As linhas espectrais de tal sistema estão indicadas na figura 1.2 [7, pág.1], em que são atribuídas a cada uma o símbolo geral ^{2S+1}L , representativo do que se denomina de um *termo*, onde S é o número quântico do spin total e L , o do momento angular total [8, p. ex.]. Além das camadas fechadas, o Cr^{3+} possui três elétrons no nível $3d$. A interação coulombiana entre estes elétrons é que causa a separação do nível $3d$ em termos.

1.2 O íon Cr^{3+} dentro do GdAlO_3

Ao substituir um Al^{3+} no GdAlO_3 , o Cr^{3+} se cerca de seis íons O^{2-} , que passam a lhe impor um campo elétrico de simetria cúbica, denominado *campo cristalino*. A Teoria de Grupos prevê em tal situação “splittings” de energia para cada termo da figura

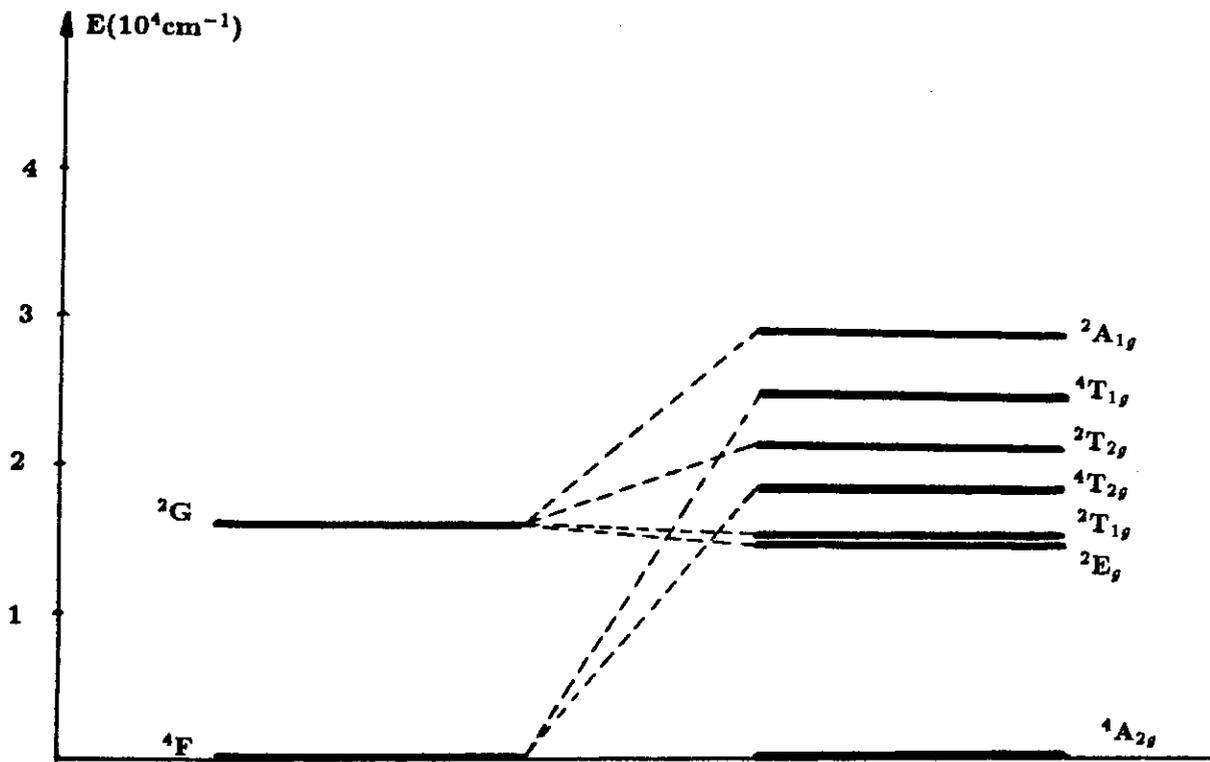


Figura 1.3: Diagrama de níveis do Cr^{3+} livre e dentro do GdAlO_3 .

anterior, assim como permite-nos obter a degenerescência dos novos níveis, que continuam a ser denominados de termos, porém simbolizados agora por ${}^{2S+1}\Gamma$. Γ é o que se chama uma *representação irredutível* do grupo octaédrico—representado por O_h —, que engloba todas as operações de simetria factíveis na figura 1.1, tomando-se o Cr^{3+} como centro. A situação aparece descrita na figura 1.3 [9, adapt. fig.1.16], onde se evidenciam os “splittings” mencionados. Alguns níveis do íon livre da figura 1.2 não comparecem à parte esquerda da figura 1.3, pois seus respectivos desdobramentos no campo cúbico do GdAlO_3 estão acima dos valores de energia mostrados.

1.3 Interação Dipolar Magnética

A transição dipolar elétrica $|^2E\rangle \rightarrow |^4A_2\rangle$ é a princípio proibida tanto pelos estados de spin, que são diferentes, quanto pelas suas paridades positivas (ambos provêm de orbitais $3d$), que fornecem elemento de matriz de dipolo elétrico nulo. A interação dipolar magnética do Cr^{3+} com os oito íons Gd^{3+} mais próximos é capaz de remover estas duas proibições, como ficará demonstrado adiante. No sistema gaussiano de unidades, o hamiltoneano de interação é:

$$V_{dm} = \sum_{i=1, j=1}^{3,8} V_{dm}(\vec{r}_i, \vec{R}_j), \quad (1.1)$$

onde:

$$V_{dm}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_j - 3(\hat{n}_{ij} \cdot \vec{m}_i)(\hat{n}_{ij} \cdot \vec{M}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3}, \quad (1.2)$$

sendo \vec{m}_i o momento magnético de um dos três elétrons $3d$ do Cr^{3+} , com coordenada \vec{r}_i , e \vec{M}_j o momento magnético do Gd^{3+} localizado em \vec{R}_j . O vetor unitário na direção de $\vec{r}_i - \vec{R}_j$ é representado por \hat{n}_{ij} .

As expressões de \vec{m}_i e \vec{M}_j são :

$$\vec{m}_i = 2\mu_B \vec{s}_i + \mu_B \vec{l}_i \quad (1.3)$$

e

$$\vec{M}_j = 2\mu_B \vec{S}_j, \quad (1.4)$$

onde:

$$\mu_B = e\hbar/2mc = \text{magneton de Bohr}$$

\vec{s}_i = operador de spin do i -ésimo elétron d do Cr^{3+}

$\vec{\ell}_i$ = operador de momento angular orbital do i -ésimo elétron d do Cr^{3+}

\vec{S}_j = operador de spin do Gd^{3+} localizado em \vec{R}_j .

Não se considera, em (1.4), a contribuição do momento angular orbital \vec{L}_j dos íons Gd^{3+} , pois aquele é nulo no estado fundamental, no qual admitiremos que se encontrem todos os íons Gd^{3+} .

Tomemos o desenvolvimento em série de Taylor de (1.2) até o termo linear em \vec{r}_i , ou seja:

$$V_{dm}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = V_{dm}(0, \vec{R}_j) + \sum_{\mu=1}^3 \left(\frac{\partial V_{dm}}{\partial r_i^\mu} \right)_{0, \vec{R}_j} \cdot r_i^\mu. \quad (1.5)$$

Portanto, sendo R_o a distância entre o Cr^{3+} no centro da célula cúbica e os íons Gd^{3+} em cada vértice:

$$\begin{aligned} V_{dm}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = & \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_j}{R_o^3} - 3 \frac{(\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{R}_j \cdot \vec{M}_j)}{R_o^5} + 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{M}_j)(\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i)}{R_o^5} + \\ & + 3 \frac{(\vec{R}_j \cdot \vec{M}_j)(\vec{r}_i \cdot \vec{m}_i)}{R_o^5} + 3 \frac{(\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{r}_i \cdot \vec{M}_j)}{R_o^5} + \\ & - 15 \frac{(\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{R}_j \cdot \vec{M}_j)(\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i)}{R_o^7}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Analisemos os termos acima em função do resultado final almejado, que é o cálculo da taxa de decaimento na transição $|^2E) \rightarrow |^4A_2)$, onde $|^2E)$ e $|^4A_2)$ são o primeiro estado excitado e o fundamental do Cr^{3+} , respectivamente, após tomar-se V_{dm} como uma perturbação.

