UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"ESTUDO DA CINÉTICA E FORMAÇÃO DE
AGREGADOS EM CRISTAIS IÔNICOS
PELA TÉCNICA DE ABSORÇÃO DE
DOIS FÓTONS"

FRANKLIN MASSAMI MATINAGA

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo, para a
obtenção do Título de Mestre em "Fí-
sica Básica".

Orientador: Prof. Dr. Jarbas C. Castro Neto

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos, 1985

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Franklin Massami Matinaga

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE agosto DE 1985.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

- Orientador

Dr. Máximo Siu Li

Dr. Spero Penha Morato

Dedico este trabalho à

MAMA,

HARO

E MITICO

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto pela orientação e /
dedicação imprescindível na realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Máximo Siu Li pelo incentivo inicial na
iniciação científica e constantes discussões durante a elaboração
deste trabalho.

Ao colega Luis Antonio O. Nunes pela colaboração e discussão
no decorrer do trabalho.

Ao Sr. Domingos Aiello e todos os colegas do departamento de
física que colaboraram na montagem do sistema experimental.

A todos os amigos que sempre me apoiaram, incentivamndo-me na
realização deste trabalho.

E, à minha família que sempre me ajudou e incentivou-me desde
os primeiros anos de estudo.

Este trabalho contou com o auxílio financeiro do CNPq e
FAPESP.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	Pág.1
CAPITULO I - Teoria de dois fótons	
1.1. Introdução	Pág.4
1.2. Interação da luz com a matéria	Pág.5
1.3. Simetria e Polarização de W	Pág.9
1.4. Redução dos autos estados nos grupos de representações irredutíveis.	Pág.15
1.5. Regras de seleções	Pág.18
CAPÍTULO II - TEORIA DO PROCESSO DE AGREGAMENTO DOS DIPOLOS(I-V)	
2.1. Introdução	Pág.24
2.2. Formação de dipolos íon-vacância	Pág.25
2.3. Processos de agregação	Pág.28
2.3.1 Formação de dímeros	Pág.30
2.3.2 Formação de trímeros	Pág.32
2.4. Dependência da concentração com o tempo de uma formação fracionária de agregados.	Pág.34

CAPITULO III - TECNICA EXPERIMENTAL

3.1.	Introdução	Pág.37
3.2.	Sistema de laser	Pág.41
3.2.1	YAG:Nd ³⁺	Pág.41
3.2.2	Gerador de Harmônicos	Pág.45
3.2.3	Laser de corante	Pág.48
3.3.	Sistema de aquisição de dados	Pág.56
3.4.	Preparo das amostras para o experimento	Pág.61

CAPITULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.	Introdução	Pág.63
4.2.	Fases de Suzuki	Pág.64
4.3.	Formação dos agregados	Pág.67
4.3.1	Fase meta-estável	Pág.67
4.3.2	Segunda fase	Pág.71
4.3.3	Terceira fase	Pág.75
4.4.	Cinética de formação dos agregados	Pág.80

4.5. Análise da evolução temporal das fases II e III.

Pág.85

CAPITULO V - CONCLUSÃO

Pág.92

APENDICE A - TÉCNICA DE ADF EM GASES

Pág.94

APENDICE B - TÉCNICA DE MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS POR
ABSORÇÃO ÓTICA.

Pág.100

BIBLIOGRAFIA

Pág.103

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1 - Sistema de dois níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$ no estudo da transição por absorção de dois fótons. Inicialmente estando em $|a\rangle$, o elétron absorve um fóton k indo a um estado meta-estável ($|n\rangle$) em seguida absorve o segundo fóton, chegando em $|b\rangle$. Pág.7

Fig. 2 - Ângulos de Euler (σ , α e γ) para a obtenção do vetor de polarização ($\vec{\epsilon}$) da luz incidente em termos das coordenadas cartesianas x , y e z . Pág.11

Fig. 3 - Estrutura dos níveis $^8S_{7/2}$, $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$ do Eu^{2+} em campos cristalinos de simetria O_h e C_{2v} . Pág.17

Fig. 4 - Transições observadas com o laser utilizado para a simetria O_h no $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ pela técnica ADF. Pág.20

Fig. 5 - Transições possíveis de se ver com o laser utilizado para a simetria C_{2v} (linhas cheias) e transições não observadas com uma largura de linha de 0.1 cm^{-1} para o laser de corante, mas previstas pela teoria de grupo (linhas tracejadas). Pág.21

Fig. 6 - Espectro de ADF para o $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Observamos uma transição bem mais intensa (100 vezes) para as transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ do que as de $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$. Pág.22

Fig. 7 - Espectro de ADF para o $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$, onde observamos somente as linhas $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ com o sistema utilizado. Pág.23

Fig. 8 - Posições n-n e n-n-n da vacância em relação à impureza divalente. Pág.27

Fig. 9 - Esquema da excitação e fluorescência na experiência de ADF. Pãg.38

Fig. 10 - Arranjo experimental utilizado na experiência de ADF. Pãg.40

Fig. 11 - Esquema da cavidade ressonante do oscilador, fechados por dois espelhos (100% de reflexão) côncavo e convexo. Pãg.42

Fig. 12 - Sistema DCR-1A da Quanta Ray - Laser de YAG:Nd³⁺ com 100 MW em 1.0641 μ m. Pãg.44

Fig. 13 - Separador de feixes. O laser YAG:Nd³⁺ é flexível para obter os harmônicos 1064, 532, 355 e 266 nm, podendo ser separados por um conjunto de prismas. Pãg.46

Fig. 14 - Corantes com fluorescência no violeta e visível, bombeadas com o YAG:Nd³⁺. Pãg.49

Fig. 15 - Níveis eletrônicos de um corante típico. O laser se obtém com o decaimento de $S_1 \rightarrow S_0$, sendo as demais transições não radiativas, perdas do sistema. Pãg.51

Fig. 16 - Esquema do laser de corante. A cavidade é fechada por uma cunha e duas redes de difração, o corante circula pelas cubetas e o feixe do laser é expandido pelo conjunto de prismas. Pãg.53

Fig. 17 - Espectro do Etalon, observado na análise da largura de linha do laser de corante, sendo de .1 cm^{-1} na faixa de 700 a 740 nm. Pãg.55

Fig. 18 - Sistema de aquisição de dados e de controle do experimento através de um micro-computador com um processador 6502 Pãg.57

da Ohio Scientific.

Fig. 19 - Esquema da interface acoplada ao micro-computador, para a leitura do sinal bem como para a saída dos sinais de controle do experimento. Pãg.58

Fig. 20 - Diagrama em blocos do programa para o controle do experimento pela técnica ADF bem como de luminescência. Pãg.60

Fig. 21 - Fase de Suzuki para uma amostra de KCl:Eu^{2+} envelhecida a temperatura ambiente sem qualquer tratamento térmico anterior. Pãg.66

Fig. 22 - Espectro de KCl:Eu^{2+} com os picos dos pares sobressalentes junto com o último pico à direita das linhas do Eu^{2+} . Pãg.68

Fig. 23 - Espectro do KCl:Eu^{2+} sem as linhas dos pares, obtidas com um rápido resfriamento. Pãg.63

Fig. 24 - Espectro do KCl:Eu^{2+} envelhecido a 50°C por 25 hs, onde observamos o surgimento das linhas dos agregados. Pãg.72

Fig. 25 - Espectro do KCl:Eu^{2+} envelhecido a 50°C por 210 hs.

Fig. 26 - Espectro do KCl:Eu^{2+} como os agregados saturados para uma envelhecimento de 400 hs. Pãg.73
Pãg.74

Fig. 27 - Espectro do KCl:Eu^{2+} no início do processo de formação da terceira fase com 210 hs para um envelhecimento a 250°C .

Fig. 28 - Espectro do KCl:Eu^{2+} envelhecido por 350 hs a 250°C . Pãg.76

Fig. 29 - Espectro do KCl:Eu^{2+} com um equilíbrio da concentração Pãg.77
Pãg.78

de agregados desta terceira fase, para um envelhecimento de 500 hrs. Pãg.78

Fig. 30 - Gráfico dos valores da evolução de I em função do tempo de envelhecimento a 50°C. Pag.83

Fig. 31 - Gráfico dos valores da evolução de I em função do tempo de envelhecimento a 250°C. Pãg.84

Fig. 32 - Ajuste dos dados experimentais com a eq. 4-6 para a fase II. Pãg.90

Fig. 33 - Ajuste dos dados experimentais com a eq. 4-6 para a fase III Pãg.91

Fig. 34 - Esquema do sistema experimental para espectroscopia de dois fótons em gases. Pãg.95

Fig. 35 - Esquema do mecanismo de eliminação do efeito Döppler. Pãg.97

Fig. 36 - Diagrama dos níveis de energia do átomo de hidrogenico. Pãg.98

Fig. 37 - Concentração de impurezas de Eu^{2+} em função do coeficiente de absorção α (cm^{-1}). Calibração realizada para o NaCl:Eu^{2+} . Pãg.102

LISTA DE TABELAS

- Tab. 1 - Termos não nulos no elemento de matriz $\langle b|T|a \rangle$ para o Eu^{2+} em uma simetria O_h . Pãg.19
- Tab. 2 - Termos não nulos no elemento de matriz $\langle b|T|a \rangle$ para o Eu^{2+} em uma simetria C_{2v} . Pãg.19
- Tab. 3 - Características de saída dos harmônicos do laser YAG:Nd³⁺ (DCR-1A) da Quanta-Ray. Pãg.47
- Tab. 4 - Valores das energias da fase de Suzuki Pãg.65
- Tab. 5 - Energia dos níveis $4f^7 ({}^6P_{7/2})$ do Eu^{2+} em KI, KCl e das três fases de precipitados formados em KCl. Pãg.79
- Tab. 6 - Valores de I em função do tempo de envelhecimento da amostra de KCl:Eu^{2+} a 50 °C. Pãg.81
- Tab. 7 - Valores de I em função do tempo de envelhecimento da amostra de KCl:Eu^{2+} a 250 °C. Pãg.82
- Tab. 8 - Valores experimentais dos parâmetros α , K e a da eq. 4-6 para as fases II e III. Pãg.89
- Tab. 9 - Valores de A calibrados para NaCl, KCl e RbCl por Fernandez⁽³⁴⁾, através de um espectro-fotômetro atômico (Perkin Elmer 303). Pãg.101

RESUMO

Neste trabalho realizamos o estudo da cinética e formação de agregados em cristais iônicos halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes, através da técnica de espectroscopia de absorção de dois fótons (ADF).

Analizamos a formação dos agregados em cristais envelhecidos a temperaturas fixas (50 e 250 °C), através de medidas de ADF das transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , proibidas por um fóton. A evolução do espectro de ADF em função do tempo, mostrou a existência de três fases distintas de agregação. A primeira fase consiste na formação de dímeros e é observada no espectro de ADF através de três absorções muito próximas às absorções do dipolo isolada. As outras duas fases (II e III) evoluem a partir dos dímeros, dependendo do tratamento térmico a que a amostra é submetida. Estas fases são observadas no espectro de ADF através de absorções relativamente afastadas das absorções do dipolo isolado.

Todo sistema experimental foi montado em nosso laboratório, consistindo de um sistema de aquisição de dados controlado por um micro computador; laser de corante bombeado por um YAG:Nd^{3+} ; motores de passos para a varredura do comprimento de onda do laser de corante; sistema de detecção; etc.

ABSTRACT

In this work we realize the study of the kinetic and formation of precipitates in ionic crystals doped with divalent impurities by the TPA (two photon absorption) spectroscopy technique.

