**SOBRE A PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA PARA
MEDIDA DO EFEITO ELETRO-ÓTICO EM
CRISTAIS E RESULTADOS OBTIDOS,
PARA CENTRO "F", EM ALGUNS
HALOGENETOS ALCALINOS**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de
S. Carlos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

I F Q S C
Departamento de Física e Ciências dos Materiais
SÃO CARLOS
1974

Jorge Feres Kfuri

**SOBRE A PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA PARA
MEDIDA DO EFEITO ELETRO-ÓTICO EM
CRISTAIS E RESULTADOS OBTIDOS,
PARA CENTRO "F", EM ALGUNS
HALOGENETOS ALCALINOS**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de
S. Carlos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

— INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS — U
Departamento de Física e Ciências dos Materiais
— BIBLIOTECA —

9K

112/1173/101
[REDACTED]
[REDACTED]

I F Q S C
Departamento de Física e Ciências dos Materiais
SÃO CARLOS
1974

A meu mano : José Feres Kfuri

A meus filhos: Renato

Zezé

Patrícia

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Milton Ferreira de Souza, que, mais que um esclarecido orientador, foi também um grande amigo.

Ao Professor Renê Robert pelas discussões e sugestões muito valiosas.

Aos Professores dos Cursos de Pós-Graduação.

Ao Professor Doutor Celso Volpe, Digníssimo Diretor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de São José do Rio Preto, pelo grande apoio e incentivo recebidos.

Ao Sr. Domingos Aiello pelo seu auxílio nas experiências.

Ao Sr. Carlos Fauvel, pelo crescimento e coloração de cristais.

Ao Sr. Carrá, pela assistência técnica proporcionada.

Aos técnicos da oficina, pela construção de parte do equipamento.

Aos demais funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, que sempre, de algum modo, contribuíram para a maior facilidade da realização do presente trabalho.

A todos apresento, sinceramente, o mais profundo dos agradecimentos.

ÍNDICE

Patrocinadores.....	1
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii

CAPÍTULO I. - INTRODUÇÃO

I.1. - A importância do estudo de defeitos e impurezas em cristais.....	1
I.2. - Centros de cor.....	1
I.3. - O centro F em halogenetos alcalinos.....	3

CAPÍTULO II. - TEORIA

II.1. - O efeito Stark em centro F.....	7-A
II.2. - Teoria do efeito Stark.....	9
II.3. - O método dos momentos.....	12
II.4. - Previsões teóricas pelo "método dos momentos".....	14
II.5. - Resultados experimentais obtidos por Chiarotti e outros para o centro F em KCl.....	17
II.6. - Forma de comparação entre as previsões teóricas e resultados experimentais.....	19

CAPÍTULO III. - PARTE EXPERIMENTAL

III.1. - Considerações básicas sobre a técnica experimental.....	21-A
III.2. - Valores ótimos para as dimensões da amostra e concentração de centros de cor.....	21
III.3. - Aparelhagem utilizada para efeito Stark.....	21
III.4. - Preparação das amostras.....	23

III.5. - Implicações da técnica utilizada nos valores das medi -	
das.....	24
III.6. - O criostato, montagem da amostra e detalhes de operação	27
III.7. - Ruidos.....	29
 CAPÍTULO	
IV. - RESULTADOS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
IV.1. - Resultados obtidos.....	31
IV.2. - Discussão dos resultados e conclusões.....	34
IV.3. - Sugestões para trabalhos futuros.....	35
 BIBLIOGRAFIA CITADA.....	36
LEGENDAS DAS FIGURAS.....	37 e 38
FIGURAS.....	39 e seguintes

Este trabalho foi possível efetuar-se graças às instituições que patrocinam o Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP : - CAPES, BNDE-FUNTEC, CNPq, FAPESP.

R E S U M O

A montagem de um sistema que permite a detecção de modulação no coeficiente de absorção ótica, devido ao campo elétrico aplicado, foi concluída. A máxima sensibilidade atingida foi de $\frac{\Delta K}{K} = 1,5 \times 10^{-6}$ com resolução, em comprimento de onda, de 3 nm.