A fim de levantar as proibições impostas pela conservação de spin e da paridade, procuram-se misturas com estados de paridade negativa e spin adequado. Consideremos

então os estados perturbados

$$|{}^2E\rangle = |{}^2E_g\rangle + \frac{\langle V_{dm}\rangle}{\Delta E} |{}^4\Gamma_u\rangle \quad (1.7)$$

$$|{}^4A_2\rangle = |{}^4A_{2g}\rangle + \frac{\langle V_{dm}\rangle'}{\Delta E'} |{}^2\Gamma_u\rangle, \quad (1.8)$$

onde $|{}^4\Gamma_u\rangle$ e $|{}^2\Gamma_u\rangle$ são os estados excitados de paridade negativa e spin adequado de menor energia.

Aqui,

$$\frac{\langle V_{dm}\rangle}{\Delta E} \equiv \frac{\langle {}^4\Gamma_u | V_{dm} | {}^2E_g \rangle}{E({}^4\Gamma_u) - E({}^2E_g)}$$

e

$$\frac{\langle V_{dm}\rangle'}{\Delta E'} \equiv \frac{\langle {}^2\Gamma_u | V_{dm} | {}^4A_{2g} \rangle}{E({}^2\Gamma_u) - E({}^4A_{2g})}$$

são os coeficientes da teoria de perturbações ($\Delta E \cong \Delta E' \cong 10^5 \text{ cm}^{-1}$). É necessário, para que $\langle V_{dm}\rangle$ e $\langle V_{dm}\rangle'$ não se anulem, que a simetria de V_{dm} seja ímpar também.

Os dois primeiros termos de (1.6) são pares e portanto não contribuem.

Para analisarmos os termos restantes, consideremos a matriz GdAlO_3 na ordem antiferromagnética, na qual os spins de magnitude $S = 7/2$ dos íons Gd^{3+} apontam todos numa mesma direção z' , porém os quatro de uma subrede num sentido e os quatro da outra subrede no sentido oposto [10], como se pode ver na figura 1.4. A direção z' da magnetização (eixo fácil) corresponde a uma das diagonais da face superior (ou inferior) da célula cúbica representada, que coincide com o eixo cristalográfico “ a ” [11]¹.

¹Na realidade, na aproximação de células cúbicas não distorcidas que fazemos aqui, os eixos a e b da ref. [11] coincidem em tamanho e são as duas diagonais, perpendiculares entre si, das faces mencionadas.

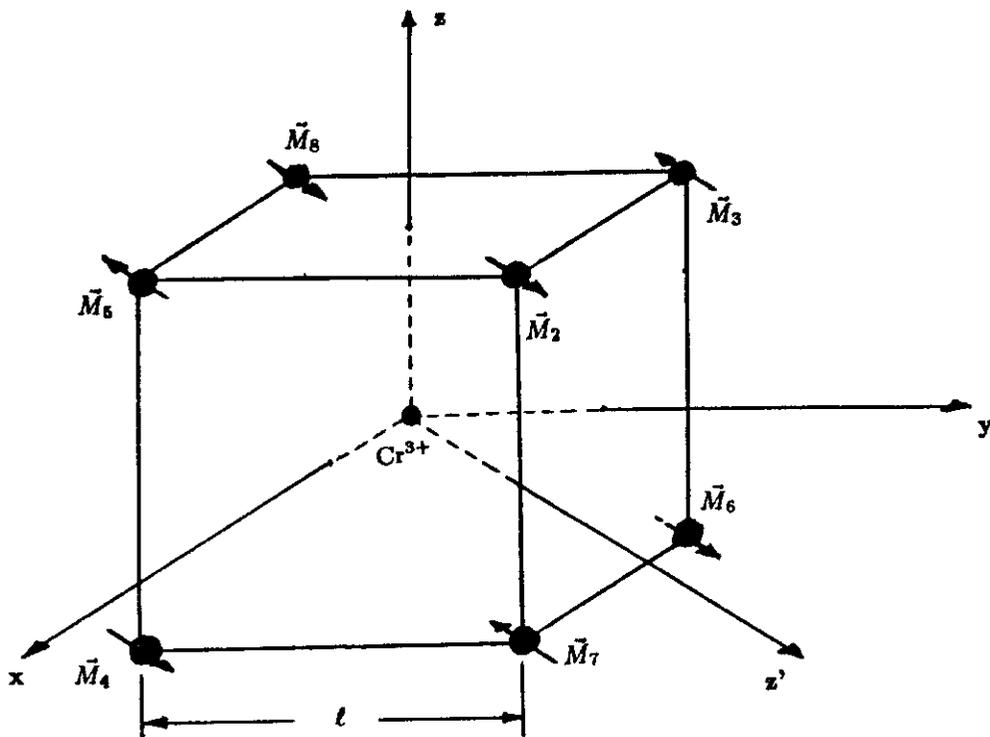


Figura 1.4: Representação esquemática dos momentos magnéticos \vec{M} (ou dos spins \vec{S}) dos íons Gd^{3+} numa célula cúbica (z' é o eixo de fácil magnetização).

O spin do j -ésimo ($j = 1, 2, \dots, 8$) íon Gd^{3+} será escrito num sistema cartesiano $x'y'z'$ como:

$$\vec{S}_j(0, 0, 7\sigma_j/2), \quad (1.9)$$

onde $\sigma_j = (-1)^j$ e numeraremos os oito íons Gd^{3+} de tal forma que (ver a figura 1.4):

$$\vec{R}_j = -\vec{R}_{j+1}. \quad (1.10)$$

As definições acima equivalem a desprezar as flutuações dos valores das projeções x' e y' dos spins \vec{S}_j e limitarmo-nos apenas aos estados de spin com projeção z' igual a $\pm 7/2$. Isto é uma aproximação razoável para a fase antiferromagnética a temperaturas $T \ll T_N$, onde $T_N \approx 4\text{K}$ é a temperatura de Néel.

O terceiro termo de V_{dm} em (1.6) também não contribui para o elemento de matriz; pela simetria da figura 1.4, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^8 (\vec{m}_i \cdot \vec{M}_j)(\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i) &\propto \sum_{j=1}^8 m_i^{z'} \sigma_j (\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i) \propto \\ &\propto \sum_{j=1}^8 \sigma_j \vec{R}_j = 2 \sum_{j=\text{par}} \vec{R}_j = 0. \end{aligned} \quad (1.11)$$

O quarto termo de (1.6) também não contribui, pois:

$$\vec{R}_j \cdot \vec{M}_j \propto \vec{R}_j \cdot \vec{S}_j \propto R_j^{z'} \sigma_j \quad (1.12)$$

e, somando em j :

$$\sum_{j=1}^8 R_j^{z'} \sigma_j = \sum_{j=\text{par}} R_j^{z'} \sigma_j + \sum_{j=\text{impar}} R_j^{z'} \sigma_j = 2 \sum_{j=\text{par}} R_j^{z'} = 0. \quad (1.13)$$

O penúltimo termo de V_{dm} também se anulará, pois é proporcional a:

$$\sum_{i,j} (\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{r}_i \cdot \vec{M}_j) \propto \sum_{i,j} (\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{r}_i \cdot \vec{S}_j)$$

$$\propto \sum_{i,j} (\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i) (z'_j \sigma_j) \propto \sum_j \sigma_j \vec{R}_j = 2 \sum_{j=par} \vec{R}_j = 0, \quad (1.14)$$

como já foi visto na eq.(1.11).

O único termo que contribuirá é o último:

$$V_{dm} = - \sum_{i,j} \frac{15(\vec{R}_j \cdot \vec{m}_i)(\vec{R}_j \cdot \vec{M}_j)(\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i)}{R_o^7}. \quad (1.15)$$

Notemos agora que, de acordo com (1.7) e (1.8), o potencial V_{dm} precisa ser capaz de operar uma mudança no spin dos elétrons do Cr^{3+} , condição que nos leva a desconsiderar a parte orbital do operador \vec{m}_i , definido em (1.3). Assim, usando também (1.4) e (1.9), temos:

$$\begin{aligned} V_{dm} &= - \frac{210\mu_B^2}{R_o^7} \sum_{i,j}^{3,8} (\vec{R}_j \cdot \vec{s}_i) (R_j^{z'} \sigma_j) (\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i) \\ &= - \frac{420\mu_B^2}{R_o^7} \sum_{i,j=par}^{3,8} (\vec{R}_j \cdot \vec{s}_i) (\vec{R}_j \cdot \vec{r}_i) R_j^{z'}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Mas:

$$R_j^{z'} = \begin{cases} R_o\sqrt{6}/3 & (j = 2) \\ 0 & (j = 4, 6) \\ -R_o\sqrt{6}/3 & (j = 8). \end{cases}$$

Então :

$$V_{dm} = - \frac{140\mu_B^2\sqrt{6}}{R_o^6} \sum_{i=1}^3 \{ (\vec{R}_2 \cdot \vec{s}_i) (\vec{R}_2 \cdot \vec{r}_i) - (\vec{R}_8 \cdot \vec{s}_i) (\vec{R}_8 \cdot \vec{r}_i) \}. \quad (1.17)$$

Da figura 1.4, têm-se:

$$-R_8^x = R_2^x = \ell/2 = R_o\sqrt{3}/3$$

$$R_8^y = R_2^y = \ell/2 = R_o\sqrt{3}/3$$

$$R_8^z = R_2^z = \ell/2 = R_o\sqrt{3}/3,$$

onde ℓ é a distância entre os Gd^{3+} 's.