We analyse the formation of the aggregates in crystals annealed at temperatures of 50 and 250 °C. We measured the TPA of the transition $4f^7 \rightarrow 4f^7$ of the Eu^{2+} , which is forbidden by one photon. The evolution of the TPA spectra at the time showed us three phases of the precipitates. The dimers formation were observed in the first phase, by three absorption bands near the one of the impurity vacancy dipole. The others phases (II and III) evolve from the dimers, depending on the annealing temperature that the samples were submitted. Those phases are observed in the TPA spectra through absorptions which are relatively far from the absorptions due to the isolated (I-V) dipole.

All experimental system employed is home made. It consists of a data acquisition system controlled by a micro-computer; a Dye laser pumped by a YAG:Nd^{3+} laser; step motors to scan the wavelength of the Dye laser; detection system and others devices.

INTRODUÇÃO:

Nos ultimos 40 anos, com a formulação da mecânica quântica de Dirac ficou evidente que a interação da radiação eletromagnética com a matéria pode incluir o processo de absorção ou emissão de vários fótons. O estudo experimental desses processos foram possíveis com o surgimento dos lasers em 1961 por fornecerem fontes coerentes de alta intensidade. Posteriormente, no início dos anos 70, com a descoberta dos lasers de corante sintonizáveis, viabilizou um estudo mais detalhado dos processos que envolvem muitos fótons, em função da sintonia do laser com relação às transições eletrônicas. Inicialmente com os lasers de estado sólido e de gases, a sintonização só era possível dentro de uma faixa muito restrita, ou seja sobre a curva da transição laser alargada pelo efeito Döpler. Assim, somente as transições eletrônicas do material estudado que coincidissem com a curva da transição laser, podiam ser estudadas. O laser de corante possibilitou o desenvolvimento da espectroscopia por transição de dois fótons bem como do efeito Raman estimulado. Inicialmente a técnica de ADF com laser de corante foi muito aplicado em física atômica, sendo somente aplicado no estudo de defeitos em sólidos a partir de 1976 por Fritzler⁽³³⁾. O interesse nesta técnica de absorção de dois fótons(ADF) se deve às seguintes características :

a) O estado inicial ($|a\rangle$) e o final ($|b\rangle$) envolvidos na transição, podem ser de mesma paridade.

b) O estado final pode ter uma energia de excitação no U.V. longe, com a luz do laser de corante no azul ou U.V. próximo.

c) Pode-se eliminar o efeito Döppler na espectroscopia de gases, conforme mecanismo explicado no apêndice A.

Com as características acima, vemos que a técnica de ADF vem a ser um complemento à de transição via um fóton. Pois na convencional (transição de um fóton), estudamos transições entre estados de paridades diferentes.

Neste trabalho exploramos mais uma característica interessante da técnica de ADF. Trata-se da reduzida largura de linha das transições $f \rightarrow f$, sómente permitidas para absorção de dois fótons, o que possibilitou um estudo com alta resolução da interação entre defeitos de Eu^{2+} em cristais iônicos.

Quando dopamos cristais iônicos halogenetos alcalinos com íons divalentes, criam-se vacâncias acopladas às impurezas para a compensação de cargas na rede cristalina, formando dipolos impureza - vacância. A interação entre estes dipolos favorece a formação de agregados (dímeros, trímeros,...etc).

Observamos que os níveis de energia dos agregados de dipolos ($\text{Eu}^{2+} - \text{V}$) estão próximos às dos dipolos(I-V) livres. Isto possibilitou-nos estudar com a técnica de ADF a formação e a cinética dos agregados, em $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. Fizemos um estudo do processo de agregação para variados tratamentos térmicos("Annealing"), depois de recozer o cristal a 600°C . Observamos neste trabalho três [^]fases de agregados além dos precipitados de Suzuki no

KCl:Eu²⁺. Na primeira, observamos a formação de uma fase meta-estável de dímeros, quando esfriamos o cristal após o recozimento a 600 °C para a temperatura ambiente. Na segunda fase, observamos a formação de trímeros quando envelhecemos o cristal em temperaturas na faixa de 50 °C a 100 °C. É a terceira fase que se forma no intervalo de 200 °C a 300 °C, contendo níveis de energias maiores que as do dipolo(I-V) livre, observamos a formação de agregados de cinco dipolo (I-V) livres.

Os resultados que obtivemos mostram que a técnica de ADF é única atualmente para a observação da formação de aglomerados em um dado cristal iônico, uma vez que pela técnica convencional, os estudos anteriores^(31,15,16) tem encontrados dificuldades na determinação destes agregados.

CAPITULO I - TEORIA DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

I 1 INTRODUÇÃO:

Maria Göppert Mayer⁽¹⁾ fez um estudo teórico dos processos de absorção e emissão em 1931. Ou seja, os estudos das transições via dois fótons; o espalhamento Ramam e Rayleigh. No entanto somente em 1960 foram realizadas experiências com transições de dois fótons no espectro visível como consequência direta da descoberta do laser. Na região de rádio-freqüência, Brossel⁽²⁾ já havia verificado em 1954 transições via dois fótons usando a técnica de EPR, sendo a teoria desenvolvida por Winter⁽³⁾ em 1959.

Em 1973, com o estudo teórico da eliminação do efeito Döppler por transições de multi-fótons realizada por Cagnac⁽⁴⁾, começaram os experimentos em espectroscopia por absorção de dois fótons (ADF) pelos grupos de Birabem⁽⁵⁾, Bloembergen⁽⁶⁾ e Hänsh.⁽⁷⁾

Descreveremos a teoria da interação da radiação com a materia, ou seja o cálculo do tensor absorção de dois fótons. Como estamos interessados no estudo do Eu^{2+} como impureza em cristais halogenetos alcalino (KCl, KI e NaCl) onde o íon fica submetido a simetria C_{2v} , reduziremos o tensor em termos das representações de simetria C_{2v} .

Para determinarmos a regra de seleção da transição de dois fótons, teremos de reduzir também os autos-estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ em termos dos grupos de simetria C_{2v} . Como estudamos a transição entre o estado fundamental e os estados $4f^7(^6P_{7/2})$ e $4f^7(^6P_{5/2})$ do

Eu²⁺ apenas estes serão reduzidos no grupo O_h e C_{2v} .

I-2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATERIA

Nesta seção faremos uma revisão da teoria de interação da radiação com a matéria no processo de absorção de dois fótons, usando a teoria de perturbação em segunda ordem (detalhes do cálculo podem ser encontradas na literatura ^(8,9)).

O hamiltoniano para o sistema total de radiação mais o do átomo (molécula ou cristal), pode ser expressa como:

$$H = H_a + H'$$

(1-1)

Onde H_a é o hamiltoniano para o sistema material, com auto estados $|n\rangle$ e auto-freqüência $W_n = E_n/\hbar$ e o H' é o hamiltoniano de interação sendo dada por:

$$H' = -\frac{e}{mc} \cdot \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \vec{A} \cdot \vec{A}$$

(1-2)

O potencial vetor($\vec{A}$) da radiação pode ser expressa como uma superposição dos componentes de Fourier.

$$A(\vec{n}, t) = \sum_k A_k(\vec{n}, t) = \sum_k \left(A_k^0 \vec{\epsilon}_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega_k t)} + \text{C. C.} \right)$$

(1-3)

Onde A_k^0 e $\vec{\epsilon}_k$ são a amplitude e a polarização do potencial vetor com o vetor de onda $\vec{k}$. Para o estudo de um sistema de dois níveis como na fig.1, a amplitude da probabilidade de transição de $|a\rangle$ para $|b\rangle$ pode ser obtida através da teoria de perturbação, considerando termos de até segunda ordem que nos descreva a absorção ou emissão de dois fótons. Para uma aproximação de dipolo elétrico, temos para a amplitude de transição⁽²⁾.

$$M_{ba} = \frac{e^2}{c^2} \omega_q \omega_k A_k^0 A_q^0 \sum_n \left| \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{X} | a \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{X} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_k} + \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{X} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{X} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_q} \right|$$

(1-4)

E pela regra de ouro de Fermi, podemos obter a probabilidade de transição de dois fótons:

Fig. 1 - Sistema de dois níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$ no estudo da transição por absorção de dois fótons. Inicialmente estando em $|a\rangle$, o elétron absorve um fóton k indo a um estado meta-estável ($|n\rangle$) em seguida absorve o segundo fóton, chegando em $|b\rangle$.

$$W = \frac{(2\pi)^3}{k} \cdot \frac{e^4}{c^2} \cdot I_k I_q \cdot \left[\sum_n \left| \frac{\langle b | \vec{E}_k \cdot \vec{X} | n \rangle \langle n | \vec{E}_q \cdot \vec{X} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_k} + \frac{\langle b | \vec{E}_q \cdot \vec{X} | n \rangle \langle n | \vec{E}_k \cdot \vec{X} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_q} \right|^2 \right] \quad (1-5)$$

Onde definimos a intensidade da luz k e q na forma $I_j = \frac{\omega_j^2}{2\pi c} |R_j^0|^2$. De (1-5) podemos observar a dependência quadrática da absorção de dois fótons com a intensidade de luz de bombeio, o que nos evidencia um fenômeno não linear. Podemos definir o operador transição de dois fótons como sendo:

$$T = \sum_n \left| \frac{\vec{E}_k \cdot \vec{X} | n \rangle \langle n | \vec{X} \cdot \vec{E}_q}{E_a - E_n - \hbar \omega_k} + \frac{\vec{E}_q \cdot \vec{X} | n \rangle \langle n | \vec{X} \cdot \vec{E}_k}{E_a - E_n - \hbar \omega_q} \right| \quad (1-6)$$

Logo temos para W :

$$W = \frac{(2\pi)^3}{k} \cdot \frac{e^4}{c^2} \cdot I_k I_q \left| \langle b | T | a \rangle \right|^2 \quad (1-7)$$

I-3 SIMETRIA E POLARIZAÇÃO DE W

Pela teoria de grupo podemos obter as regras de seleção para o tensor(T) transição de dois fótons. Inicialmente devemos reduzir T nas representações dos grupos de simetria de interesse como O_h e C_{2v} . Também devemos reduzir os auto-estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ nas representações irredutíveis. Chamando de a , b e t as representações irredutíveis dos autos-estados e do tensor probabilidade de transição, temos pelo teorema básico da teoria de grupo que só haverá transição entre os auto-estados, se $a \otimes t \otimes b$ contiver a representação identidade. Neste caso o elemento de matriz $\langle a|T|b\rangle$ poderá ser não nulo e a transição permitida.