O efeito Stark de 2.^a ordem, na frequência dupla da do campo elétrico aplicado foi medido para o centro F em KCl e KBr e comparado com previsões teóricas. Os valores obtidos para o KCl coincidem com os de Chiarotti, o que confirma o bom funcionamento do sistema, e diferem dos valores calculados teoricamente. Essa diferença é atribuída à correção do campo local.

Os valores obtidos experimentalmente para a variação relativa do coeficiente de absorção foram:

$$\text{para KCl: } \frac{\Delta K}{K} = 2,93 \times 10^{-5} \quad (78^{\circ} \text{ K})$$

$$\text{para KBr: } \frac{\Delta K}{K} = 2,85 \times 10^{-5} \quad (78^{\circ} \text{ K})$$

A B S T R A C T

The assembly of a system which allows the detection of modulation in the coefficient of optical absorption, due to the applied electrical field, was completed. The maximum sensitivity achieved was $\frac{\Delta K}{K} = 1,5 \times 10^{-6}$ with resolution, in wave length, of 3 nm.

The Stark effect of second order, in the frequency twice as that of the applied electrical field was measured for the center F in KCl and KBr and compared with theoretical previsions. The values obtained for KCl coincide with those of Chiarotti's, which confirms the good functioning of the system, and differ from the values calculated theoretically. This difference is ascribed to the correction of the local field.

The values obtained experimentally for the relative variation of the coefficient of absorption were:

$$\text{for KCl: } \frac{\Delta K}{K} = 2,93 \times 10^{-5} \quad (78^{\circ} \text{ K})$$

$$\text{for KBr: } \frac{\Delta K}{K} = 2,85 \times 10^{-5} \quad (78^{\circ} \text{ K})$$

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

I.1. - A IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE DEFEITOS E IMPUREZAS EM CRISTAIS.

Aos defeitos e impurezas da rede damos o nome geral de imperfeições dos cristais.

Uma imperfeição é qualquer desvio ou diferença que a rede cristalina apresenta em relação à uma estrutura ou rede perfeitamente regular.

Todos os cristais reais são, em maior ou menor grau, imperfeitos em algum aspecto, porém a natureza das imperfeições tem podido ser melhor explicada em alguns tipos de sólidos que em outros. É assim que uma grande parte do trabalho realizado neste campo se refere aos halogenetos alcalinos, halogenetos de prata, germanio, silício, cobre e estanho.

Os problemas relacionados com as imperfeições constituem um dos temas de investigação mais importantes da Física do Estado Sólido. Este fato pode ser explicado pela observação de que um bom número de importantes propriedades dos sólidos são determinadas mais pela natureza das imperfeições do que pela natureza do próprio cristal, que atua simplesmente como um veículo de imperfeições. Assim, por exemplo, a condutividade dos semi-condutores pode depender inteiramente de pequenos traços de impurezas químicas. A cor de muitos cristais é devida a imperfeições. Sua luminescência está quase sempre ligada à presença de impurezas. A difusão nos sólidos pode ser acelerada enormemente pela presença de defeitos da rede ou impurezas. As propriedades mecânicas e plásticas dos sólidos são controladas geralmente por deslocamentos, que representam um tipo especial de defeitos.

I.2 - CENTROS DE COR.

Os cristais puros de halogenetos alcalinos são transparentes à região

visível do espectro. Esta transparencia persiste inclusive à temperaturas elevadas, em que se produz uma concentração substancial de vacancias em equilíbrio, desde que não haja decomposição química.

Existem diversas formas de colorir os cristais. Uma delas consiste na introdução de diversas impurezas químicas, tais como ions de elementos de transição, com níveis energéticos excitados separados do estado fundamental por uma frequência ótica. Isto significa que os ions cujos sais são normalmente coloridos podem, por sua vez, colorir os cristais de halogenetos alcalinos.

Se sabe também, desde há cerca de cem anos, que é possível colorir os cristais introduzindo um excesso estequiométrico do cation, por exemplo aquecendo o cristal em presença de vapor de metal alcalino e, em seguida, esfriando rapidamente.

Assim, quando um cristal de cloreto de sódio é aquecido em presença de vapor de sódio ele toma uma cor amarelada; o cloreto de potássio, aquecido em presença de vapor de potássio toma uma cor violácea, até uma profundidade que pode ser grande se a pressão do vapor é suficiente e a temperatura elevada.