Logo:

$$V_{dm} = -\frac{140\mu_B^2\sqrt{6}}{3R_o^4} \sum_i \{\dots\}, \quad (1.18)$$

onde o fator entre colchetes, suprimindo o índice i , está expresso em função dos vetores unitários $\hat{u}_j = \vec{R}_j/R_j$:

$$\begin{aligned} \{\dots\} &= (\hat{u}_2 \cdot \vec{s})(\hat{u}_2 \cdot \vec{r}) - (\hat{u}_8 \cdot \vec{s})(\hat{u} \cdot \vec{r}) \\ &= u_2^\mu s^\mu u_2^\nu r^\nu - u_8^\mu s^\mu u_8^\nu r^\nu \\ &= s^\mu r^\nu (u_2^\mu u_2^\nu - u_8^\mu u_8^\nu) \\ &\equiv s^\mu r^\nu U^{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

onde:

$$U^{\mu\nu} = \begin{cases} 2 & \text{se } \mu \neq \nu, \text{ com } \mu = z \text{ ou } \nu = z \\ 0 & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Portanto:

$$\{\dots\} = 2[z(s^x + s^y) + (x + y)s^z], \quad (1.20)$$

o que nos leva à expressão final do hamiltoniano de interação dipolar magnética (para temperaturas $T \ll T_N$):

$$V_{dm} = -\frac{280\mu_B^2\sqrt{6}}{3R_o^4} \sum_{i=1}^3 [z_i(s_i^x + s_i^y) + (x_i + y_i)s_i^z]. \quad (1.21)$$

Voltemos agora à questão das regras de seleção mencionadas na página 6. Como o hamiltoniano perturbativo V_{dm} , dado por (1.21), não comuta com o spin total $\vec{s} = \sum_{i=1}^3 \vec{s}_i$, ele pode induzir mudanças de spin. Quanto à paridade, vemos que V_{dm} é ímpar nas coordenadas dos elétrons, o que permite quebrar a proibição de paridade.

1.4 Perturbação a temperatura finita

Iremos agora obter uma expressão para o hamiltoneano de interação dipolar magnética que leve em conta a variação da magnetização da sub-rede com a temperatura (T). Para isso, consideraremos, como em (1.9), o spin \vec{S}_j do Gd^{3+} localizado em $\vec{R}_j = -\vec{R}_{j+1}$ ($j = 1, \dots, 8$) ainda sendo dado por:

$$\vec{S}_j = (0, 0, 7\sigma_j/2), \quad (1.22)$$

porém agora com:

$$\sigma_j = (-1)^j m(T), \quad (1.23)$$

onde $m(T)$ é a *magnetização reduzida da sub-rede*, satisfazendo $0 \leq m(T) \leq 1$.

Estas considerações perfazem uma *teoria de campo médio*, onde se desprezam as flutuações estatísticas do spin \vec{S}_j . Se as estivessemos considerando, outros termos de (1.6) (além do último) também contribuiriam para o potencial de interação dipolar magnética V_{dm} . As flutuações estatísticas produzem afastamentos da situação antiferromagnética ideal (figura 1.4), responsável pelo cancelamento dos outros termos de (1.6).

Dentro da aproximação de campo médio, todos os argumentos de simetria utilizados no capítulo anterior e que demonstraram que apenas o último termo de (1.6) contribui na fase antiferromagnética continuam sendo válidos, porém, em face de (1.23), a equação (1.21) deve ser alterada para:

$$V_{dm}(T) = -\frac{280\mu_B^2\sqrt{6}m(T)}{3R_o^4} \sum_{i=1}^3 [z_i(s_i^x + s_i^y) + (x_i + y_i)s_i^z]. \quad (1.24)$$

O gráfico da função $m(T)$ aparece na figura 1.5a, obtido, com o auxílio da figura 1.5b,

através da resolução numérica da equação implícita [12]:

$$m = B_s(m/t), \quad (1.25)$$

onde $B_s(x)$ é a *função de Brillouin*:

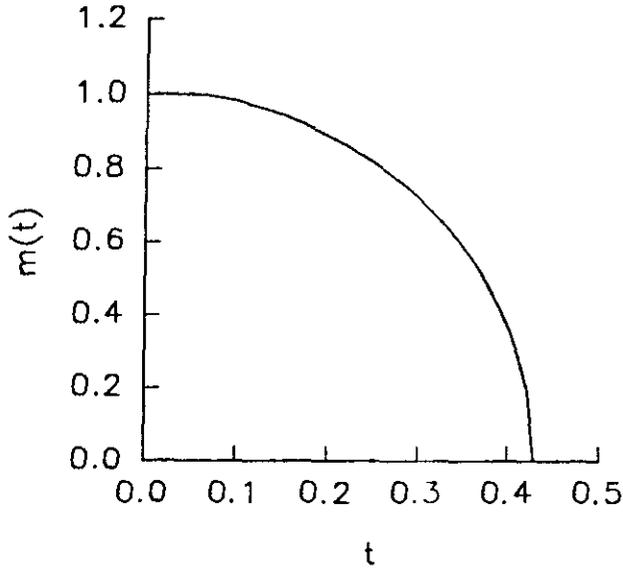
$$B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right), \quad (1.26)$$

na qual $S = \text{spin do Gd}^{3+} = 7/2$ e t é a *temperatura reduzida*,

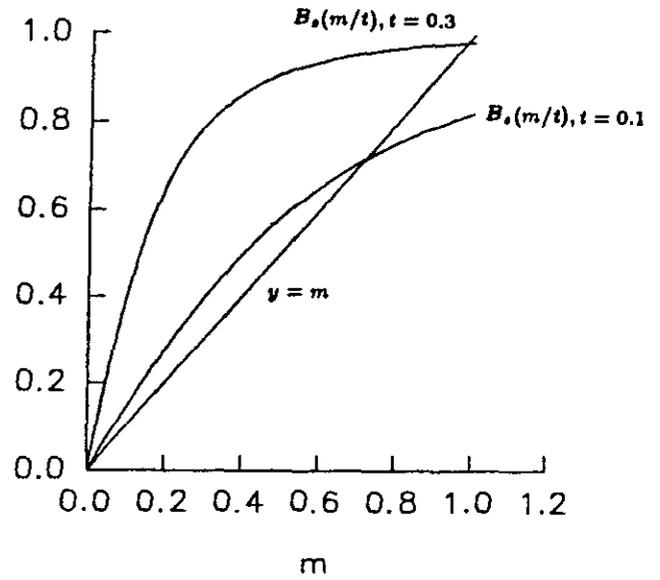
$$t = \frac{S+1}{3S} \frac{T}{T_N}, \quad (1.27)$$

onde T_N é a temperatura de Néel, acima da qual a magnetização reduzida da sub-rede, $m(T)$, é nula.

As figuras 1.5a e 1.5b foram obtidas com o valor experimental $T_N \approx 3.8K$.



(a)



(b)

Figura 1.5: (a) Magnetização reduzida da sub-rede (m), em função da temperatura T , obtida através da resolução numérica de (1.25); (b) exemplo da obtenção de dois pontos do gráfico (a), para $t = 0.3$ (curva superior) e $t = 0.1$ (curva inferior): a magnetização m é dada pela interseção dos gráficos da reta $y = m$ e da função de Brillouin (curvas); quando $t \geq t_N \equiv 3/7$ (i.e., $T \geq T_N \approx 3.8K$), a única solução possível é $m = 0$.