I-4 REDUÇÃO DE T NAS SIMETRIAS O_h E C_{2v}

Definindo os vetores polarização dos dois fótons no sistema cartesiano na forma: $\vec{E}_k = l \vec{x} + m \vec{y} + n \vec{z}$, pode-se mostrar que o tensor transição de dois fótons se reduz nas seguintes representações irredutíveis do grupo O_h .

$$T = C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

(1-8)

Sendo que as constantes C_j dependem da direção de propagação da luz no cristal e da polarização da luz através dos cossenos diretores do campo elétrico da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 C_0 &= (l_k l_q + m_k m_q + n_k n_q) \\
 C_1 &= (l_k l_q - m_k m_q) + (m_k m_q + l_k l_q - 2n_k n_q) \\
 C_2 &= (l_k m_q + m_k l_q) + (m_k n_q + n_k m_q) + (n_k l_q + l_k n_q) \quad (1-9) \\
 C_3 &= (l_k m_q - m_k l_q) + (m_k n_q - n_k m_q) + (n_k l_q - l_k n_q)
 \end{aligned}$$

Logo temos para a probabilidade de absorção para o grupo 0_k

$$W = \frac{(2\pi)^3}{\hbar} \cdot \frac{e^4}{c^2} I_k \cdot I_q \cdot \left\{ \langle b | C_0 \pi^{(1)} + C_1 \pi^{(3)} + C_2 \pi^{(5)} + C_3 \pi^{(4)} | a \rangle \right\}^2 \quad (1-10)$$

Podemos ainda expressar as constantes C_j em termos dos ângulos de Euler⁽¹⁰⁾, que nos define as direções do vetor de Poynting($\vec{S}$) e do vetor de polarização. Assim temos l_k , m_k e n_k em termos de σ , α e χ (fig.2).

$$\begin{aligned}
 l_k &= \cos(\vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\cos\alpha \mp \sin\alpha)\sin\chi - (\sin\alpha \pm i\cos\alpha)\cos\sigma\cos\chi] \\
 m_k &= \cos(\vec{\epsilon}_k \cdot \vec{y}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-\cos\alpha \pm i\sin\alpha)\cos\chi - (\sin\alpha \pm i\cos\alpha)\cos\sigma\sin\chi] \\
 n_k &= \cos(\vec{\epsilon}_k \cdot \vec{z}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sin\alpha \pm i\cos\alpha)\sin\sigma
 \end{aligned}$$

(1-11)

Fig. 2 - Ângulos de Euler (σ , α e τ) para a obtenção do vetor de polarização ($\vec{\xi}$) da luz incidente em termos das coordenadas cartesianas x , y e z .

Temos nas relações acima o sinal($\pm$), onde para uma luz circularmente polarizada à direita o sinal (+) e circularmente polarizada à esquerda o sinal(-) ⁽¹⁰⁾.

Pode-se fazer os cálculos ^(8,11) com a transformação (1-11), onde podemos obter W em termos dos ângulos de polarização da radiação incidente. Para os dois fótons (k e q) propagando na direção (1,0,0) do cristal, fixando a polarização de um deles ($l_k=0$), teremos:

$$W = \frac{(2\pi)^3}{k} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q \left\{ \langle b | \frac{1}{2} \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(2)} + \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(3)} + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q \Gamma^{(5)} + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q \Gamma^{(4)} | a \rangle \right\}^2 \quad (1-12)$$

E para a direção (1,1,0):

$$W = \frac{(2\pi)^3}{k} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q \left\{ \langle b | \frac{1}{2} \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(1)} + \frac{5}{8} \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(3)} + \frac{1}{4} \sin^2 \alpha_q \Gamma^{(5)} + \frac{1}{4} (\cos^2 \alpha_q + \sin^2 \alpha_q) \Gamma^{(4)} | a \rangle \right\}^2 \quad (1-13)$$

E para a direção (1,1,1) temos:

$$W = \frac{(2\pi)^3}{h} \cdot \frac{e^4}{c^2} \cdot I_k I_q \left\{ \langle b \mid \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(1)} + \right. \\ \left. \frac{1}{4} \Gamma^{(3)} + \frac{1}{6} \sin^2 \alpha_q \Gamma^{(5)} + \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q \Gamma^{(4)} \mid a \rangle \right\}^2$$

(1-14)

Para reduzirmos o tensor(T) transição de dois fótons em termos das representações do grupo C_{2v}^* (o * significa com inversão) que interessa aos nossos trabalhos, podemos reduzir pelo método de correlação, que nos permite decompor as representações de um grupo mais simétrico nas de um menos simétrico. Pela literatura^(12,13) podemos obter esta decomposição sob a forma:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)} &: A_1 \\ \Gamma^{(3)} &: A_1 + B_2 \\ \Gamma^{(4)} &: A_2 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(5)} &: A_1 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(6)} &: E' \\ \Gamma^{(7)} &: E' \\ \Gamma^{(8)} &: E' + E' \end{aligned}$$

(1-15)

Por (1-15) e (1-10) a probabilidade de transição assume a seguinte forma para um defeito submetido à simetria C_{2v}^* :

$$W = \frac{(2\pi)^3}{k} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q \left\{ \langle b | (c_0 + c_1 + c_2) A_1 + (c_1 + c_3) A_2 + (c_2 + c_3) B_1 + (c_2 + c_3) B_2 | a \rangle \right\}^2$$

(1-16)

I-4 REDUÇÃO DOS AUTOS-ESTADOS NOS GRUPOS DE

REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS

Utilizando as tabelas de caráter das representações do grupo O_h , as tabelas de caráter dos esféricos harmônicos com $J = 7/2$ e $J = 5/2$ no grupo O_h e as propriedades básicas da teoria de grupo, a redução dos estados ${}^8S_{7/2}$, ${}^6P_{7/2}$ e ${}^6P_{5/2}$ assume a seguinte forma para o grupo O_h :

$$\begin{aligned} {}^8S_{7/2} &: \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \\ {}^6P_{7/2} &: \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \\ {}^6P_{5/2} &: \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \end{aligned}$$

(1-17)

Fazendo-se o mesmo estudo para as representações do grupo C_{2v} , teremos a redução na forma:

$$\begin{aligned} {}^8S_{7/2} &: 4E' \\ {}^6P_{7/2} &: 4E' \\ {}^6P_{5/2} &: 3E' \end{aligned}$$

(1-18)

A partir dos resultados (1-17) e (1-18) podemos construir a estrutura dos níveis eletrônicos de um íon sob a ação de um campo cristalino de simetria O_h e C_{2v} , conforme ilustramos na fig. 3. As separações entre estes níveis de energia depende da parte angular da função de onda do elétron e dos parâmetros do potencial do campo cristalino.

Fig. 3 - Estrutura dos níveis $8S_{7/2}$, $6P_{7/2}$ e $6P_{5/2}$ do Eu^{2+} em campos cristalinos de simetria O_h e C_{2v} .

I-5 REGRAS DE SELEÇÕES

A regra de seleção para a transição de dois fótons está resumida no elemento de matriz $\langle b | t | a \rangle$, onde a transição sómente será permitida se o produto das representações $\Gamma_b \times \Gamma_t \times \Gamma_a$ contiver a matriz identidade. Consultando as tabelas dos produtos das representações na literatura^(12,13), podemos obter os termos que contribuem para W conforme resumimos na tab.1 para os grupos de representações O_h e na tab.2 para o grupo C_{2v} .

Com as tab.1 e 2 temos todas as transições possíveis entre os níveis eletrônicos(fig.3) com seus respectivos pesos. De acordo com estes resultados teóricos deveriam ser observada quinze linhas de transição de $^8S_{7/2}$ para $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$ no grupo O_h . Os experimentos anteriores de Nunes⁽⁸⁾ e Downer⁽¹⁴⁾, mostraram que apenas cinco linhas estão presentes no espectro de absorção de dois fótons para esta transição (três para $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ e duas para $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$). Este resultado é compreensível pelo fato do estado $^8S_{7/2}$ ser o menos influenciado pelo campo cristalino. Ou seja, o desdobramento do estado fundamental é muito menor que a resolução do laser utilizado. As transições possíveis de serem observadas estão esquematizadas nas figs.4 e 5. Estes resultados foram confirmados experimentalmente, conforme a fig.6 para a simetria O e figs. 7 e 22 para o C_{2v} .

Tab. 1 - Termos não nulos no elemento de matriz $\langle b|T|a\rangle$ para o Eu^{2+} em uma simetria Oh .

$ b\rangle \backslash a\rangle$	$\Gamma^{(6)}$	$\Gamma^{(7)}$	$\Gamma^{(8)}$
$\Gamma^{(6)}$	$c_0 \Gamma^{(1)} + c_3 \Gamma^{(4)}$	$c_2 \Gamma^{(5)}$	$c_1 \Gamma^{(3)} + c_2 \Gamma^{(5)} + c_3 \Gamma^{(4)}$
$\Gamma^{(7)}$	$c_2 \Gamma^{(5)}$	$c_0 \Gamma^{(1)} + c_3 \Gamma^{(4)}$	$c_1 \Gamma^{(3)} + c_2 \Gamma^{(5)} + c_3 \Gamma^{(4)}$
$\Gamma^{(8)}$	$c_1 \Gamma^{(3)} + c_2 \Gamma^{(5)} + c_3 \Gamma^{(4)}$	$c_1 \Gamma^{(3)} + c_2 \Gamma^{(5)} + c_3 \Gamma^{(4)}$	$c_0 \Gamma^{(1)} + c_1 \Gamma^{(3)} + c_2 \Gamma^{(5)} + 2c_3 \Gamma^{(4)}$

Tab. 2 - Termos não nulos no elemento de matriz $\langle b|T|a\rangle$ para o Eu^{2+} em uma simetria C_{2v} .

$ b\rangle \backslash a\rangle$	E'
E'	$(c_0 + c_1 + c_2)A_1 + (c_1 + c_2)A_2 + (c_2 + c_3)B_1 + (c_2 + c_3)B_2$

Fig. 4 - Transições observadas com o laser utilizado para a simetria O_h no $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ pela técnica ADF.

Fig. 5 - Transições possíveis de se ver com o laser utilizado para a simetria C_{2v} (linhas cheias) e transições não observadas com uma largura de linha de 0.1 cm^{-1} para o laser de corante, mas previstas pela teoria de grupo (linhas tracejadas).

Fig. 6- Espectro de ADF para o CaF₂:Eu²⁺. Observamos uma transição bem mais intensa (100 vezes) para a transições $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{7/2}$ do que as de $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{5/2}$.

Fig. 7 - Espectro de ADF para o KI:Eu²⁺, onde observamos somente as linhas $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ com o sistema utilizado.

CAPITULO II - TEORIA DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS DIPOLOS(I-V)

II 1 - INTRODUÇÃO

Cristais iônicos halogenetos alcalinos podem ser dopados com impurezas divalente (Eu^{2+} por exemplo). Neste caso a impureza divalente substitui os íons monovalentes da rede cristalina e para que haja uma compensação de cargas, uma vacância positiva está sempre presente ao lado do íon divalente, formando o dipolo impureza-vacância(I-V)

A interação entre dois dipolos(I-V) favorece a formação de agregados(dímeros, trímeros...etc) de dipolos^(15,16,17). O estudo deste processo de agregação foi iniciado por Dryden⁽³¹⁾ em 1959, quando concluiu a formação de trímeros num estágio inicial e a formação de agregados de maior ordem posteriormente. Este resultado foi confirmado por outros trabalhos^(15,20) utilizando as técnicas de absorção ótica, ITC e EPR. No entanto, persistiu um cepticismo em relação a esta conclusão, pois o encontro simultâneo de três dipolos é muito menos provável que o de dois dipolos. De fato em 1985, Rubio⁽¹⁷⁾ mostrou que havia um erro de interpretação nos dados de Dryden haviam concluído uma cinética de terceira ordem e que realmente a formação de dímeros é o que ocorre na fase inicial do processo de agregação, acabando com a controvérsia que existia entre dímeros e trímeros.

Descreveremos neste cap. a teoria da interação entre íon-vacância na formação de dipolos, bem como na interação dos dipolos na formação dos aglomerados: dímeros e trímeros. Esta teoria foi proposta inicialmente por Dryden⁽¹⁵⁾ sendo reformulada por Perlman⁽²⁴⁾, quando introduziu termos de dissociação dos agregados na equação de formação dos agregados ("equação de taxa"). Incluindo os termos de dissociação e desprezando a formação de quaisquer outros agregados a não ser o de dímeros, Perlman formulou a teoria de formação dos dímeros. E a teoria dos trímeros foi feita com considerações análogas. Também descrevemos a análise de Rubio⁽¹⁷⁾ sobre a dependência da concentração dos dipolos(I-V) com o tempo de uma formação fracionária de agregados, o que possibilitou a determinação da cinética de segunda ordem.