Também é possível colorir e obscurecer os cristais por outros métodos, tais como a irradiação por raios X e raios gama, bombardeio eletrônico, assim como eletrólise.

Quando um cristal é colorido desse modo, se diz que possui "centros de cor". Estes centros são imperfeições da rede que absorvem luz.

A absorção dos centros de cor é observada como bandas de amplitude bastante grande, em contraste com as linhas do espectro atômico.

Vários modelos têm sido propostos para as configurações iônicas e eletrônica das imperfeições responsáveis por essas bandas.

Estudos típicos que têm sido usados para verificar ou rejeitar esses modelos incluem a absorção ótica, dicroísmo, ressonância de spin do eletrão

(ESR), dupla ressonância eletrônica e nuclear (ENDOR), luminescência e perdas dielétricas. Em 1958, Overhauser e Rüdhardt (1) sugeriram o uso do efeito Stark linear (LSE) para determinar se um centro de cor que exibe dicroísmo apresenta inversão de simetria. O efeito Stark, neste caso, é mais propriamente chamado efeito eletro-ótico ou efeito eletrocroico, pelo fato de que, neste caso, a aplicação de um forte campo elétrico produz uma absorção anisotrópica. Eles pretendiam determinar um efeito nas bandas M e R, em KCl e NaCl, mas falharam. Em 1965, Henry Schnatterly e Slichter (2) analisaram o efeito de perturbações externas nas formas das curvas obtidas para as bandas de absorção. Eles consideraram o caso do efeito de um campo elétrico no centro F. Como o centro F tem simetria cúbica não existe o efeito Stark linear, mas deveria existir um efeito quadrático.

Em novembro de 1966 Chiarotti, Grassano e Rosei (3) relataram a observação desse efeito, usando um campo elétrico ac.

O objetivo do presente trabalho além de descrever a preparação de um sistema a ser utilizado para o estudo de centros de cor em cristais mixtos através do efeito Stark, estudo este até agora ainda não efetuado, e os problemas e implicações do uso de tal sistema, pretende também apresentar os resultados obtidos da medida do efeito Stark de centros F em KCl e KBr, efetuados com tal sistema. Os resultados obtidos mostram que o KCl e o KBr apresentam praticamente o mesmo valor para a variação relativa do coeficiente de absorção, e este resultado comum parece ser o efeito da influência da presença do ion alcalino comum, o que poderá ser confirmado com medidas a serem efetuadas em KI e outros halogenetos de ion alcalino comum.

I.3 - O CENTRO F EM HALOGENETOS ALCALINOS.

O tipo mais simples de centro de cor é o centro F (F de "Farbe", pala -

- INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA LEOPOLDO DE OLIVEIRA - UFF -
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
- BIBLIOTECA -

vra alemã que significa "cor").

Os centros F são produzidos geralmente por aquecimento em excesso de vapor alcalino ou por irradiação com raios X.

No processo de criação do centro F, um átomo alcalino em excesso ocupa a posição de uma primitiva vacancia positiva e o eletrôn originado da ionização desse átomo passa a ligar-se à uma vacancia negativa.

Uma vacancia anionica em cristais iônicos representa um ponto com carga positiva não compensada e que pode assim capturar um eletrôn formando um centro F. Deste modo, o centro F pode ser considerado como sendo análogo à um átomo de hidrogênio num meio polarisável, o que faz dele um caso simples que serve de modelo para imperfeições eletrônicas mais complicadas existentes nos sólidos.

A principal banda de absorção associada ao centro F é a chamada "banda F".

A posição e largura da banda F depende, de modo sistemático, da constante da rede do cristal e também da temperatura. Nos halogenetos alcalinos o comprimento de onda, λ_m (em Å), no qual ocorre o pico da banda F, em temperatura ambiente (cerca de 300° K) está relacionada, empiricamente, com o valor (em Å) da distância de separação entre os vizinhos mais próximos da rede pela conhecida "relação de Ivey-Mallow" (4), que é:

$$\lambda_m = 703 d^{1,84} \quad (\lambda_m \text{ e } d \text{ em } \text{Å}) \quad (I-1)$$

A medida que diminue a temperatura da amostra, a banda F vai ficando mais estreita e desloca-se para o lado dos menores comprimentos de onda.