Capítulo 2

O Tempo de Vida dos Estados 2E

2.1 Os Estados do Cr^{3+}

Na transição luminescente ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, os quatro estados iniciais e os quatro estados finais possíveis são , respectivamente:

$$|{}^2E, u, m_s = \pm 1/2\rangle, |{}^2E, v, m_s = \pm 1/2\rangle \quad (2.1)$$

e:

$$|{}^4A_2, m_s = \pm 1/2, \pm 3/2\rangle, \quad (2.2)$$

onde u e v são os símbolos usuais das bases da representação irredutível 2E , assim como os valores de m_s são as projeções no eixo z do spin total dos elétrons, \vec{s} .

Os estados acima podem ser escritos como:

$$|{}^2E, u, m_s = \pm 1/2\rangle = |{}^2E_g, u, m_s = \pm 1/2\rangle + A^\pm |\Gamma_u\rangle \quad (2.3)$$

$$|{}^2E, v, m_s = \pm 1/2\rangle = |{}^2E_g, v, m_s = \pm 1/2\rangle + B^\pm |\Gamma'_u\rangle \quad (2.4)$$

$$|{}^4A_2, m_s = \pm 1/2, \pm 3/2\rangle = |{}^4A_{2g}, m_s = \pm 1/2, \pm 3/2\rangle + C^{m_s} |\Gamma''_u\rangle, \quad (2.5)$$

onde os primeiros termos do lado direito representam os estados pares puros (índice g) e os termos seguintes representam a “mistura”—efetuada pelo hamiltoneano (perturbativo) de interação dipolar magnética (1.24)—com estados ímpares (índice u), das representações irredutíveis do grupo octaédrico, genericamente denominadas Γ , Γ' e Γ'' . A^\pm , B^\pm e C^{m_s} são constantes.

As funções que representam $|{}^2E_g, u, \pm 1/2\rangle$, $|{}^2E_g, v, \pm 1/2\rangle$ e $|{}^4A_{2g}, m_s\rangle$ estão listadas na tabela 2.1 [7, pág.70], na qual os termos do tipo $|\xi\eta\zeta\rangle$ representam determinantes de Slater normalizados, isto é, por exemplo:

$$|\xi\eta\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \xi(1) & \eta(1) & \zeta(1) \\ \xi(2) & \eta(2) & \zeta(2) \\ \xi(3) & \eta(3) & \zeta(3) \end{vmatrix}, \quad (2.6)$$

onde os números nos argumentos representam as coordenadas de cada um dos três elétrons do Cr^{3+} . As funções ξ , η e ζ são os orbitais de um elétron, oriundos do sub-nível t_{2g} , que surge devido à perturbação do campo cristalino octaédrico no sub-nível d de cada elétron do íon livre. Assume-se spin “down” ($m_s = -1/2$) nos orbitais representados com uma barra horizontal sobre os mesmos, e spin “up” ($m_s = +1/2$) caso contrário.

As expressões de cada um dos orbitais t_{2g} está na tabela 2.2, onde R_d é a função radial do sub-nível d do íon Cr^{3+} livre, suposta aproximadamente válida também para o íon dentro da matriz [7, págs.63 e 107]. Y_{l,m_l} são os harmônicos esféricos.

Os estados Γ_u , Γ'_u e Γ''_u , assim como as constantes A^\pm , B^\pm e C^{m_s} , que aparecem nos estados perturbados (2.3–2.4) serão obtidos implicita e simultaneamente ao calcularmos

$ ^2E_g, u, +1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi\bar{\eta}\zeta\rangle - \bar{\xi}\eta\zeta\rangle\}$
$ ^2E_g, u, -1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle - \bar{\xi}\eta\bar{\zeta}\rangle\}$
$ ^2E_g, v, +1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \{2 \xi\eta\bar{\zeta}\rangle - \xi\bar{\eta}\zeta\rangle - \bar{\xi}\eta\zeta\rangle\}$
$ ^2E_g, v, -1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \{ \xi\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + \bar{\xi}\eta\bar{\zeta}\rangle - 2 \bar{\xi}\eta\zeta\rangle\}$
$ ^4A_{2g}, +3/2\rangle$	$- \xi\eta\zeta\rangle$
$ ^4A_{2g}, +1/2\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \bar{\xi}\eta\zeta\rangle + \xi\bar{\eta}\zeta\rangle + \xi\eta\bar{\zeta}\rangle\}$
$ ^4A_{2g}, -1/2\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \xi\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + \bar{\xi}\eta\bar{\zeta}\rangle + \bar{\xi}\eta\zeta\rangle\}$
$ ^4A_{2g}, -3/2\rangle$	$- \bar{\xi}\eta\bar{\zeta}\rangle$

Tabela 2.1 Estados do íon Cr^{3+} num campo cristalino octaédrico.

$$\xi(\vec{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} R_d(r) [Y_{2,1}(\theta, \varphi) + Y_{2,-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_d(r)$$

$$\eta(\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} R_d(r) [Y_{2,1}(\theta, \varphi) - Y_{2,-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zz}{r^2} R_d(r)$$

$$\zeta(\vec{r}) = -\frac{i}{\sqrt{2}} R_d(r) [Y_{2,2}(\theta, \varphi) - Y_{2,-2}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_d(r)$$

Tabela 2.2 Orbitais do sub-nível t_{2g} , expressos em coordenadas esféricas e cartesianas (origem no sítio do Cr^{3+} dopante).

o efeito do hamiltoniano perturbativo (1.24) em cada um dos orbitais t_{2g} que compõem os estados puros (índice g).

Este procedimento consiste então em considerar, primeiro, a perturbação V_{dm} no sub-nível t_{2g} , para só depois aplicar a perturbação devida à interação coulombiana entre os 3 elétrons deste sub-nível, que é a responsável pela separação de energia existente entre os termos 2E e 4A_2 .

A escolha desta ordem na aplicação das perturbações simplifica significativamente os cálculos, e se justifica pelo fato de a energia que separa os termos 2E e 4A_2 ($\approx 10^4 \text{cm}^{-1}$) ser bem menor que a diferença de energia ($\approx 10^5 \text{cm}^{-1}$) entre estes termos e os estados ímpares Γ_u , Γ'_u e Γ''_u (isto é, os denominadores de energia que integram as constantes A^\pm , B^\pm e C^m , podem ser considerados iguais). Note-se também que a interação coulombiana entre os elétrons não muda a paridade nem o spin dos estados.

Sob a ação de (1.24), cada um dos seis orbitais t_{2g} será afetado de forma diferente, podendo “misturar-se” com estados ímpares, de energia maior (em torno de 10^5cm^{-1}), e proporcionais a x , y ou z (isto é, simetria t_{1u} , bases α , β e γ , respectivamente). Por exemplo, ξ ($\propto yz$) pode ser ligado com um orbital β através do primeiro termo de (1.24) ($\propto z$).

Calculemos, então, os orbitais perturbados: comecemos com $\xi'(1)$, obtido a partir de $\xi(1)$, um dos orbitais que comparecem nas expressões dos estados dos níveis 2E_g e ${}^4A_{2g}$ (conforme tabela 2.1):

$$\xi'(1) = \xi(1) + \sum_{\lambda} \frac{\langle t_{1u}(\lambda) | f(T)v | \xi \rangle}{\Delta E} t_{1u}(\lambda, 1), \quad (2.7)$$

onde $f(T)$ é o coeficiente de (1.24), isto é:

$$f(T) = -\frac{280\mu_B^2\sqrt{6}m(T)}{3R_0^4}, \quad (2.8)$$

e v a parte de operadores que atua no elétron 1, ou seja:

$$v = [z_1(s_1^x + s_1^y) + (x_1 + y_1)s_1^z]. \quad (2.9)$$

ΔE é o denominador de energia, admitido como independente de λ , e igual à diferença de energia entre os estados pares $|^2E_g, u(v), \pm 1/2\rangle$ (ou $|^4A_{2g}, \pm 1/2$ ou $\pm 3/2$) e os ímpares do tipo $|\Gamma_u\rangle$ e $|\Gamma'_u\rangle$ (ou $|\Gamma''_u\rangle$): $\Delta E \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

O índice λ assume os valores α, β e γ , referentes a cada uma das bases da representação t_{1u} . É possível prever, com o auxílio de uma tabela de coeficientes de Clebsch-Gordan¹, que o elemento de matriz em (2.7) se anula² para o termo de v proporcional a x . Também pode-se da mesma forma prever que $\lambda = \gamma$ para $v \propto y$ e que $\lambda = \beta$ para $v \propto z$. Portanto, restando apenas o que depende de λ e omitindo o índice 1 (tudo o que foi feito até aqui vale para qualquer elétron):

$$\sum_{\lambda} \langle t_{1u}(\lambda) | v | \xi \rangle t_{1u}(\lambda) = \langle \beta | z(s^x + s^y) | \xi \rangle \beta + \langle \bar{\beta} | z(s^x + s^y) | \xi \rangle \bar{\beta} + \langle \gamma | y s^z | \xi \rangle \gamma + \langle \bar{\gamma} | y s^z | \xi \rangle \bar{\gamma}. \quad (2.10)$$

A parte de spin do quarto termo de (2.10) se anula, pois $\langle - | s^z | + \rangle = 0$, onde $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são, respectivamente, os estados de spin “up” e “down”.