II-1 FORMAÇÃO DE DIPOLOS ÍON-VACANCIA

Para cada íon divalente(cátion ou ânion) teremos uma vacância (positiva ou negativa) associada, formando um dipolo íon-vacância(I-V), devido à interação de longo alcance(Coulomb). O dipolo(I-V) pode ser representado pela equação:

(2-1)

No caso em que o tamanho da impureza for maior ou igual ao íon substituído, teremos uma configuração mais estável para a vacância em n-n. E no caso do defeito ser menor, a configuração mais estável será (n-n-n), conforme ilustramos à fig.8 .

O equilíbrio da concentração dos dipolos(I-V) tem sido estudado⁽¹⁸⁾ com o formalismo da lei da ação de massas, onde a concentração dos dipolos(X) é descrito pela equação :

$$\frac{X}{X_c (C_i - X)} = Z \exp \left(\frac{g}{KT} \right)$$

(2-2)

Onde: X_c - concentração de vacância na rede

C_i - concentração analítica da impureza

Z - número de orientações distintas do dipolo(I-V)

$-g$ - energia livre de formação do par

, II 2 PROCESSOS DE AGREGAÇÃO

A agregação de impurezas de cátions divalentes tem sido observados por Dryden⁽¹⁵⁾ e outros grupos^(16,17), em cristais iônicos copados com impurezas, para tratamentos térmicos abaixo de 300 °C. Estes estudos tem concluído um processo de agregação de terceira ordem. Ou seja, a formação de trímeros pelo encontro de três dipolos simultaneamente. Esta conclusão foi baseada na equação ("Chemical rate equation").

$$\frac{dn}{dt} = -\nu n^{\alpha} e^{-E/kT}$$

(2-3)

onde: n - concentração de dipolos(I-V)

ν - fator de frequência

E - energia de ativação para o processo de agregação

T - temperatura absoluta

α - ordem da cinética de formação

Considerando $n = n_0$ em $t = 0$, integrando (2-3) teremos:

$$\left(\frac{n_0}{n}\right)^{\alpha-1} = (\alpha-1) n_0^{\alpha-1} \nu t e^{-E/kT} + 1$$

(2-4)

Fig. 8 - Posições n-n e n-n-n da vacância em relação à impureza divalente.

Um ajuste de (2-4) com os dados experimentais, graficando $\left(\frac{n_0}{n}\right)^{\alpha-1}$ em função de t , levou Dryden e outros^(20,21) a concluir a cinética de terceira ordem com uma formação de agregados de maior ordem posteriormente.

Apesar destas evidências favorecendo a formação de trimeros, persistiu um cepticismo em relação a esta conclusão pois o encontro simultâneo de três dipolos é muito menos provável que o de dois dipolos. Temos também o fato de ser comparável a estabilidade de um dímero (configuração de quadrupolo planar) com a de um trimero, de configuração hexagonal no plano (1,1,1). Frente a esta situação Crawford⁽²²⁾ sugeriu que estivessem formando pares dipolares em estados levemente ligados em equilíbrio com os dipolos livres, inibindo desta forma a formação dos dímeros.

Esta hipótese sugere que um processo de segunda ordem pode ser observada a baixa concentração de impurezas, pois os estado levemente ligados não seriam alcançados tão rapidamente. Cappelet⁽²⁰⁾ observou uma cinética de segunda ordem para um ajuste dos dados (analogamente a Dryden) de $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}$ a temperatura ambiente. Por outro lado Crawford⁽²²⁾ fez um estudo do $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ com uma baixa concentração, obtendo um resultado que não correspondeu à cinética de segunda nem à de terceira ordem, levando o estudo do fenômeno de agregação a uma situação contraditória, sem chegar a nenhuma conclusão quanto à cinética de formação dos agregados.

Considerando que depois de uma certa fração de agregados formados, haverá um ponto de saturação, onde teremos o equilíbrio entre as concentrações dos aglomerados e dos dipolos(I-V) livres,

ou seja a taxa de formação de agregados será igual à taxa de dissociação. Perlman⁽²⁴⁾ propôs a seguinte equação :

$$\frac{dn}{dt} = -C_1 n^2 + C_2 p - C_3 np - C_4 n^3 + C_5 q$$

(2-5)

para descrever a variação temporal do número de dipolos(I-V).

A eq.2-5 tem mais termos envolvendo complexos de maior ordem, que não consideramos neste trabalho. Temos para n , p e q as concentrações de dipolos, dímeros e trímeros respectivamente, sendo os C_j as constantes respectivas.

II 2-1 FORMAÇÃO DE DÍMEROS

Para o caso da formação de dímeros, simplificaremos(2-5), desprezando a formação de trímeros em relação à formação de dímeros. Esta suposição é convincente com o fato de que é muito mais provável o encontro de dois dipolos(formação de dímeros), do que de três dipolos formando trímeros. Também desprezamos a formação de trímeros a partir do encontro de um dímero e um dipolo, pelo menos num tempo mínimo inicial, quando ainda é pequena a porcentagem de dímeros. Com estas considerações podemos re-escrever a eq.2-5 na forma:

porcentagem de dímeros. Com estas considerações podemos re-escrever a eq.2-5 na forma:

$$\frac{dm}{dt} = -C_1 m^2 + C_2 p$$

(2-6)

Considerando $p \ll n$ no início do processo de agregação teremos:

$$n + 2p = n_0$$

(2-7)

Podemos re-escrever (2-6) usando (2-7)

$$\frac{dm}{dt} = -C_1 m^2 + \frac{1}{2} C_2 (n_0 - m)$$

(2-8)

Integrando em t , teremos :

$$\int \frac{dm}{m^2 + \frac{C_2 m}{2C_1} - \frac{C_2 n_0}{2C_1}} = -C_1 t + A$$

(2-9)

Usando a condição de equilíbrio: $\frac{dn}{dt} = 0$, ou seja quando há uma saturação da concentração de agregados, teremos neste caso :

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{n_s^2}{p_s} = \frac{2 n_s^2}{(n_0 - n_s)}$$

(2-10)

Onde n_s e p_s são as concentrações n e P no equilíbrio. Usando a eq.2-10, podemos resolver (2-9).

$$\ln[(n-b)/(n-a)] = c'_1 t + c'_2$$

(2-11)

Onde: $a = n_s$

$$b = -n_0 \cdot n_s / (n_0 - n_s)$$

$$c'_1 = (a-b)c_1 = (a-b) \cdot e^{-E/RT}$$

$$c'_2 = \ln[(n_0 - b) / (n_0 - a)]$$

II 2-2 FORMAÇÃO DE TRÍMEROS

Na hipótese de se formar trímeros, considerando termos de dissociação, a equação de reação é da forma:

$$\frac{dm}{dt} = -C_5 m^3 + C_6 q$$

(2-12)

Despresamos a formação de dímeros na obtenção da eq. 2-12, analogamente à formação de dímeros. Esta hipótese já havia sido proposta em trabalhos anteriores^(15,22) sem os termos de dissociação. Temos para este caso que $q \ll n$ no início da agregação logo:

$$n + 3q = n$$

(2-13)

Reescrevendo 2-12 teremos:

$$\frac{dn}{dt} = -c_5 n^3 + c_b \cdot \frac{(n_0 - n)}{3}$$

(2-14)

Usando a condição de equilíbrio ($\frac{dn}{dt} = 0$) temos:

$$c_5 n_s^3 = c_b \cdot \frac{(n_0 - n_s)}{3}$$

(2-15)

Utilizando os resultados (2-15) e (2-14), integrando a eq. 2-14 teremos:

$$\ln(n-a) = -n_s^2 (3n_0 - 2a) c_5 t / (n_0 - a) + \ln(n_0 - a)$$

(2-16)

Apesar da formulação de Perlman com o termo de dissociação para a formação de dímeros ou trímeros, Rubio⁽¹⁷⁾ mostrou que um ajuste dos dados experimentais com os modelos teóricos (eqs. 2-11 e 2-16) não permite determinar a ordem da cinética da formação dos agregados, uma vez que os dados se ajustaram com a mesma precisão tanto para a cinética de segunda ordem como para a de terceira ordem. Para se determinar com precisão a ordem envolvida no processo de agregação Rubio estudou a dependência da concentração com o tempo de formação dos agregados.

II 3 DEPENDENCIA DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO DE UMA

FORMAÇÃO FRACIONAL DE AGREGADOS EM UM ESTAGIO INICIAL

No processo de agrupamento de dipolos(I-V) em grupos de dipolos, a equação da cinética pode ser expressa na forma:

$$\frac{dX}{dt} = -K_1 X^\alpha + K_2 X_\alpha \quad (2-17)$$

Onde X representa a concentração do dipolo (I-V).

Considerando um estágio bem inicial, podemos escrever:

$$X + \alpha X_\alpha = X_0 \quad (2-18)$$

Onde X , X_0 e X_α são as concentrações de dipolos livres, concentração inicial de dipolos (em $t=0$) e a concentração de agregados (de ordem α) respectivamente. Definindo $P = X / X_0$, podemos reescrever (2-17) na forma:

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P^\alpha X_0^{\alpha-1} + \frac{k_2}{n} (1-P) \quad (2-19)$$

Usando a condição de equilíbrio ($dP/dt = 0$), teremos:

$$k_2 = \alpha k_1 P X_0^{\alpha-1} / (1-P) \quad (2-20)$$

Substituindo (2-20) em (2-19) teremos:

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P^\alpha X_0^{\alpha-1} + k_1 P_s^\alpha X_0^{\alpha-1} (1-P)/(1-P_s) \quad (2-21)$$

Como estamos interessado em um estágio bem inicial do processo de agregação, podemos desprezar o termo de dissociação (segundo termo de 2-21). Ou seja, deve-se satisfazer a seguinte condição:

$$\frac{P^\alpha}{1-P} \gg \frac{P_s^\alpha}{1-P_s} \quad (2-22)$$

Esta suposição é justificável, uma vez que a saturação de agregação é alcançada para P no intervalo de 0.4 a 0.6 e para P na faixa de 0.95 a 0.98 (conforme dados de Rubio⁽¹⁷⁾), qualquer que seja a ordem da cinética da reação. De acordo com estes dados, o termo de dissociação em 2-21, representa apenas 5% do primeiro, podendo ser desprezada na análise dos dados experimentais para um estágio inicial, uma vez que os dados experimentais não podem ser obtidos com uma precisão melhor do que 5%.

$$\tau = \frac{1-\alpha}{(1-\alpha)K_1 X_0^{\alpha-1}}$$

(2-23)

Este resultado (2-23) permite-nos determinar a ordem da cinética do processo de agregação de dipolos(I-V) em cristais iônicos submetidos a um tratamento térmico, tomando-se o tempo para alcançar uma concentração de dipolos fracional (fixada inicialmente em .95 a .98) em função da concentração das amostras. No caso particular de termos uma cinética de segunda ordem, será proporcional a X_0^{-1} e para uma cinética de terceira ordem, será proporcional a X_0^{-2} .