Pelo fato de ser considerado como de estrutura muito simples, o centro F tem sido estudado de modo amplo, tanto sob o ponto de vista experimental como teórico. Além disso, acredita-se que o mesmo é um dos componentes de vários outros centros.

As propriedades do centro F são determinadas pela interação do eletrôn capturado com os ions da rede.

Para calcular teoricamente a posição e forma da banda F, sua com a temperatura e a energia térmica de ionização do seu estado excitado são necessárias aproximações simplificadoras. Uma revisão dos modelos que utilizam diversas aproximações é apresentada por Gourary e Adrian (5), Schulman e Compton (6) e Markham (7).

A figura 1, mostra a banda F produzida por cristais coloridos de KBr, apesar dos cristais puros serem mais ou menos transparentes, desde região próxima dos 50 μ (0,025 eV) até as vizinhanças de 6,5 eV, no ultravioleta, os cristais coloridos aditivamente contêm uma forte banda F em 2,1 eV.

Um cálculo dos auto-estados eletrônicos do centro F depende da escolha do modelo de potencial usado (para uma revisão adequada das várias aproximações utilizadas veja a referência (8)). Mas independentemente da escolha feita, as soluções do problema do centro F são dadas por funções de onda do tipo das do átomo de hidrogênio. Na absorção, a banda F pode ser descrita como uma transição entre o estado fundamental 1s e o estado excitado 2p, triplamente degenerado. Atualmente acredita-se, de modo geral, que excitações para estados 3p, 4p ou outros p de ordem mais elevada dão origem à banda K do centro F, que pode ser vista na figura 1 como uma pequena saliência no lado de alta energia da banda F. Apesar do espectro da figura 1 ter sido obtido na temperatura de 10⁰ K apresenta uma certa largura, devida às vibrações dos ions circundantes. Apesar de alargar-se e sofrer um deslocamento para o lado dos maiores comprimentos de onda, quando a temperatura aumenta, a área total sob a curva da banda F permanece aproximadamente independente da temperatura, a não ser que o cristal seja levado a temperaturas tão altas quanto 600⁰ C por período relativamente prolongado, o que produz o desaparecimento da banda F.

Bandas de absorção muito fracas, designadas por L₁, L₂ e L₃ são indicadas na figura 1 na região entre 3,0 e 5,0 eV. Estas bandas estão também direta-

mente associados com a banda F, visto como sua absorção depende da intensidade da absorção da banda F e é independente do processo de produção dessa banda.

As bandas L não são ainda muito bem compreendidas, mas acredita-se que elas são motivadas por estados de excitação ainda mais altos do centro F, possivelmente associados a bandas mais elevadas do próprio cristal.

Existe ainda uma outra banda de absorção, a banda β , estreitamente ligada aos centros F. Esta banda pode ser vista na figura 1 próximo de 6,5 eV. Esta banda também aumenta em proporção com o aumento de absorção da banda F. Ela é creditada à excitons produzidos pela absorção de um foton na vizinhança imediata de um centro F.

CAPÍTULO II.

TEORIA

II.1. - O EFEITO STARK EM CENTRO F.

Devido à sua simplicidade, o centro F tornou-se um sistema modelo para muitos estudos teóricos e experimentais, os quais, além de terem permitido obter um detalhado conhecimento sobre esse próprio centro de cor, têm contribuído consideravelmente para uma melhor compreensão de outras imperfeições eletrônicas de sólidos em geral.

Não obstante a sua simplicidade, o centro F apresenta certas dificuldades ou limitações tanto para seu estudo teórico como experimental. Por exemplo, o seu comportamento completamente isotrópico em todas as propriedades óticas não permite o estudo dos efeitos específicos dos íons vizinhos. Entretanto, pela aplicação de uma perturbação numa direção determinada, poderemos reduzir a simetria cúbica do centro e obter conhecimentos que não seriam possíveis pela investigação do sistema não perturbado.

Uma maneira de obter um centro F perturbado desse modo consiste, por exemplo, na aplicação de campos elétricos externos, os quais, limitados por parâmetros experimentais, como por exemplo a tensão de ruptura, resultam em fracas perturbações.