¹Usaremos sempre neste trabalho os coeficientes definidos na ref. [7, ap.II].

²Isto também pode ser visto simplesmente notando que a integral que fornece o respectivo elemento de matriz é inevitavelmente ímpar em duas coordenadas cartesianas (por exemplo: $\langle \alpha | x | \xi \rangle \propto x^2 y z$).

Para calcularmos os outros termos, lembremos que:

$$s^x + s^y = \frac{1}{2} [(1 - i)s^+ + (1 + i)s^-], \quad (2.11)$$

onde s^+ e s^- são, respectivamente, os operadores de levantamento e abaixamento, que satisfazem:

$$s^+ |-\rangle = |+\rangle \quad (2.12)$$

$$s^- |+\rangle = |-\rangle \quad (2.13)$$

e:

$$s^+ |+\rangle = 0 \quad (2.14)$$

$$s^- |-\rangle = 0. \quad (2.15)$$

Então :

$$\begin{aligned} \langle \beta | z(s^x + s^y) | \xi \rangle \beta &= \frac{1}{2} \langle \beta | z [(1 - i)s^+ + (1 + i)s^-] | \xi \rangle \beta \\ &= \frac{1}{2} \langle \beta | z(1 + i)s^- | \xi \rangle \beta \\ &= \frac{1}{2} \langle \beta | z(1 + i) | \bar{\xi} \rangle \beta \\ &\propto \langle + | - \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

A segundo termo de (2.10) fica:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\beta} | z(s^x + s^y) | \xi \rangle \bar{\beta} &= \frac{1}{2} \langle \bar{\beta} | z(1 + i)s^- | \xi \rangle \bar{\beta} \\ &= \frac{(1 + i)}{2} \langle \bar{\beta} | z | \bar{\xi} \rangle \bar{\beta} \\ &= \frac{(1 + i)}{2} \langle \beta | z | \xi \rangle \bar{\beta}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

O terceiro termo é simplesmente:

$$\frac{1}{2}\langle\gamma|y|\xi\rangle. \quad (2.18)$$

Juntando (2.16), (2.17) e (2.18), e notando que, pela simetria dos orbitais da tabela 2.2, $\langle\gamma|y|\xi\rangle = \langle\beta|z|\xi\rangle \equiv \langle\cdots\rangle$, obtemos para (2.7):

$$\xi' = \xi + \frac{f(T)\langle\cdots\rangle}{2\Delta E} \{(1+i)\bar{\beta} + \gamma\}. \quad (2.19)$$

Procedendo de forma análoga, podemos obter as perturbações dos cinco orbitais restantes, cujos resultados são dados a seguir:

$$\eta' = \eta + \delta[(1+i)\bar{\alpha} + \gamma] \quad (2.20)$$

$$\zeta' = \zeta + \delta[\alpha + \beta] \quad (2.21)$$

$$\bar{\xi}' = \bar{\xi} + \delta[(1-i)\beta - \bar{\gamma}] \quad (2.22)$$

$$\bar{\eta}' = \bar{\eta} + \delta[(1-i)\alpha - \bar{\gamma}] \quad (2.23)$$

$$\bar{\zeta}' = \bar{\zeta} - \delta[\bar{\alpha} + \bar{\beta}], \quad (2.24)$$

onde:

$$\delta \equiv \frac{f(T)\langle\cdots\rangle}{2\Delta E} \quad (2.25)$$

Os orbitais ímpares α , β e γ têm as seguintes expressões :

$$\alpha(\vec{r}) = \frac{R_p(r)}{\sqrt{2}} \{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi)\} = R_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi \propto x \quad (2.26)$$

$$\beta(\vec{r}) = \frac{iR_p(r)}{\sqrt{2}} \{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi)\} = R_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi \propto y \quad (2.27)$$

$$\gamma(\vec{r}) = R_p(r)Y_{1,0}(\theta, \varphi) = R_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \propto z, \quad (2.28)$$

onde R_p é a função radial do orbital p do íon Cr^{3+} livre, suposta válida também para o íon dentro da matriz GdAlO_3 (exatamente como R_d na tabela 2.2).

Substituindo³ (2.19—2.24) nas expressões dos quatro primeiros estados não-perturbados da tabela 2.1 e retendo apenas os termos lineares em δ , obteremos os respectivos estados perturbados, determinando-se desta forma as constantes de (2.3—2.4):

$$\begin{aligned}
 |^2E, u, +1/2\rangle &= |^2E_g, u, +1/2\rangle + \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left\{ (1+i) [|\bar{\beta}\bar{\eta}\zeta| - |\bar{\alpha}\zeta\bar{\xi}|] + |\gamma\bar{\eta}\zeta| - |\bar{\gamma}\zeta\xi| + \right. \\
 &+ |\alpha\xi\bar{\eta}| + |\beta\xi\bar{\eta}| + |\bar{\gamma}\eta\zeta| - |\gamma\zeta\bar{\xi}| - |\alpha\bar{\xi}\eta| - |\beta\bar{\xi}\eta| + \\
 &\left. + (1-i) [|\alpha\zeta\xi| - |\beta\eta\zeta|] \right\} \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |^2E, u, -1/2\rangle &= |^2E_g, u, -1/2\rangle + \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left\{ (1+i) [|\bar{\beta}\bar{\eta}\bar{\zeta}| - |\bar{\alpha}\bar{\zeta}\bar{\xi}|] + |\gamma\bar{\eta}\bar{\zeta}| - |\bar{\gamma}\bar{\zeta}\xi| + \right. \\
 &+ |\bar{\alpha}\bar{\xi}\eta| - |\bar{\beta}\xi\bar{\eta}| + |\bar{\gamma}\eta\bar{\zeta}| - |\gamma\zeta\bar{\xi}| - |\bar{\alpha}\xi\bar{\eta}| + |\bar{\beta}\bar{\xi}\eta| + \\
 &\left. + (1-i) [|\alpha\bar{\zeta}\xi| - |\beta\eta\bar{\zeta}|] \right\} \quad (2.30)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |^2E, v, +1/2\rangle &= |^2E_g, v, +1/2\rangle + \frac{\delta}{\sqrt{6}} \left\{ (1+i) [2|\bar{\beta}\bar{\eta}\bar{\zeta}| + 2|\bar{\alpha}\bar{\zeta}\xi| - |\bar{\beta}\bar{\eta}\zeta| - |\bar{\alpha}\zeta\bar{\xi}|] + \right. \\
 &+ 2[|\gamma\bar{\eta}\bar{\zeta}| + |\gamma\bar{\zeta}\xi| - |\bar{\alpha}\xi\eta| - |\bar{\beta}\xi\eta|] - |\gamma\bar{\eta}\zeta| + |\bar{\gamma}\zeta\xi| - |\alpha\xi\bar{\eta}| - |\beta\xi\bar{\eta}| + \\
 &\left. + |\bar{\gamma}\eta\zeta| - |\gamma\zeta\bar{\xi}| - |\alpha\bar{\xi}\eta| - |\beta\bar{\xi}\eta| - (1-i) [|\alpha\zeta\xi| + |\beta\eta\zeta|] \right\} \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |^2E, v, -1/2\rangle &= |^2E_g, v, -1/2\rangle + \frac{\delta}{\sqrt{6}} \left\{ (1+i) [|\bar{\beta}\bar{\eta}\bar{\zeta}| + |\bar{\alpha}\bar{\zeta}\bar{\xi}|] + |\gamma\bar{\eta}\bar{\zeta}| + |\gamma\bar{\zeta}\bar{\xi}| + \right. \\
 &+ 2[|\bar{\gamma}\zeta\bar{\xi}| - |\alpha\bar{\xi}\bar{\eta}| - |\beta\bar{\xi}\bar{\eta}| + |\bar{\gamma}\eta\bar{\zeta}|] - |\bar{\alpha}\xi\bar{\eta}| - |\bar{\beta}\xi\bar{\eta}| - |\bar{\gamma}\eta\bar{\zeta}| - |\bar{\gamma}\bar{\zeta}\xi| + \\
 &\left. - |\bar{\alpha}\bar{\xi}\eta| - |\bar{\beta}\bar{\xi}\eta| + (1-i) [|\alpha\bar{\zeta}\xi| + |\beta\eta\bar{\zeta}| - 2|\bar{\beta}\bar{\eta}\zeta| - 2|\alpha\zeta\bar{\xi}|] \right\}. \quad (2.32)
 \end{aligned}$$

³Daqui em diante, para não sobrecarregar a notação, iremos usar os símbolos “bra” e “ket” para designar as funções de onda que os representam.