CAPITULO III - TECNICA EXPERIMENTAL

III 1 - INTRODUÇÃO :

Estudamos a cinética e formação dos agregados do KCl:Eu^{2+} observando a fluorescência da banda $4f^6 5d$ do Eu^{2+} . Os níveis excitados do Eu^{2+} , $4f^7 ({}^6P_{7/2})$ e $4f^7 ({}^6P_{5/2})$, estão superpostos à banda $4f^6 5d$, permitindo a excitação do Eu^{2+} por ADF, uma vez que é proibida a transição via um fóton para estes estados. Esquematizamos à fig.9 a excitação e a fluorescência deste processo.

A técnica de espectroscopia por absorção de dois fótons (ADF), utiliza um laser de alta potência uma vez que o fenômeno da transição de dois fótons ocorre mediante alta intensidade do campo de radiação (da ordem de MWatts). Utilizamos um laser de YAG:Nd^{3+} para bombearmos o laser de corante, o qual tem a grande vantagem de ser uma fonte de luz sintonizável, possibilitando-nos obter os espectros de excitação e luminescência, conforme esquematizamos o sistema experimental à fig.10 .

A probabilidade de absorção de dois fótons é pequena em comparação à transição via um fóton. Assim, apesar de bombearmos a mostra com um campo intenso (laser), o sinal emitido pelo mesmo é pouco intenso, acarretando um alto grau de ruído no sinal observado. Devido a este fato, montamos um sistema de aquisição de dados baseado em um micro-computador, o que nos possibilita fazer um grande número de média em cada frequência no espectro da medida,

Fig. 9 - Diagrama da excitação de ADF e da fluorescência observada.

eliminando sensivelmente o fator ruído. Passaremos a descrever as componentes do sistema experimental nas seguintes secções.

eliminando sensivelmente o fator ruído. Passaremos a descrever as componentes do sistema experimental nas seguintes secções.

10 - Arranjo experimental utilizado na experiência de ADF.

III 2 0 SISTEMA LASER

III 2-1 YAG:Nd³⁺

Utilizamos o sistema DCR - 1A da firma Quanta Ray. Laser pulsado com 100 MW de potência de pico. Este laser contém uma barra de YAG:Nd³⁺ para o oscilador e outra para o amplificador, sendo ambos bombeadas com duas lâmpadas de flash (Xenônio).

A cavidade do oscilador é do tipo instável, confocal, onde um dos espelhos é concavo e o outro (de saída) é convexo. Eles têm os focos coincidentes, sendo 100% refletores. O foco dos espelhos é portanto fora da cavidade e o espelho de saída é de tamanho reduzido, de modo que a saída da luz laser se faz pelas bordas deste, conforme mostra a fig. 11. Dentro da cavidade se situam uma barra de YAG:Nd³⁺, um "Q-Switch"^{*} constituído de um "pockels cell"^{**} e um polarizador de filmes finos, conforme esquematizamos na fig.12.

O YAG:Nd³⁺ é um monocristal ($Y_3Al_5O_{12}$) dopado com Nd³⁺, o qual funciona como meio ativador, tendo uma banda de emissão em 1.0641 μ m. O "Q-Switch" e o polarizador compõem o chaveador ótico do laser. O "Q-Switch" é um cristal de KH_2PO_4 (KDP) que tem a propriedade de rodar a polarização da luz, quando aplicamos um campo elétrico DC sobre o mesmo. Logo, podemos bloquear a luz proveniente da barra do YAG:Nd³⁺, rodando a polarização de π com o "Q-Switch". Ou seja, a luz proveniente da barra passando pelo polarizador, roda a polarização de $\pi/2$ quando passa pelo

* → Q-Switch

Fig. 11 - Esquema da cavidade ressonante do oscilador, fechados por dois espelhos (100% de reflexão) côncavo e convexo.

"Q-Switch", é refletido pelo espelho e roda mais $\pi/2$ quando retorna pelo "Q-Switch", sendo bloqueada pelo polarizador. Este processo continua até que seja alcançada a máxima inversão de população do meio ativo, para um pulso de descarga da lâmpada. Em seguida é desligado o campo sobre o "Q-Switch", permitindo o retorno da luz sobre a barra, dando-se a emissão estimulada para um pequeno pulso (5 ns) e de alta potência (da ordem de MWatts).

Fig. 12 - Sistema DCR-1A da Quanta Ray - Laser de YAG:Nd³⁺ com 100 MW em 1.0641 μ m.

III 2-2 GERADOR DE HARMÔNICOS

Desde as primeiras experiências em 1961, onde Franken obteve uma radiação em $3471.5 \text{ }^{\circ}\text{A}$ a partir do bombeio do quartizo com o laser de Ruby (6943°A), houve um desenvolvimento das técnicas de casamento de fase, bem como dos lasers de alta potência. Atualmente temos geradores de segundo harmônicos com eficiência próxima de 50%.

Bombeando um cristal de KDP com o YAG:Nd³⁺ (1064nm), obtemos o segundo harmônico em 532 nm. Podemos também gerar o terceiro ou quarto harmônico (355 e 266 nm) colocando mais KDPs em série com o primeiro, alinhados propriamente com relação ao eixo ótico. Assim, o gerador de harmônicos é composto de uma célula contendo dois KDPs manipuláveis, conforme o harmônico desejado. Temos um separador de feixes acoplado à saída do gerador, composta por um conjunto de prismas conforme mostramos a fig.13. A características de cada harmônico são descritas na tab.3.

Fig. 13 - Separador de feixes. O laser YAG:Nd³⁺ é flexível para obter os harmônicos 1064, 532, 355 e 266 nm, podendo ser separados por um conjunto de prismas.

Tab. 3 - Características de saída dos harmônicos do laser YAG:Nd³⁺
(DCR-1A) da Quanta-Ray.

COMP. DE ONDA (nm)	LARGURA DO PULSO (n s)	mj/PULSO	POTÊNCIA DE PICO	POTÊNCIA MÉDIA
1064	8 - 9	700/225	80/25 (MW)	7/2.25 (W)
532	6 - 7	225/70	32/10	2.25/0.7
355	5 - 6	125/40	20/6	1.25/0.4
266	4 - 5	60/20	12/4	0.6/0.2

III 2-3 LASER DE CORANTE

Muitos corantes orgânicos apresentam um alto grau de absorção ótica numa determinada faixa do espectro e apresentam emissão estimulada em uma banda deslocada para altos comprimentos de onda com relação à absorção. Existem atualmente corantes para laser em todo espectro visível, infravermelho próximo e ultravioleta próximo conforme exemplos da fig.14, usados com a excitação do laser YAG:Nd³⁺. Ou seja, contém bandas de absorção coincidentes com as frequências dos harmônicos do YAG:Nd³⁺.

Ilustramos à fig.15 os níveis de energia de uma molécula comum de corante. S_1 , S_2 , T_1 e T_2 são estados excitados com uma separação típica da ordem de 20000cm^{-1} . Cada estado é dividido em seus estados vibracionais (com separação da ordem de 1500cm^{-1}) bem como nos estados rotacionais (separados de $\approx 15\text{cm}^{-1}$). Uma molécula típica de corante é formada de 50 ou mais átomos, gerando 150 ou mais modos normais de vibração. Estes estados sofrem ainda a influência da concentração e do equilíbrio ácido-base com o solvente, alargando mais a banda de emissão.

A luz laser do corante é obtida no decaimento de S_1 para S_0 com $\tau_s \approx 1\text{ns}$. A transição entre S_1 (singlete) e T_1 (triplete) é proibida, pois envolve uma troca de Spins entre estes estados. Entretanto há uma pequena probabilidade (com τ da ordem de 10^{-7} a 10^{-3}s) destas transições ocorrerem, podendo acumular a população nos níveis tripletos, diminuindo a eficiência do laser, além de provocar uma ionização do corante (devido ao bombeio do YAG:Nd³⁺ nos

Fig. 14 - Corantes com fluorescência no violeta e visível, bombeadas com o YAG:Nd³⁺.

Fig. 15 - Níveis eletrônicos de um corante típico. O laser se obtém com o decaimento de $S_1 \rightarrow S_0$, sendo as demais transições não radiativas, perdas do sistema.

níveis tripletos) possibilitando uma quebra da molécula pela interação entre os mesmos. Este problema é contornado fazendo-se circular o corante na cubeta.{B

A cavidade do laser de corante é fechada por uma cunha(5% de reflexão) e duas redes de difração conforme ilustrado na fig. 16. O meio ativo (corante que circula na cubeta) é bombeado pelo YAG:Nd³⁺ perpendicularmente ao plano da fig.16. O feixe laser proveniente da cubeta é expandido por um conjunto de prismas, incidindo desta forma em um comprimento maior na rede de difração, aumentando a resolução. O feixe difratado na primeira rede é sintonizado pela segunda rede em Littrow.

O conjunto de prismas (expansor de feixe) estão alinhados de tal maneira que o ângulo do feixe da luz incidente e a normal estejam em ângulo de Brewster (38°). E todos estão com um filme anti-reflector para evitar perdas por reflexão. Usamos uma cunha na saída do oscilador, para evitar interferência no feixe de saída. Esta configuração de Littman⁽²⁵⁾ (fig. 16) aumentou a resolução do laser, dando uma eficiência duas vezes maior do que a utilizada na montagem inicial⁽²⁶⁾, quando foi colocado um espelho em Littrow no lugar da segunda rede de difração. Este resultado se deve ao menor ângulo θ_0 (ângulo de incidência na primeira rede) requerido nesta montagem, uma vez que a perda por reflexão na primeira rede aumenta dramaticamente quando aproximamos θ_0 de 90°.

A resolução do laser nesta configuração de Littman é dada pela relação .

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \left| \frac{2\alpha - \beta \cos\phi - \frac{\beta^2 \sin\phi \sin\theta_0}{\sqrt{\beta^2 \cos^2\theta_0 + 4\alpha(\alpha + \beta \cos\phi)}}}{\beta^2 + 4\alpha^2 + 4\alpha\beta \cos\beta} \right| \frac{4\sqrt{2}}{\pi l}$$

(3-1)

Onde $\alpha = m/x$ e $\beta = m'/x'$, sendo m e m' as ordens de difração, x e x' os períodos da primeira e segunda rede de difração. As demais variáveis e constantes ($\theta, \alpha, \beta, \theta_0$ e l) estão explicitos à fig. 16.

Temos um amplificador acoplado à saída do oscilador com uma cubeta análoga à do oscilador, ou seja o feixe do YAG:Nd³⁺ é dividido (40% para o oscilador e 60% para o amplificador) por um separador de feixe ("beam splat"). É introduzido um atraso no feixe de bombeio do amplificador, aumentando-se o seu caminho ótico, de modo que o feixe laser proveniente do oscilador, encontre o amplificador com a população invertida, dando-se a emissão estimulada e conseqüente amplificação.

Trabalhamos com o YAG:Nd³⁺ a uma taxa de repetição de 10 Hz, com 50J nas lâmpadas (oscilador e amplificador), onde obtivemos 30 MWatts para a luz (532nm) de bombeio. Nestas condições, operamos o laser de corante (Oxazina 725) a uma potência de um MWatts.

Com um Etalon de FRS = 1.72 cm^{-1} , obtivemos uma largura de linha de 0.1 cm^{-1} para o laser de corante na região das nossas medidas, ou seja, de 700 nm a 740 nm, sendo que utilizamos um monocromador da Jarrel Ash (modelo 82000) para a leitura do

LASER DE CORANTE

Fig. 16 - Esquema do laser de corante. A cavidade é fechada por uma cunha e duas redes de difração, o corante circula pelas cubetas e o feixe do laser é expandido pelo conjunto de prismas.

comprimento de onda inicial do laser. Ilustramos na fig. 17 o espectro da varredura do laser pelo Etalon, para o cálculo da largura de linha.

$$\text{FSR} = 1.72 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta = 0.16 \text{ cm}^{-1}$$

Fig.17 - Espectro do Etalon observado na análise da largura de linha do laser de corante, sendo de 0.1 cm^{-1} na faixa de 700 a 740 nm.