O estudo experimental dos efeitos dessas perturbações externas pode ser correlacionado com as características do sistema, através dos estudos teóricos realizados sobre o assunto por Henry Schnatterly e Slichter (2), cujas linhas gerais e resultados principais apresentaremos adiante (tópicos II.3 e II.4).

O efeito Stark ou efeito eletro-ótico do centro F em KCl foi observado pela primeira vez em novembro de 1966 por Chiarotti, Grassano e Rosei (3). O efeito foi observado na absorção, sob temperatura do nitrogênio líquido, pela aplicação ao cristal de um campo elétrico ac de frequência ν e detectando a modulação, sob frequência 2ν de um feixe de luz monocromática atravessando o cristal perpendicularmente ao campo. As medidas foram feitas com luz não polarizada visto como havia sido verificado que nenhum efeito é detectado com luz polarizada perpendicularmente ao campo elétrico externo.

A avaliação do efeito Stark é feita através da determinação da variação do coeficiente de absorção da luz para cada comprimento de onda.

Sendo I_0 a intensidade da luz incidente e I a intensidade da luz emergente da amostra, de acordo com a lei de Bourguer, temos

$$I = I_0 e^{-Kx} \quad ; \quad (II - 1)$$

K é o coeficiente de absorção e x a espessura da amostra atravessada pela luz.

Aplicando-se um campo elétrico de intensidade f ao cristal o coeficiente de absorção passará a ser $K + \Delta K$ e a intensidade do feixe emergente será

$$I_f = I_0 e^{-(K+\Delta K)x} \quad (II - 2)$$

onde $(\Delta K = K_f - K)$

De (II-1) e (II-2) temos:

$$\frac{I}{I_f} = \frac{e^{-Kx}}{e^{-(K + \Delta K)x}} = e^{-Kx + (K + \Delta K)x} = e^{x\Delta K}$$

$$\therefore \ln \frac{I}{I_f} = x\Delta K \quad (II - 3)$$

$$\text{Considerando que } \frac{\ln a}{a-1} = 1 - \frac{a-1}{2} + \frac{(a-1)^2}{3} - \dots$$

e sendo $\frac{I}{I_f} = a$, como I é muito aproximadamente igual a I_f , de acordo com a experiência, ou seja, como o valor de a é praticamente 1 resulta que $\frac{\ln a}{a-1} = 1$

$$\therefore \ln a = a - 1 \quad \therefore \ln \frac{I}{I_f} = \frac{I}{I_f} - 1 = \frac{I - I_f}{I_f} \text{ ou seja, sendo } \Delta I = I_f - I \text{ te}$$

mos

$$\ln \frac{I}{I_f} = - \frac{\Delta I}{I} \quad (II - 4)$$

$$\text{De (II - 3) e (II - 4) resulta que } \frac{\Delta I}{I} = -x\Delta K$$

$$\therefore \Delta K = - \frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I} \quad (II - 5)$$

Por outro lado, considerando que $K = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}$ $\therefore K = \frac{2,3}{x} \log \frac{I_0}{I}$ e levando em conta a definição de densidade ótica (O. D.) :- O.D. = $\log \frac{I_0}{I}$ teremos $K = \frac{2,3}{x}$ O. D. e, considerando (II - 5), temos

$$\frac{\Delta K}{K} = - \frac{\Delta I}{I} \frac{1}{2,3 (O. D.)} \quad (II - 6)$$

Por outro lado, consideremos um sistema ao qual se aplica um campo elétrico f , então o mesmo exibirá para cada comprimento de onda da luz um coeficiente de absorção $K(f)$ que depende do campo aplicado. Desenvolvendo em série o valor de $K(f)$ em torno de certo $K(f_0)$ teremos

$$K(f) = K(f_0) + K'(f_0)f + \frac{1}{2} K''(f_0)f^2 + \frac{1}{6} K'''(f_0)f^3 + \dots$$