De forma análoga, obtêm-se os quatro estados restantes, da representação ${}^4A_{2g}$:

$$\begin{aligned} |{}^4A_2, +3/2\rangle &= |{}^4A_{2g}, +3/2\rangle - \delta \left\{ (1+i) [|\bar{\beta}\eta\zeta\rangle + |\bar{\alpha}\zeta\xi\rangle] + \right. \\ &\quad \left. + |\gamma\eta\zeta\rangle + |\gamma\zeta\xi\rangle + |\alpha\xi\eta\rangle + |\beta\xi\eta\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} |{}^4A_2, +1/2\rangle &= |{}^4A_{2g}, +1/2\rangle - \frac{\delta}{\sqrt{3}} \left\{ (1-i) [|\beta\eta\zeta\rangle + |\alpha\zeta\xi\rangle] + (1+i) [|\bar{\alpha}\zeta\bar{\xi}\rangle + |\bar{\beta}\bar{\eta}\zeta\rangle + \right. \\ &\quad \left. + |\bar{\beta}\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + |\bar{\alpha}\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle] + |\gamma\bar{\eta}\zeta\rangle + |\gamma\zeta\bar{\xi}\rangle + |\alpha\bar{\xi}\eta\rangle + |\beta\bar{\xi}\eta\rangle + |\alpha\xi\bar{\eta}\rangle + \right. \\ &\quad \left. + |\beta\xi\bar{\eta}\rangle + |\gamma\eta\bar{\zeta}\rangle + |\gamma\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle - |\bar{\gamma}\eta\zeta\rangle - |\bar{\gamma}\zeta\xi\rangle - |\bar{\alpha}\xi\eta\rangle - |\bar{\beta}\xi\eta\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} |{}^4A_2, -1/2\rangle &= |{}^4A_{2g}, -1/2\rangle - \frac{\delta}{\sqrt{3}} \left\{ (1+i) [|\bar{\beta}\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + |\bar{\alpha}\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle] + (1-i) [|\alpha\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle + |\beta\eta\bar{\zeta}\rangle + \right. \\ &\quad \left. + |\beta\bar{\eta}\zeta\rangle + |\alpha\zeta\bar{\xi}\rangle] + |\gamma\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + |\gamma\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle + |\alpha\bar{\xi}\bar{\eta}\rangle + |\beta\bar{\xi}\bar{\eta}\rangle - |\bar{\alpha}\xi\bar{\eta}\rangle + \right. \\ &\quad \left. - |\bar{\beta}\xi\bar{\eta}\rangle - |\bar{\gamma}\eta\bar{\zeta}\rangle - |\bar{\gamma}\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle - |\bar{\gamma}\bar{\eta}\zeta\rangle - |\bar{\gamma}\zeta\bar{\xi}\rangle - |\bar{\alpha}\bar{\xi}\eta\rangle - |\bar{\beta}\bar{\xi}\eta\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} |{}^4A_2, -3/2\rangle &= |{}^4A_{2g}, -3/2\rangle - \delta \left\{ (1-i) [|\beta\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle + |\alpha\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle] + \right. \\ &\quad \left. - |\bar{\gamma}\bar{\eta}\bar{\zeta}\rangle - |\bar{\gamma}\bar{\zeta}\bar{\xi}\rangle - |\bar{\alpha}\bar{\xi}\bar{\eta}\rangle - |\bar{\beta}\bar{\xi}\bar{\eta}\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

2.2 Cálculo do tempo de vida dos estados $|{}^2E\rangle$

O tempo de vida (τ) do estado inicial $|{}^2E\rangle$, antes de decair para o estado-base $|{}^4A_2\rangle$, é dado pelo inverso da probabilidade de transição por segundo, que, por sua vez, é dada pelo *coeficiente de emissão espontânea de Einstein* (A_{fi}) [9, eq.1.4]:

$$\frac{1}{\tau} = A_{fi} = \frac{1}{g_i} \sum_{i,f} \frac{4e^2}{3\hbar c^3} \omega^3 \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] |(f|\vec{r}|i)|^2, \quad (2.37)$$

em unidades CGS, onde: $|i\rangle$ são os estados iniciais $|{}^2E\rangle$; $|f\rangle$ são os estados finais $|{}^4A_2\rangle$, dados por (2.33—2.36); g_i é a degenerescência do estado inicial i ; $\vec{r} = \sum_{i=1}^3 \vec{r}_i$ é a soma dos vetores-posição dos três elétrons do Cr^{3+} ; e é a carga do elétron; \hbar é a constante de

Planck; c é a velocidade da luz no vácuo; $n \cong 2,05$ é o índice de refração do GdAlO_3 ; e ω é a frequência angular da transição, que vale aproximadamente $2,596 \cdot 10^{15}$ rad/s.

Tomemos, por ora, apenas o último fator da equação (2.37),

$$A^2 \equiv \sum_{i,f} |(f|\vec{r}|i)|^2. \quad (2.38)$$

A fim de descobriremos quem são exatamente os estados iniciais $|i\rangle$, lembremos que o nível 2E possui uma degenerescência igual a 4 em simetria cúbica. No entanto, experimentalmente sabe-se[6, fig.4] que este nível desdobra-se em dois dubletos de Kramers com uma diferença de energia igual a $29 \text{ cm}^{-1} \approx 42 \text{ K}$, como no rubi. Para fins de cálculo, iremos supor que, como no rubi[7, eq.8.27], este “splitting” deve-se a uma ação conjunta de uma distorção trigonal e da interação spin-órbita. A 4 K, em equilíbrio térmico (que é facilmente atingido num tempo muito menor que o tempo de vida destes estados), somente o dubleto de menor energia estará populado e portanto é a partir dele que se dá a fluorescência. Os estados $|i\rangle$ que comparecem em (2.37) são então as duas bases deste nível, dadas por[7, eq.6.24]:

$$|{}^2E, u_+, -1/2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |{}^2E, u, -1/2\rangle + i |{}^2E, v, -1/2\rangle \right\} \quad (2.39)$$

e

$$|{}^2E, u_-, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |{}^2E, u, +1/2\rangle - i |{}^2E, v, +1/2\rangle \right\}. \quad (2.40)$$

Agora, podemos calcular A^2 , dado por (2.38):

$$A^2 \equiv \sum_{i,f} |(f|\vec{r}|i)|^2 = \sum_{m_s, \gamma} \left| \left({}^4A_2 m_s \left| \vec{r} \right| {}^2E \gamma \right) \right|^2. \quad (2.41)$$

Utilizando uma tabela de coeficientes de Clebsch-Gordan, é possível descobrir que metade dos elementos de matriz em (2.41) se anulam, quaisquer que sejam as direções de \vec{r} . Os oito termos restantes são :

$$\begin{aligned}
A^2 &= \\
&\frac{1}{2} \left\{ \left| \left({}^4A_2 + 3/2 |\vec{r}|^2 E v + 1/2 \right) \right|^2 + \left| \left({}^4A_2 + 1/2 |\vec{r}|^2 E u + 1/2 \right) \right|^2 + \right. \\
&+ \left| \left({}^4A_2 + 1/2 |\vec{r}|^2 E v + 1/2 \right) \right|^2 + \left| \left({}^4A_2 + 1/2 |\vec{r}|^2 E v - 1/2 \right) \right|^2 + \\
&+ \left| \left({}^4A_2 - 1/2 |\vec{r}|^2 E u - 1/2 \right) \right|^2 + \left| \left({}^4A_2 - 1/2 |\vec{r}|^2 E v + 1/2 \right) \right|^2 + \\
&+ \left. \left| \left({}^4A_2 - 1/2 |\vec{r}|^2 E v - 1/2 \right) \right|^2 + \left| \left({}^4A_2 - 3/2 |\vec{r}|^2 E v - 1/2 \right) \right|^2 \right\} \\
&\equiv \frac{1}{2} \left\{ |\vec{A}_1|^2 + |\vec{A}_2|^2 + |\vec{A}_3|^2 + |\vec{A}_4|^2 + |\vec{A}_5|^2 + |\vec{A}_6|^2 + |\vec{A}_7|^2 + |\vec{A}_8|^2 \right\}, \quad (2.42)
\end{aligned}$$

respectivamente.