III 3 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O nosso sistema de aquisição de dados, controlado por um micro-computador (modelo Superboard II da Ohio Scientific), é extremamente versátil podendo controlar vários tipos de experimentos (espectroscopia, ITC,... etc), bastando criar um programa adequado para cada experimento.

O nosso experimento é do tipo pulsado, sendo as medidas controladas pelo "disparador" do laser (fig. 18). A cada pulso do laser, o micro lê com um conversor A/D, o valor na saída do integrador de "porta", que corresponde ao valor da integral do sinal proveniente da fotomultiplicadora dentro de um intervalo ("porta") fornecido pelo gerador de "atraso". Temos esquematizado este processo na fig.18.

Utilizamos uma fotomultiplicadora de resposta rápida (com frequência de centenas de megahertz), com um alto ganho (10^6) para a detecção do sinal proveniente da amostra. Apesar deste ganho alto, é necessário a amplificação do sinal para possibilitar a leitura do mesmo pelo integrador de "porta". Esta amplificação é feita com o pré-amplificador Ortec modelo 454, tendo um alto ganho e uma passagem de até 30 MHz com um baixo nível de ruído. O integrador de "porta", módulo 4130 da Evam Associate, tem uma alta velocidade de integração (tempo mínimo de 30ns) com um baixo nível de ruído. A integração é feita depois de um atraso (programável de 10^{-9} a 10^{-3} s) no pulso do "disparador". O atraso é fornecido pelo "gerador de atraso" (módulo 4141-1 da Evans Associate).

Fig. 18 - Sistema de aquisição de dados e de controle do experimento através de um micro-computador com um processador 6502 da Ohio Scientific.

Fig. 19 Esquema da interface acoplada ao microcomputador, para a leitura do sinal bem como para a saída dos sinais de controle do experimento.

Além da leitura do sinal, o micro computador controla o motor de passos e um monitor. Com o motor de passos fazemos a sintonia da frequência do laser a cada medida e com o monitor temos o espectro da medida simultaneamente à realização da medida.

Na fig. 19 temos um diagrama da arquitetura da interface do micro-computador que construímos no laboratório. A interface contém os conversores A/D - AD574 para a leitura do sinal proveniente do integrador de "porta"; os conversores D/A - MC1408 para o controle dos aparelhos externos (monitor); uma VIA - 6522 como porta de entrada e saída de dados bem como outras portas de saída via Latch (74100).

Desenvolvemos um programa capaz de controlar a experiência integralmente, ou seja, levantar o espectro de ADF para um intervalo de frequência pré-determinada. Este controle consiste em executar uma série de comandos (fig.19) uma vez levantada a máscara de interrupção do micro-computador. Ou seja, uma vez fixados os parâmetros (m,n,p) do experimento, o micro deve ler o sinal (amplificado e integrado) proveniente da amostra; fazer uma média (n vezes); andar com o motor de passos (p passos) sintonizando o laser e repetir este ciclo m (numero total de medidas) vezes. O programa foi adaptado também para a leitura do tempo de luminescência, onde fazemos um controle no tempo de atraso da "porta" com o micro. Neste tipo de experimento, ajustamos a frequência do laser à luminescência desejada inicialmente, programando o micro-computador para variar a posição da porta. A posição de máxima intensidade nos dará o tempo de luminescência.

Maiores informações do sistema de aquisição de dados podem ser
(25, 27)
obtidas na literatura. .

Fig. 20 - Diagrama em blocos do programa para o controle do experimento pela técnica ADF bem como de luminescência.

III 4 PREPARO DAS AMOSTRAS

Os cristais utilizados (KCl:Eu^{2+} , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, KI:Eu^{2+} e NaCl:Eu^{2+}) foram crescidos no nosso departamento (a menos do CaF_2 cedido gentilmente pelo prof. Dr. Spero Morato do IPEN) pelo método Czochralski sob uma atmosfera de Argônio seco. O íon Eu^{2+} foi obtido diretamente do EuCl_2 ou a partir do óxido de Eu, sendo que este último está sujeito a um maior grau de impurezas (OH^- , H_2O ...etc). As amostras foram obtidas clivando-se o cristal para a direção (1,0,0) ou cortando nas direções (1,1,0) e (1,1,1) com uma serra e polida na oficina de ótica do departamento. O recozimento das amostras foram feitas a 600 C por duas horas antes dos tratamentos térmicos a que o submetemos.

Fizemos medidas à temperatura de 77 K ou 4 K, usando um criostato para hélio líquido da Janis (modelo DT). O resfriamento é feito pelo contato de "dedo frio" conforme colocamos hélio ou nitrogênio líquido no criostato. Utilizamos amostras com dimensões de $(0.5 \times 0.5 \times 1.0 \text{ cm}^3)$. Como o sinal da transição de dois fótons é pouco intenso, não foi possível utilizar amostras de dimensões menores. Isto nos limitou na velocidade com que resfriávamos as amostras depois do recozimento a 600 C. Pois pode haver clivagem do cristal nas direções (1,0,0) quando resfriado muito rápido. Voltaremos a discutir este problema na formação dos agregados na sessão V. Todo o tratamento das amostras foram realizadas em fornos de construção própria, com temperatura fixas (50 ou 250 C) com uma variação de $\pm 20 \text{ C}$.

Trabalhamos com amostras com concentração de 310 ppm, medidos pela técnica de absorção ótica(apêndice B). Para concentrações inferiores a 50 ppm não observamos a formação de agregados em KCl:Eu^{2+} e KI:Eu^{2+} .

CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1 INTRODUÇÃO:

O estudo de defeitos cristalinos com ADF é mostrada neste trabalho ser uma poderosa ferramenta no estudo da cinética e formação de agregados em cristais iônicos dopados com impurezas divalentes, uma vez que podemos determinar as linhas de transições eletrônicas ($4f^7 \rightarrow 4f^7$ para o Eu^{2+}) do ion dopante com uma precisão de 0.1cm^{-1} . Esta técnica possibilitou-nos resolver as linhas dos agregados de dipolos(I-V), sendo estes de maior ou menor energia, dependendo do tratamento térmico a que submetemos o cristal.

Outro resultado que confirmamos com mais precisão, é a fase de Suzuki, que se forma em amostras mantidas à temperatura ambiente.

Analizamos a evolução da cinética e formação dos aglomerados, fazendo medidas de ADF variando os parâmetros tempo e temperatura a que submetemos a amostra. Observamos três fases distintas de agregados: A primeira se forma a um tempo bem rápido(≈ 10 min.) quando resfriamos a amostra depois do recozimento a 600°C ; a segunda, quando tratamos o cristal a uma temperatura fixa na faixa de 50 a 150°C ; E finalmente a terceira fase se forma quando submetemos o cristal a um tratamento de 150 a 300°C .

A primeira fase, de acordo com o trabalho de Rubio⁽¹⁷⁾, corresponde à formação de dímeros. Esta fase pode evoluir para a segunda ou terceira fase, de acordo com a temperatura de tratamento, conforme mostraremos em nosso trabalho. Estes

resultados vem a esclarecer as controvérsias existentes inicialmente neste estudo, quanto à questão dímeros ou trímeros.

Descreveremos neste capítulo a fase de Suzuki observada com esta técnica de ADF, as três fases de agregados, bem como a cinética da evolução da segunda e terceira fase em função do tempo. Em seguida desenvolveremos uma teoria para as fases II e III, de acordo com a teoria proposta por Perlmann⁽²⁴⁾.

IV-2 FASES DE SUZUKI

Em resultados anteriores^(30,8) foram observados a presença de precipitados em cristais iônicos dopados com impurezas divalentes, quando o mesmo é mantido à temperatura ambiente sem nenhum tratamento térmico. Suzuki⁽³⁰⁾ havia observado a estrutura destes precipitados por técnicas de R-X, nos planos $\{1,1,1\}$ e $\{3,1,0\}$. Usando a técnica de ADF, observamos pela primeira vez transições devido a estes precipitados em KCl:Eu^{2+} envelhecido a 25 °C. São transições próximas às transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , conforme ilustramos na fig.21. Observamos que a fase de Suzuki se dissocia quando recozimos o cristal a uma temperatura acima de 50 °C, quando começa haver a formação dos agregados.

As linhas observadas nesta fase estão deslocadas para o lado de menor energia ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$) das linhas do dipolo (I-V) livre, conforme listamos na tab.4.

Tab. 4 - Energias das linhas da fase de Suzuki

	27559.0 cm ⁻¹
Fase de	27544.0 cm ⁻¹
Suzuki	27533.5 cm ⁻¹
	27520.8 cm ⁻¹

Fig.21 - Fase de Suzuki para uma amostra de KCl:Eu^{2+} envelhecida à temperatura ambiente sem qualquer tratamento térmico anterior.

IV 3 FORMAÇÃO DE AGREGADOS

Depois do recozimento a que submetemos o cristal a 600 C por duas horas , resfriamos(lentamente) o cristal para a temperatura ambiente. Neste processo há formação de uma fase meta-estável. E se fizermos um tratamento térmico a temperaturas fixas, podemos observar a formação de uma fase à temperatura de 50 a 150 C (fase II) e outra na faixa de 150 a 300 C(fase III).

IV 3-1 FASE META-ESTAVEL

Esta fase foi observada desde os primeiros trabalhos⁽³¹⁾, sem ter sido compreendido corretamente quanto à sua formação. No estudo da transição $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} em KCl:Eu^{2+} , Nunes⁽⁸⁾ também observou esta fase (fig.22) sem ter compreendido a sua origem, uma vez que não correspondia às transições previstas pela teoria de grupos(fig. 5). Para explicar estas linhas adicionais no espectro de ADF do KCl:Eu^{2+} (fig.22), formulamos a hipótese da possibilidade da vacância associada ao Eu^{2+} ocupar as posições n-n ou n-n-n (fig.8) na rede cristalina. A população destas posições dependeria da velocidade com que esfriarmos o cristal da temperatura ambiente para 77 K ou 4 K (temperatura da medida). Teríamos desta forma defeitos com simetria cúbica devido à posição n-n-n, dando origem a três linhas de transições. Depois de uma série de medidas, verificamos que a intensidade das três linhas adicionais não dependia da velocidade com que esfriávamos o cristal(da temperatura

Fig. 22 - Espectro de KCl:Eu²⁺ com os picos dos pares sobressalentes junto com o último pico à direita das linhas do Eu²⁺.

ambiente para 77 K), mas sim da velocidade com que esfriávamos o cristal depois do recozimento a 600 C para a temperatura ambiente.

Descartamos desta forma a hipótese anterior, uma vez que a dependência com a velocidade do esfriamento depois do recozimento é bem evidenciado no espectro à fig.23, cujo resultado foi obtido para um rápido esfriamento(2 min.), o qual foi obtido colocando a amostra sobre uma placa metálica depois do recozimento a 600 C. O espectro à fig.22 foi obtido para um lento esfriamento(20 min.) da amostra após o recozimento.