Sendo $f = \bar{f} \sin \omega t$ onde $\bar{f}$ é a amplitude do campo aplicado ac, obtaremos então, omitindo os termos de ordem mais elevada:

$$K(f) = K(f_0) + K'(f_0) \bar{f} \sin \omega t + \frac{1}{2} K''(f_0) \bar{f}^2 \sin^2 \omega t \quad .\cdot$$

$$K(f) = K(f_0) + K'(f_0) \bar{f} \sin \omega t + \frac{1}{4} K''(f_0) \bar{f}^2 (1 - \cos 2\omega t)$$

No caso do centro F que apresenta total inversão de simetria esperamos obter $K(f) = K(-f)$ e, conseqüentemente $K'(0) = 0$. Considerando o caso que $K(f_0) = K(0)$ teremos

$$K(f) = K(0) + \frac{1}{4} K''(0) \bar{f}^2 (1 - \cos 2\omega t) \text{ ou seja}$$

$$\Delta K = K(f) - K(0) = \frac{1}{4} K''(0) \bar{f}^2 (1 - \cos 2\omega t)$$

Vemos assim que as variações de absorção induzidas pelo campo elétrico medirão um efeito com frequência dupla (2ω) da frequência do campo.

II.2. - TEORIA DO EFEITO STARK.

Como o centro F possui inversão de simetria, os seus estados quânticos não possuem momento de dipolo. Entretanto, por ação do campo aplicado, é induzido o aparecimento de um momento de dipolo do centro F e é este fato que possibilita a existência de um efeito Stark de 2.^a ordem do centro F.

A indução de um momento de dipolo $\vec{\Delta d}$, por ação do campo elétrico aplicado, acarreta modificações nos valores da energia de transição entre os estados excitados e o estado fundamental. Essas modificações nos valores da energia de transição podem ser expressas por $\Delta E = \vec{\Delta d} \cdot \vec{E}$ onde $\vec{E}$ é o campo elétrico local decorrente do campo externo aplicado $\vec{F}$.

Considerando a banda de absorção $K_f(E)$, sob a ação do campo elétrico, onde E é a energia fotônica, banda essa que é devida a N_x centros no estado $|x\rangle$ e $N_{\bar{x}}$ centros no estado $|\bar{x}\rangle$ (os estados $|x\rangle$ e $|\bar{x}\rangle$ são aqueles em que os momentos de dipolo induzidos apresentam orientações opostas), podemos considerar que $K_f(E)$ é o resultado da superposição de duas sub-bandas:

$$K_f(E) = n_x K(E_1) + n_{\bar{x}} K(E_2) \text{ onde}$$

$$n_x = \frac{N_x}{N_x + N_x^-} \quad \text{e} \quad n_x^- = \frac{N_x^-}{N_x + N_x^-} \quad (n_x + n_x^- = 1)$$

Cada uma destas sub-bandas correspondem a estados excitados em que as energias fotônicas sofrem variações de sinais contrários, por ação do campo aplicado, isto é, $E_1 = E + \Delta E$ e $E_2 = E - \Delta E$.

Assim temos :

$$K_f(E) = n_x K(E + \Delta E) + n_x^- K(E - \Delta E) \quad (II-7)$$

Na ausência do campo aplicado temos :

$$K(E) = n_x K(E) + n_x^- K(E) \quad (II-8)$$

Considerando o pequeno tamanho de ΔE em relação a largura da banda, podemos exprimir a igualdade (II-7) numa série de potências de E , fazendo isto e subtraindo (II-8) de (II-7), após desprezar os termos de maior ordem, obtemos então, para $\Delta K(E)$, variação do coeficiente de absorção pela ação do campo aplicado

$$\Delta K(E) = K_f(E) - K(E) = (n_x - n_x^-) K'(E) \Delta E + \frac{1}{2} (n_x + n_x^-) K''(E) (\Delta E)^2$$

Como, estatisticamente, não existe motivo para que o número de centros $|x\rangle$ seja maior que o de centros $|\bar{x}\rangle$ resulta que teremos $n_x = n_x^-$, nestas condições para o caso do centro F o efeito de primeira ordem, ou seja o efeito Stark linear, é cancelado, observamos apenas a existência do efeito de 2.^a ordem, para luz polarizada paralelamente a direção do campo aplicado.