Calculemos \vec{A}_1 desprezando termos de segunda ordem em δ , isto é:

$$\begin{aligned}
\vec{A}_1 &= \left({}^4A_2 + 3/2 |\vec{r}|^2 E v + 1/2 \right) \\
&= \left\langle {}^4A_{2g} + 3/2 |\vec{r}|^2 E v + 1/2 \right\rangle + \left({}^4A_2 + 3/2 |\vec{r}|^2 E_g v + 1/2 \right). \quad (2.43)
\end{aligned}$$

Portanto, usando (2.33), (2.31), a tabela 2.1 e lembrando que:

$$\left\langle {}^4A_{2g} + 3/2 |\vec{r}|^2 E_g v + 1/2 \right\rangle = 0, \quad (2.44)$$

obté-m-se:

$$\begin{aligned}
\vec{A}_1 &= \\
&\sum_{\text{spin}} \int dV \left\{ -|\xi\eta\zeta| |\vec{r}| \left[-\frac{\delta}{\sqrt{6}} (1-i) (|\alpha\zeta\xi| + |\beta\eta\zeta|) \right] + \right. \\
&+ \left. [-\delta(1-i) (|\bar{\beta}\eta\zeta| + |\bar{\alpha}\zeta\xi|)] |\vec{r}| \left[\frac{1}{\sqrt{6}} (2|\xi\eta\bar{\zeta}| - |\xi\bar{\eta}\zeta| - |\bar{\xi}\eta\zeta|) \right] \right\}. \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Acima, utilizaram-se apenas os determinantes de Slater de (2.33) e (2.31) que efetivamente contribuem⁴. Então, substituindo-se δ por sua expressão (2.25) e reescrevendo (2.45) sob a forma de produtos escalares de um só elétron[7, eq. 3.34], teremos:

$$\begin{aligned}\vec{A}_1 &= \\ & \frac{(1-i)f(T)\langle \dots \rangle}{2\sqrt{6}\Delta E} \{ [\langle \eta|z|\alpha \rangle + \langle \xi|z|\beta \rangle] \hat{k} + \\ & + [\langle \bar{\beta}|z|\bar{\xi} \rangle + \langle \bar{\alpha}|z|\bar{\eta} \rangle] \hat{k} \} \\ &= \frac{2(1-i)f(T)\langle \dots \rangle^2}{\sqrt{6}\Delta E} \hat{k},\end{aligned}\tag{2.46}$$

onde \hat{k} é o vetor unitário na direção z .

Então :

$$\begin{aligned}|\vec{A}_1|^2 &= \frac{4}{3} \left(\frac{f(T)\langle \dots \rangle^2}{\Delta E} \right)^2 \\ &\equiv \frac{4a^2}{3},\end{aligned}\tag{2.47}$$

onde definiu-se :

$$a = \frac{f(T)\langle \dots \rangle^2}{\Delta E}.\tag{2.48}$$

De forma análoga, é possível calcular os outros termos de (2.42) e obter os seguintes resultados:

$$\vec{A}_2 = \frac{2f(T)\langle \dots \rangle^2}{\sqrt{6}\Delta E} (\hat{i} - \hat{j})\tag{2.49}$$

$$\vec{A}_3 = \frac{2f(T)\langle \dots \rangle^2}{3\sqrt{2}\Delta E} (\hat{i} + \hat{j})\tag{2.50}$$

⁴Isto é, os que só têm, no máximo, *um* orbital diferente daqueles com os quais formarão o produto escalar[7, pág. 78].

$$\vec{A}_4 = \frac{2(1-i)f(T)\langle \dots \rangle^2 \hat{k}}{3\sqrt{2} \Delta E} \quad (2.51)$$

$$\vec{A}_5 = \frac{2f(T)\langle \dots \rangle^2}{\sqrt{6} \Delta E} (\hat{i} - \hat{j}) \quad (2.52)$$

$$\vec{A}_6 = -\frac{2(1+i)f(T)\langle \dots \rangle^2 \hat{k}}{3\sqrt{2} \Delta E} \quad (2.53)$$

$$\vec{A}_7 = \frac{2f(T)\langle \dots \rangle^2}{3\sqrt{2} \Delta E} (\hat{i} + \hat{j}) \quad (2.54)$$

$$\vec{A}_8 = -\frac{2(1+i)f(T)\langle \dots \rangle^2 \hat{k}}{\sqrt{6} \Delta E}, \quad (2.55)$$

o que fornece:

$$|\vec{A}_2|^2 = |\vec{A}_5|^2 = |\vec{A}_8|^2 = |\vec{A}_1|^2 = \frac{4a^2}{3} \quad (2.56)$$

e:

$$|\vec{A}_3|^2 = |\vec{A}_4|^2 = |\vec{A}_6|^2 = |\vec{A}_7|^2 = \frac{4a^2}{9}. \quad (2.57)$$

Agora, calculando (2.42) com os valores acima, imediatamente conclui-se que:

$$\sum_{i,f} |(f|\vec{r}|i)|^2 = \frac{32a^2}{9}. \quad (2.58)$$

A partir da eq.(2.37), obtemos a probabilidade por segundo de ocorrer a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$:

$$\frac{1}{\tau} = A_{fi} = \frac{1}{2} \frac{4e^2}{3\hbar c^3} \omega^3 \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] \frac{32a^2}{9}. \quad (2.59)$$

Substituindo na equação anterior os valores já mencionados de ω e de n , assim como as constantes físicas pelos seus valores CGS, encontra-se:

$$\frac{1}{\tau} \cong 2,95 \cdot 10^{24} a^2 \text{ (CGS)}. \quad (2.60)$$

Substituindo em $f(T)$, definido em (2.8), os valores [3] $R_o = 3,23\text{\AA} = 3,23 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ e $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21}\text{ergs/gauss}$, obtém-se:

$$f(T) = -1,8065 \cdot 10^{-8} m(T) \text{ergs/cm}, \quad (2.61)$$

o que, juntamente com $\Delta E \cong 110.000\text{cm}^{-1}$ [13], fornece, a partir de (2.48):

$$a^2 \cong 2,733 \cdot 10^4 \langle r \rangle^4 m^2(T) \text{ (CGS)}, \quad (2.62)$$

onde usou-se:

$$\langle \dots \rangle = \langle r \rangle / \sqrt{5}, \quad (2.63)$$

demonstrada no apêndice A, sendo:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_d(r) R_p(r) r^3 dr. \quad (2.64)$$

Com (2.62), a eq.(2.60) dá a probabilidade de transição em função de T :

$$\frac{1}{\tau} \cong 8,062 \cdot 10^{28} \cdot \langle r \rangle^4 m^2(T) \text{ (CGS)}. \quad (2.65)$$

Aproximando $\langle r \rangle$ pelo valor médio do raio do orbital $3d$ do Cr^{3+} , $r_d = 0,58\text{\AA}$ [14],

obtém-se:

$$\frac{1}{\tau} \cong 9,12 \cdot 10^{-5} m^2(T) \text{ s}^{-1}. \quad (2.66)$$

A magnetização em função da temperatura, $m(T)$, foi obtida numericamente através da equação (1.25).

