

## Estudo das excitações localizadas (3d → 4s) de impurezas de cobre em redes cristalinas de NaCl permitidas por acoplamento vibrônico.

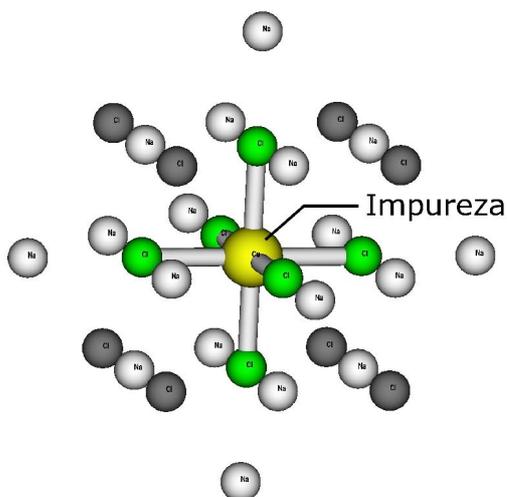
Elmar de O. Uhl<sup>1</sup> (PG)\*, Alexandre B. Rocha<sup>1</sup> (PQ), Carlos E. Bielschowsky<sup>1</sup> (PQ), Alexandre A. Leitão<sup>2</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ. <sup>2</sup> Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFJF.

Palavras Chave: *Acoplamento vibrônico, força de oscilador óptico, estados localizados, aglomerado embebido.*

### Introdução

O cálculo de propriedades de cristais em que são introduzidas impurezas tem grande interesse tanto científico quanto tecnológico. O problema da substituição de um íon Na<sup>+</sup>, numa rede de NaCl, por Cu<sup>+</sup> tem sido objeto de investigação por diversos autores, particularmente, no que tange às propriedades ópticas. As primeiras transições eletrônicas no sistema NaCl:Cu são do tipo 3d → 4s, as quais são proibidas por regra de seleção de dipolo, devido ao ambiente local octaédrico. No entanto, estas transições se tornam permitidas por acoplamento vibrônico induzido pelos modos de simetria T<sub>1u</sub> e T<sub>2u</sub>.



**Figura 1.** Impureza de cobre indicada na figura e átomos vizinhos utilizados no cálculo de aglomerado.

### Resultados e Discussão

A metodologia de aglomerados embebidos foi utilizada para simular o sistema NaCl:Cu<sup>+</sup>. A idéia é descrever em alto nível de cálculo um aglomerado [CuCl<sub>6</sub>]<sup>-5</sup>. Este está embebido numa camada de pseudopotenciais e cargas pontuais que seguem o critério de Evjen<sup>1,2</sup>.

Todos os íons foram, inicialmente, dispostos como na rede do NaCl. Somente as posições dos íons do aglomerado central foram relaxadas. Os cálculos de intensidade de transição (forças do oscilador) foram realizados pelo método de acoplamento vibrônico

que desenvolvemos<sup>2</sup>. Os principais pontos estudados e resultados obtidos podem ser listados como:

- 1) Efeito de distorção da geometria dos primeiros vizinhos de Cl<sup>-</sup> devido a introdução da impureza de Cu<sup>+</sup> substituindo o Na<sup>+</sup>;
- 2) Freqüências vibracionais localizadas, devidas a modos normais envolvendo a impureza de Cu<sup>+</sup> e seus primeiros vizinhos de Cl<sup>-</sup>;
- 3) Energias de excitação do estado fundamental (estado A<sub>1g</sub>) para os níveis eletrônicos relacionados a excitação localizada 3d → 4s do Cu<sup>+</sup> (estados E<sub>g</sub> e T<sub>2g</sub>) em nível CASSCF E CASCI;
- 4) Forças do oscilador óptico para as respectivas transições.

### Conclusões

As energias de transição de 4,41 e 4,62 eV mostraram bom acordo com o resultado experimental<sup>3</sup> de 4,79eV. A força do oscilador calculada tem valor compatível com a natureza vibrônica da transição.

### Agradecimentos

A CAPES, CNPq e Faperj.

<sup>1</sup> Uhl, E.; Rocha, A. B.; Leitão, A. A.; Bielschowsky, C. E; *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 72-76.

<sup>2</sup> A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, *Chem. Phys.* 253, 51 (2000).

<sup>3</sup> S. Nagasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 1570 (1981).