A partir destes resultados, concluímos que há uma formação bem rápida (da ordem de mins.) de uma fase meta-estável, quando esfriamos para a T.P. o cristal após o recozimento a 600 C. Esta fase foi observada também por Rubio⁽¹⁷⁾ pela técnica convencional(ITC, NMR e Absorção ótica) , analisando a dependência do tempo de agregação com a concentração de dipolos(I-V). Aquele estudo concluiu uma cinética de segunda ordem, ou seja a formação de dímeros para esta fase meta-estável.

Fig.23 - Espectro do KCl:Eu^{2+} sem as linhas dos pares, obtidas com um rápido resfriamento.

IV 3-2 SEGUNDA FASE

Quando fazemos um tratamento térmico da amostra de KCl:Eu^{2+} a uma temperatura no intervalo de 50 a 150°C , depois de recozer o mesmo a 600°C por duas horas, observamos a formação de seis linhas adicionais às linhas do dipolo livre. Demonstramos a evolução destas linhas nas figs. 24, 25 e 26, onde temos os estágios da formação da estrutura da segunda fase. Observamos que as linhas desta fase está deslocada ($\approx 75 \text{ cm}^{-1}$) para o lado de menor energia relativamente às linhas do Eu^{2+} .

Esta fase se dissocia quando recozemos o cristal a uma temperatura acima de 150°C . A cinética da evolução dos agregados desta fase, analisamos pelas intensidades relativas às linhas do Eu^{2+} na seção IV 4.

Fig. 24 - Espectro do KCl:Eu^{2+} envelhecido a 50°C por 25 hs, onde observamos o surgimento das linhas dos agregados.

Fig. 25 - Espectro do KCl:Eu²⁺ envelhecido a 50 °C por 210 hs.

FASE II

Fig. 26 - Espectro do KCl:Eu²⁺ com os agregados da fase II saturados para um envelhecimento de 400 hs.

IV 3-3 TERCEIRA FASE

Envelhecendo a amostra de KCl:Eu^{2+} a 250°C , observamos a formação de agregados com dois níveis de energia maior ($\approx 70\text{ cm}^{-1}$) do que as linhas do Eu^{2+} . Mostramos o desenvolvimento desta fase nas figs. 27, 28 e 29, onde ilustramos o desenvolvimento dos agregados em função do tempo. Esta fase se dissocia quando recozemos a amostra a uma temperatura maior que 350°C .

Observamos nesta fase, bem como na segunda uma evolução da fase meta-estável para a segunda ou terceira fase, conforme envelhecemos o cristal para um tempo longo, a uma determinada temperatura. Nos espectros às figs. 26 e 29 está evidenciado esta evolução, onde temos uma intensidade relativa dos três picos adicionais menores em relação ao espectro inicial, antes de se começar o envelhecimento (fig.22).

As energias correspondentes às linhas de transições dos agregados destas três fases estão especificadas à tab.5 .

Fig. 27 - Espectro do KCl:Eu²⁺ no início do processo de formação da terceira fase com 210 hs para um envelhecimento a 250°C.

Fig. 28 - Espectro do KCl:Eu²⁺ envelhecido por 350 hs a 250 °C.

FASE III

Fig. 29 - Espectro do KCl:Eu²⁺ com um equilíbrio da concentração de agregados desta terceira fase, para um envelhecimento de 500 hrs.

Tab. 5 Energia dos níveis $4f^7(^6P_{7/2})$ do Eu^{2+} em KI, KCl e das três fases diferentes de precipitados formados em $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$.

	Energia em cm^{-1}
	27624.0
recozido	27615.9
KI	27608.9
	27600.5
	27622.4
recozido	27611.2
KCl	27603.4
	27587.9
	27595.4
KCl	27585.8
dímeros	27581.0
	27541.0
	27534.5
KCl	27526.4
envelhecido	27522.3
a 50 °C	27513.2
	27511.2
KCl	27677.6
envelhecido	27664.2
a 250 °C	

IV 4 CINETICA DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS

Nos espectros de ADF ilustrados às figs. 24 até 29 temos algumas das várias medidas que realizamos durante o processo de envelhecimento das amostras de KCl:Eu^{2+} a temperaturas constantes de 50 ou 250 C. Estas figuras ilustram a evolução dos agregados da segunda e terceira fase em função do tempo.

Uma análise quantitativa desta evolução pode ser obtida medindo-se a evolução temporal da intensidade relativa de fluorescência dos aglomerados. Para tal calculamos a intensidade integrada das linhas de ADF, ou seja calculamos a área sob as linhas de absorção no espectro e definimos: I_1 a soma das intensidades integradas das transições do dipolo (I-V) livre; I_2 a soma das intensidades integradas das absorções correspondentes aos agregados e definindo a intensidade relativa I como $I = I_2 / (I_1 + I_2)$. Estudamos a evolução de I (intensidade relativa), uma vez que o nosso sistema experimental não nos permite tomar um valor absoluto da intensidade da secção de choque de absorção de dois fótons, uma vez que a medida de ADF depende de muitos parâmetros tais como a focalização do feixe sobre o cristal, que não é constante para todas as medidas.

Calculando I_1 e I_2 para os espectros de ADF obtidos a 50 e 250 C, obtivemos as tabs. 6 e 7, correspondentes às evoluções temporais das intensidades relativas na segunda e terceira fase. Nas figuras 30 e 31, lançamos estes dados em gráficos de I em função de t .

Tab.6 - Valores de I em função do tempo de envelhecimento
do KCl:Eu²⁺ a temperatura de 50°C.

tempo (seg.)	I
3.492E4	.06
6.372E4	.10
9.432E4	.08
1.756E5	.27
2.415E5	.33
2.8908E5	.30
3.556E5	.35
4.3236E5	.38
4.9572E5	.4
5.565E5	.42
6.2784E5	.43
7.848E5	.51

Tab.7 - Valores de I em função do tempo de envelhecimento
de KCl:Eu^{2+} a temperatura de 250°C .

tempo (seg.)	I
5.2056E5	.03
6.1308E5	.04
7.0092E5	.10
7.6284E5	.13
8.064E5	.14
8.9316E5	.14
9.831E5	.17
1.0695E6	.24
1.1199E6	.25
1.1739E6	.17
1.268E6	.26
1.3168E6	.27
1.4482E6	.33

Fig. 30 - Gráfico dos valores da evolução de I em função do tempo de envelhecimento a 50°C .

Fig. 31 - Gráfico dos valores da evolução de I em função do tempo de envelhecimento a 250°C .

IV 5 - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS FASES II E III.

Para a análise das fases II e III, desenvolvemos a teoria do processo de agregamento, onde consideramos a concentração de agregados formados (N) na eq. 2-3, em vez da concentração de dipolos(I-V) n e desconsideramos a dissociação dos agregados proposta por Perlmann⁽²⁴⁾.

Observamos que não há uma dissociação da primeira fase quando aquecemos o cristal para 50°C ou 250°C. Logo, considerando que exista dipolos(I-V) livres e dímeros no cristal, quando fazemos um tratamento a 50 °C, temos para a concentração dos agregados desta segunda fase:

$$n + 2n_d + \alpha N = n_0$$

(4-1)

Onde : n_d - concentração de dímeros

α - ordem dos agregados formados

N - concentração dos agregados de ordem α

Usando (4-1) e (2-1) fazendo-se $a = \nu e^{-E/kT}$, teremos:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{a}{\alpha} (n_0' - \alpha N)^\alpha$$

(4-2)

Onde consideramos $n + \alpha N = n_0 - 2nd = n_0'$.

Considerando $N = 0$ em $t = 0$, a integração de (4-2) nos dará:

$$\frac{N}{n_0'} = \frac{1 - \left[1 + (\alpha-1) n_0'^{(\alpha-1)} a t \right]^{1/(1-\alpha)}}{\alpha}$$

(4-3)

Uma vez que o coeficiente de absorção é proporcional à concentração de impurezas, podemos escrever a seguinte relação:

$$I = K \frac{N}{n_0'}$$

(4-4)

Onde k é a constante de proporcionalidade entre a I (intensidade relativa observada) e a concentração dos agregados de ordem α formados. De (4-3) e (4-4) temos:

$$I = \frac{K}{\alpha} \left(1 - \left[1 + (\alpha-1) n_0'^{(\alpha-1)} a t \right]^{1/(1-\alpha)} \right)$$

(4-5)

As linhas dos dímeros estão muito próximo às linhas do dipolo (I-V) livre, não nos permitindo um cálculo preciso da intensidade de luminescência dos dímeros. No entanto, podemos observar pelo espectro da fig.22, que a intensidade dos dímeros é bem menor que a dos dipolos (I-V) livres. Como a intensidade de luminescência é proporcional à concentração, concluímos que $n_o \gg n_d$. Sob estas considerações, fizemos a aproximação: $n_o \approx n_o'$. Desta forma, temos para a eq.4-4.

$$I \approx k N/n_o$$

(4-6)

Considerando a eq.4-6, ajustamos a eq.4-5 com os dados experimentais da tab.6, pelo método de mínimos quadrados usando o computador VAX 11/780. O programa de ajuste, consiste em aproximar a eq.4-6 com os pontos experimentais, ou seja obter o valor dos parâmetros α , a e k da eq. 4-6, partindo de valores dentro de certos limites. Para o caso da nossa amostra de $KCl:Eu^{2+}$ temos: $n_o = 3.10^{-4}$ Mol, obtida a partir de absorção ótica no UV (Apêndice B). Os valores obtidos no ajuste são mostrados na Tab. 8. Na tabela também listamos o valor estimado para o parâmetro a obtido a partir do seguinte cálculo:

Utilizando a lei de Arrhenius⁽¹⁸⁾.

$$\tau = \tau_0 e^{-H/kT}$$

(4-7)

Onde temos pela literatura⁽³⁵⁾:

$$\tau_0 (\text{KCl:Eu}^{2+}) = (3.7 + 1.0) \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

$$H = 0.68 \text{ eV}$$

Aproximando a energia de formação dos agregados (E) como sendo a energia térmica de dissociação, ou seja: $E \approx KT'$, onde T' é a temperatura de dissociação térmica dos agregados, sendo de 150 e 250 °C (secção IV 3-2 e 3-3 deste trabalho) para as fases II e III respectivamente. Desta forma podemos estimar os valores de a pela relação :

$$a = 1/\tau \cdot e^{-E/kT}$$

(4-8)

Observamos que o valor de a obtido no ajuste está bem próximo ao valor estimado. O resultado do ajuste com os dados da tab. 6 e 7 está ilustrados nas figs. 32 e 33 .

Tab. 8 - Valores estimados e experimentais para os parâmetros da eq.4-6, para as fases II e III.

		Estimado	Experimental
Fase I	a(seg.)	173.8	498.4
(50°C)	α		3.3
Fase II	a(seg.)	2.2 10 ⁶	2.0 10 ⁶
(250°C)	α		4.9

Fig. 32 - Ajuste dos dados experimentais com a eq. 4-6 para a fase II.

Fig. 33 - Ajuste dos dados experimentais com a eq. 4-6 para a fase III.

CAPITULO V - CONCLUSÕES

Mostramos que a técnica de ADF é única na determinação da estrutura e cinética da formação de agregados de ions divalentes em cristais iônicos. Resolvemos as linhas de absorção de dois fótons dos agregados, confirmando a existência de três fases distintas de agregação, além da fase de Suzuki.

Não nos foi possível confirmar o resultado de Rubio⁽¹⁷⁾ quanto a cinética de segunda ordem na primeira fase. Como dissemos anteriormente, esta fase é de uma formação rápida(10 a 20 min.), não sendo possível estudar pela técnica de ADF a cinética com um tempo de formação desta ordem.