2.3 Comparação com Dados Experimentais

A figura 2.1 mostra valores experimentais [13, fig.2] da probabilidade de transição w em função da temperatura T (representados por pequenos círculos), depois da subtração de um fundo constante de 67 s^{-1} . Uma parte deste valor ($\approx 20\text{s}^{-1}$) é induzido pelas

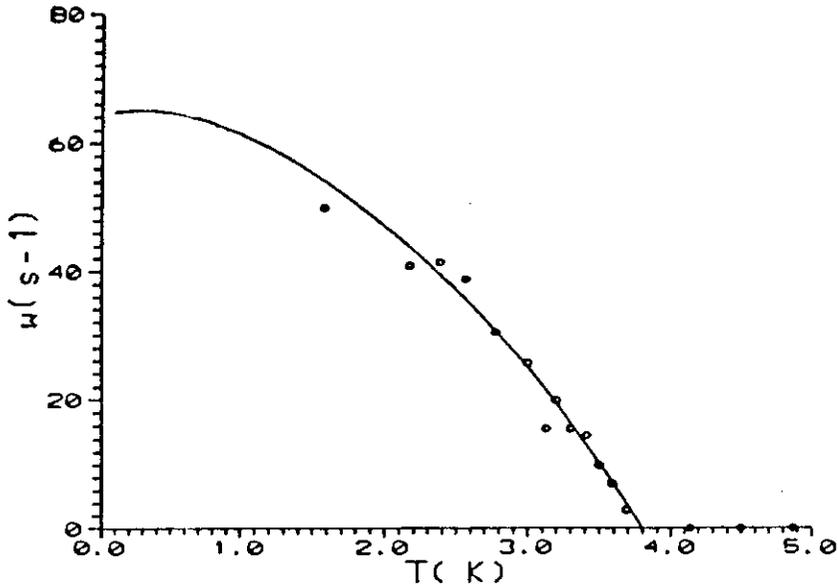


Figura 2.1: Dependência da probabilidade de transição, $w = 1/\tau$, com a temperatura T (fez-se $T_N = 3,8\text{K}$). Linha cheia: eq. (2.66), multiplicada por um fator $7,1 \cdot 10^5$. Valores experimentais: \circ .

flutuações de spin que não são levadas em conta neste trabalho. O resto ($\approx 40\text{s}^{-1}$) deve-se a outros mecanismos independentes da configuração magnética da matriz (independem de T).

O valor máximo possível para w , a partir da eq.(2.66) é da ordem de 10^{-4}s^{-1} , cerca de 10^6 vezes menor que os dados experimentais. No entanto, multiplicando-se (2.66) por um fator conveniente (em torno de $7,1 \cdot 10^5$), obtém-se uma curva (fig.2.1), cuja variação com T é muito semelhante àquela dos dados experimentais, sugerindo uma possível dependência de w com $m^2(T)$. Isto indica que existem outros mecanismos sensíveis à ordem magnética e que são muito mais eficientes. Tem sido sugerido que a interação mais importante é a de troca, junto com a spin-órbita [13].

Capítulo 3

Conclusão

A interação dipolar magnética entre o spin do Cr^{3+} e os spins dos Gd^{3+} 's mais próximos não dá conta da fluorescência observada no GdAlO_3 dopado com Cr. Ela conduz a uma taxa de decaimento pequena demais por seis ordens de grandeza. No entanto, o cálculo, que não tem parâmetros ajustáveis, teve a virtude de mostrar em detalhe como a ordem antiferromagnética quebra a simetria cúbica, levantando a proibição da conservação da paridade. Isto de fato conduz a uma taxa de decaimento que depende da temperatura como o quadrado da magnetização da sub-rede da matriz, o que é experimentalmente observado.

É claro, então, que existem outros mecanismos muito mais eficientes ligando o spin do Cr^{3+} com a estrutura magnética da matriz e capazes de levantar as proibições impostas pela conservação de spin e paridade. Nesta situação, não teria muito sentido tratar de melhorar certas estimativas feitas neste trabalho em relação às funções de onda usadas ou à consideração de íons Gd^{3+} além dos primeiros vizinhos, já que isto não mudaria a

ordem de grandeza dos resultados.

Enquanto esta tese estava em andamento, um outro mecanismo foi proposto [13], baseado na ação conjunta do efeito spin-órbita e a interação de troca, o qual parece dar conta dos resultados experimentais também na presença de campo magnético.



Apêndice A

Cálculo de elementos de matriz

Aqui, iremos demonstrar a eq.(2.63):

$$\langle \dots \rangle = \langle r \rangle / \sqrt{5}, \quad (\text{A.1})$$

sendo:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_d(r) R_p(r) r^3 dr. \quad (\text{A.2})$$

Partiremos da definição de $\langle \dots \rangle$ que ocorre na página 22, isto é:

$$\langle \dots \rangle = \langle \gamma | y | \xi \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Utilizando as expressões dos orbitais γ e ξ constantes na tabela 2.2 e lembrando que y pode ser escrito em função das coordenadas esféricas como $y = r \sin \theta \sin \varphi$, obtém-se:

$$\langle \dots \rangle = \int_{\text{vol.}} R_p^* Y_{1,0}^* \cdot r \sin \theta \sin \varphi \cdot \frac{i}{\sqrt{2}} R_d (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) dV \quad (\text{A.4})$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2}} \int_0^\infty R_p^* R_d r^3 dr \cdot \int_0^{4\pi} Y_{1,0}^* \sin \theta \sin \varphi (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) d\Omega \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2}} \langle r \rangle \cdot \int_0^{4\pi} Y_{1,0}^* \sin \theta \sin \varphi (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) d\Omega. \quad (\text{A.6})$$

A integral restante pode ser calculada lembrando que:

$$Y_{1,0}^* = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.7})$$

e que:

$$Y_{2,1} + Y_{2,-1} = -i\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi, \quad (\text{A.8})$$

levando, após alguns rearranjos, a:

$$\langle \dots \rangle = \langle r \rangle \sqrt{\frac{45}{16\pi^2}} \int_0^\pi \sin^3 \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi. \quad (\text{A.9})$$

É simples mostrar que as duas integrais acima valem, respectivamente, $4/15$ e π , o que conduz imediatamente à equação (A.1).

Referências

- [1] H.C. Basso, *Propriedades ópticas dos íons isolados e dos pares de Cr³⁺ em GdAlO₃*, Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos—USP (1980).
- [2] J.D. Cashion, A.H. Cooke, J.F.B. Hawkes, M.J.M. Leask, T.L. Thorp and M.R. Wells, *Magnetic Properties of Antiferromagnetic GdAlO₃*, *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 1360.
- [3] S. Geller and V.B. Bala, *Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds, II. Rare Earth Aluminates*, *Acta Cryst.* **9** (1956), 1019.
- [4] Ver, por exemplo, referências 1–13 do artigo [13].
- [5] R.C. Ohlman, R. Mazelski and J. Murphy, *High Energy Crystalline Laser Materials*, Technical Summary Report, ARPA Order No. 305, Code 4730, 1967, disponível no National Technical Information Service, Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, USA (não publicado).
- [6] M.A. Aegerter, H.C. Basso and H.J. Steel, *Optical Properties of GdAlO₃:Cr³⁺*, in *Proceedings of the International Conference on Lasers*, New Orleans, S.T.S. Press, McLean, Va. (1981), pág. 383.
- [7] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, 1st. ed., Academic Press, New York (1970).

- [8] J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, 2nd. ed., Cambridge University Press, London (1971), § 4.3.
- [9] G.F. Imbusch, in *Luminescence Spectrography*, editado por M.D. Lumb, 1st. ed., Academic Press, New York (1978).
- [10] J.F.B. Hawkes and M.J.M. Leask, *Antiferromagnetic order in gadolinium aluminate*, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1 (1968), 165.
- [11] R.M. Hornreich, H.J. Scheel and B. Sharon, *Critical behavior of the principal magnetoelectric susceptibilities of $GdAlO_3$* , Phys. Rev. B 16 (1977), 1112.
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th. ed., John Wiley & Sons, New York (1986), cap. 15 e eq. 14.20.
- [13] J.S. Helman, A.O. Caride, H.C. Basso, M.C. Terrile and R.A. Carvalho, *Magnetic-field and temperature dependence of the fluorescence lifetime of Cr^{3+} in $GdAlO_3$* , Phys. Rev. B 44 (1991), 6878.
- [14] M. Del Castillo-Mussot, D. Guenzburger and J.S. Helman, *Competition between the $Cr^{3+}-Gd^{3+}$ direct exchange and superexchange in Cr doped $GdAlO_3$* , J. Magn. Magn. Mater. 95 (1991), 154.

"TAXA DE DECAIMENTO DA FLUORESCÊNCIA DO Cr^{3+} NO GdAlO_3 INDUZIDA
PELA INTERAÇÃO ENTRE OS DIPOLOS MAGNÉTICOS DO Cr^{3+} E DO Gd^{3+} "

RICARDO CARDOSO PASCHOAL

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:

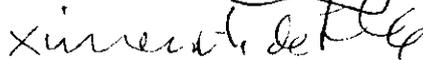


Jorge Silvio Helman - Presidente



Heitor Cury Basso

Anibal Omar Caride



Ximenes Alexandrino da Silva - Suplente

Rio de Janeiro, 06 de dezembro de 1993