Com o ajuste da eq.4-6 com os dados da tab.6 e 7, demonstramos uma cinética de terceira ordem ($\alpha = 3$) para a segunda fase e de quinta ordem ($\alpha = 5$) para a terceira fase conforme podemos ver na Tab. 8. Ou seja, observamos uma formação de trimeros para a fase II e agregados de cinco dipolos(I-V) para a fase III. Concluimos com estes resultados que os dipolos (I-V) livres formam dímeros logo após o recozimento a 600 C e estes dímeros podem agrupar-se com um dipolo (I-V) para formar um trimero na fase II, ou agregados de maior ordem(cinco dipolos livres) na fase III. Observamos que as linhas de absorções da fase II estão próximos às da fase de Suzuki, conforme listados nas Tabs. 4 e 5. Como as linhas mais intensas da fase II estão um pouco mais deslocadas, em relação aos dos dipolos (I-V) livres e como a fase de Suzuki se dissocia a 50 C, concluímos que a fase II é mais complexa.

Outro método de determinarmos a cinética dos agregados, seria fixarmos o tempo de envelhecimento e variar a concentração das amostras nas medidas. Este método alternativo será explorado no futuro. Também será feito um estudo mais detalhado da estrutura destes agregados, variando a polarização da luz nas direções $(1,0,0)$, $(1,1,0)$ e $(1,1,1)$ na amostra para as fases II e III, analisando a simetria destes agregados.

APÊNDICE A - A TÉCNICA DE ADF PARA GASES

A técnica de espectroscopia por transição de dois fótons foi originalmente aplicado em gases (He e Na) no estudo da constante de Rydberg; na estrutura hiperfina do átomo de Hidrogênio...etc. Faremos neste apêndice uma descrição desta técnica aplicado ao estudo de gases.

A vantagem para o estudo de gases com a técnica de ADF é devido à eliminação do efeito Dópler e da possibilidade de alcançar transições eletrônicas no ultra-violeta longínquo. Na fig. 34 temos um diagrama do experimento da espectroscopia com absorção de dois fótons. A fonte de luz laser sintonizável bombeia a amostra e é refletida de volta com um espelho, criando-se dois campos de alta intensidade propagando-se em direções opostas. O átomo ou molécula que absorver dois fótons (k e q que se propagam em direções opostas), emitirá um fóton de maior energia que pode ser analisada pelo foto-detector.

Na fig.35 esboçamos a eliminação do efeito Dópler em gases pela técnica de ADF. Na fig.35a, temos um átomo ou molécula com uma componente da velocidade na direção do laser de bombeio, movendo-se para a esquerda (seta de traço reto). Este átomo verá o fóton k (do feixe esquerdo) com uma frequência maior que w e o fóton q (do feixe direito), será visto com uma frequência menor. Estas diferenças são equivalentes, uma compensando a outra. Desta forma, qualquer que seja a velocidade (V_x) do átomo, a energia total absorvida será sempre uma constante. Ou seja, duas vezes a

Fig. 34 - Esquema do sistema experimental para espectroscopia de dois fótons em gases.

do fóton ($2\hbar\omega$). Na fig.35b , temos uma situação similar, estando o átomo com a componente da velocidade paralela à do laser, mas de sentido oposto à fig.35a . E para os átomos estacionários ou com componentes de velocidades nulas na longitudinal, não há o efeito Döppler. Logo, para qualquer caso a energia absorvida será $2\hbar\omega$, de acordo com a seguinte equação :

$$E_k + E_q = \hbar\omega (1 - V_x/C) + \hbar\omega (1 + V_x/C) = 2\hbar\omega$$

(A-1)

Na fig. 35c é esquematizado a emissão de um fóton de comprimento de onda menor, após a absorção de dois fótons de energia menor (frequência do laser). Com a eliminação do efeito Döppler, a absorção de dois fótons ocorrerá somente quando o laser for sintonizado para uma frequência exatamente igual à metade da transição atômica em estudo.

Uma transição de dois fótons de particular interesse estudada, foi a transição $^1S_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ (esquematizado à fig. 36) do átomo de Hidrogênio, pelo fato do estado $^2S_{1/2}$ ser de longa vida e portanto espera-se ser uma transição extremamente fina(uma das mais estreitas ressonâncias conhecidas em qualquer sistema físico), tendo uma largura natural em torno de um Hz para uma estimativa teórica. O estado $^1S_{1/2}$ é em si de grande interesse uma vez que o seu "Lamb - Shift" é um dos maiores preditos da eletro-dinâmica quântica.

Fig. 35 - Esquema do mecanismo de eliminação do efeito Dópler.

Fig. 36 - Diagrama dos níveis de energia do átomo de hidrogênico.

A transição $^1S_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ (Lyman-Alpha) está em $1215 \text{ }^{\circ}\text{A}$ e um fóton com a metade desta energia é de $2430 \text{ }^{\circ}\text{A}$, o que está longe de ser alcançada pelos lasers de corante. Este problema foi contornada usando um dobrador de frequência para um laser de corante em $4860 \text{ }^{\circ}\text{A}$. A transição desta linha com a técnica de ADF mostrou-se 1000 vezes mais precisa do que as medidas anteriores.

APENDICE B - TECNICA DE MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS POR ABSORÇÃO ÓTICA

Nas ultimas duas décadas tem sido realizado um grande número de estudos de determinação das propriedades mecânicas, da coloração de cristais halogenetos alcalinos halogênios e dos mecanismos de enrigecimento de cristais iônicos . Entres outras aplicações , estes materiais são de grande importância para janelas de lasers de altas intensidades. Sabemos que impurezas divalentes em cristais iônicos criam defeitos(I-V) que os tornam mais rígidos. No caso da criação de centros(coloração de cristais) os módulos de intensidade de fratura ("fracture Strength") se tornam maiores. O problema nestes estudos relacionados com a dopagem de cristais, consiste na análise da composição das amostras para determininar a concentração do ion dopante. A análise química tem a desvantagem de ser um método destrutivo , o que motivou o uso de técnicas óticas.

O calculo da concentração(p.p.m.) é feito medindo-se o coeficiente de absorção (α) máxima da amostra, que pode ser obtida com um espectrofotômetro Perkin Elmer 303 . Tendo o α_M , podemos calcular a concentração do defeito usando-se a relação linear:

$$N(\text{p.p.m.}) = A \alpha_M (\text{cm}^{-1})$$

(B-1)

Obtida a partir da eq. de Smakula⁽³⁴⁾.

Onde A é a constante de calibração obtida experimentalmente, fazendo-se um ajuste das medidas de concentração de ions (valores medidos por espectro-fotometria de absorção atômica) em função de α_m , da maneira ilustrada na fig. 37. Hernandez⁽³⁴⁾ fez a calibração para vários cristais, concluindo a tab.9. Para KCl:Eu^{2+} , o valor obtido para A foi 13.5, o que possibilitou-nos o cálculo da concentração em ppm, medindo-se o coeficiente máximo de absorção ótica.

Tab.9 Valores de A calibrados para NaCl , KCl e RbCl por Fernandez⁽³⁴⁾, através de um espectro-fotômetro atômico (Perkin Elmer 303).

Rede crist.	constante de calibração(A)	Pico da banda de maior energia
$\text{NaCl:Eu}^{2+}(\text{I})$	12.2 ± 0.9	41152 cm^{-1}
$\text{NaCl:Eu}^{2+}(\text{II})$	11.0 ± 1.0	38461 cm^{-1}
KCl:Eu^{2+}	13.5 ± 1.1	41152 cm^{-1}
RbCl:Eu^{2+}	10.6 ± 0.8	40984 cm^{-1}

Fig. 37 - Concentração de impurezas de Eu^{2+} em função do coeficiente de absorção $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$. Calibração realizada para o NaCl:Eu^{2+} .

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Göppert, Mayer. M. (1931); Ann Physics 9, 273
- 2 - Brössel, B., Cagnac, B., and Kastler, A. (1954). J. Phys. Raliun, Paris, 15, 6
- 3 Winter, J. M. (1959). Annls. Phys. 4, 745
- 4 - Cagnac, B. , Grymberg. G., and Birabem, F. (1973). J. Phys. Paris, 34 845
- 5 - Birabem, F., Cagnac. B. and Grymberg, G. (1974a). Phys. Rev. Lett. 32, 643
- X6 - Levenson, M. D. and Bloenmbergem, N. (1974). Phys. Rev. Lett. 32,645
- X7 - Hänsh, T. W., Harvey, K., Meisil, G., and Shawlow, A. L.. (1974) Opt. comm. 11, 50.
- 8 - Luis A. O. Nunes. Tese de mestrado - IFQSC, 1983-
- 9 - John M. Worlock Two-Photon Spectroscopy - Vol.1 Laser Handbook
- 10 - Bader and Gold - Physical Review 171, 997 (1968)
- 11 - E. Bayer and G. Shaak - Phys. St. Solidi 41,827 (1970).
- 12 - W. G. Faleley and F. R. Dollish - Infrared and Raman Selection Rules for Molecules and Lattice Vibrations: The Correlation Method. John Wiley (1972).

- 13 - Griffith, The Theory of transition metal ions. Cambridge at the University Press (1977).
- 14 - M. C. Downer and C. D. cordero Montalvo. Physical Review B . Vol.26, N 9 - (1983)
- 15 - J. S. Cook and J. S. Dryden. Proc. Phys. soc., 1962, Vol. 80.
- 16 - F. J. López at all. Physical Review B. Vol. 22,N 12,1980.
- 17 - J. Rubio at all. Physical Review B. Vol.31 , No 12 (1985).
- 18 - A. S. Nowik and J. J. burton, Difusion in solids. Vol. 1, Pag. 381. Academic Press.
- 19 - F. K. Fong. Phys. Rev. 187, 1099 (1969)
- 20 - R. Cappelletti and R. Fleshi - Cryst. Lattice Defects 1 , 69(1969).
- 21 - S. Unger and M. M. Perlman. Physical Review B. Vol 6. N 10. (1972)
- 22 - J. H. Crawford Jr., J. Phys. Chem. Solids. 31, 399 (1970).
- 23 - W. C. Collins and J. H. Crawford Jr. Physical Review B vol. 4. N 10 . (1971)
- 24 - S. Unger and M. M. Perlman. Physical Review B Vol.10, N°8 (1974)
- 25 - M. G. Littiman Opt. Lett. 3, 138 (1978).

- 26 - Gabriel P. Souza. Tese de Mestrado. IFQSC. 1984.
- X27 - Nunes L. A. O.; Matinaga, Franklin M. and Castro, Jarbas C. - Rev. Scient. Instr. 55,1880 (1984).
- 28 - Nunes L. A. O.; Matinaga, Franklin M. and Castro, Jarbas C. (submet. à Revista brasileira de fisica).
- 29 - J. L. Pascal, L. Arizmendi, F. Jaque, and F. Agullo López. J. Lumin. 17,325 (1978).
- 30 - Suzuki, K. Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 10, N 9 (1955)
- 31 - J. S. Dryden and G. G. Harvey, J. Phys. C2, 603 (1959)
- 32 - J. Rubio., H. Murrieta S., and J. Hernandez A. Physical Review B, Vol. 24, N 8 (1981).
- 33 - U. Fritzler and G. Schaak, J. Phys. C 9 , L23 (1976).
- 34 - J. Hernandez A., W. K. Cory and Rubio O. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 18, N 3. (1979), pp.533.
- 35 - J. Hernández A., H. Murrieta S., F. Jaque. and J. Rubio O., - Solid State Communication Vol 39. pp.1061-1064 (1981).