Como $n_x + n_x^- = 1$, a variação de absorção no efeito de 2.^a ordem é expressa pela igualdade

$$\Delta K(E) = \frac{1}{2} K''(E) (\Delta E)^2 \quad (II-9)$$

De acordo com esta última igualdade vemos que o efeito de 2.^a ordem tem uma curva espectral do tipo da curva correspondente à da 2.^a derivada da banda de absorção.

Desde que se calcule $K''(E)$ a última igualdade oferece um meio de deter-

minação direta de (ΔE) .

Afim de determinar ΔE com a igualdade acima, vamos levar em conta o formato específico da curva de absorção do centro F que, muito aproximadamente, podemos considerar como sendo representada pela função gaussiana

$$K = K_0 e^{-a(E - E_0)^2}$$

onde K_0 e E_0 são os valores do coeficiente de absorção e da energia fotônica, que correspondem ao pico da banda de absorção. A constante a está relacionada com a meia largura da banda, W , por

$$a = \frac{4 \ln 2}{W^2}$$

Desprezamos aqui o fato de que para uma representação analítica mais perfeita o parâmetro a para o ramo de alta energia e o de baixa energia da curva, difere, porcentualmente, de algumas unidades.

A máxima variação $\Delta K(E)$, no efeito de segunda ordem, ocorre no centro da banda (para $E = E_0$) e nestas condições, pelas igualdades anteriores temos

$$\left[K''(E) \right]_{E=E_0} = -\frac{8 \ln 2}{W^2} K_0$$

Colocando este resultado no segundo termo de (II-9), para o pico da absorção temos

$$\frac{\Delta K}{K} = -\frac{4 \ln 2}{W^2} (\Delta E)^2 \quad (\text{II-10})$$

igualdade esta que permite calcular ΔE à partir dos resultados experimentais.

Como $\Delta E = \vec{\Delta d} \cdot \vec{\epsilon}$ e considerando que o centro F é constituído por um elétron capturado por uma vacancia negativa, então, se Z é um comprimento conveniente na direção do campo aplicado, a projeção de $\vec{\Delta d}$ na direção de $\vec{\epsilon}$ pode ser expressa por (eZ) onde e é a carga do elétron. Assim $\Delta E = eZ\epsilon$. Substituindo este valor em (II-10) teremos $\frac{\Delta K}{K} = -\frac{4 \ln 2}{W^2} (eZ\epsilon)^2$. Considerando W ex

presso em eletrôn-volts teremos $e = -1$ e assim poderemos escrever:

$$\frac{\Delta K}{K} = -4 \ln 2 \left[\frac{\epsilon}{W} \right]^2 Z^2, \text{ ou seja}$$

$$Z^2 = 0,36 \frac{\Delta K}{K} \left[\frac{W}{\epsilon} \right]^2 \quad (\text{II -11})$$

II.3. - O MÉTODO DOS MOMENTOS.

O cálculo teórico do tipo com que deve se apresentar a forma da linha de absorção de um centro de cor e o efeito de uma perturbação externa sobre a forma dessa linha é uma tarefa extremamente difícil. Entretanto, o efeito de perturbações sobre as formas das linhas de ressonância magnética foram estudados por Van Vleck (9). Ele mostrou que apesar de ser muitas vezes quase impossível o cálculo exato da forma da linha, os momentos da linha poderiam ser rigorosamente determinados e comparados com os resultados experimentais. Esse tipo de cálculos ficou conhecido com o nome de "Método dos Momentos".

A aplicação do método dos momentos à forma da linha de absorção foi feita por Lax (10). Mais tarde, Henry Schnatterly e Slichter (2) desenvolveram um método mais simples e direto para o cálculo dos momentos, cujas linhas gerais são apresentadas abaixo. Se bem que o cálculo de um ou vários momentos não permite prever a forma da linha, a variação dos momentos por efeito de perturbações aplicadas podem ser preditos e comparados com a experiência, podendo daí serem deduzidos valores de parâmetros da estrutura.

Sendo E a energia do foton, define-se uma função $f(E)$, chamada "função de forma" da linha de absorção, função esta mais fácil de tratar teoricamente que a função $K(E)$ (coeficiente de absorção), por definição.

As funções $f(E)$ e $K(E)$, estão relacionadas pela igualdade $K(E) = C f(E)$, sendo C uma constante.

Após a aplicação de uma perturbação a função de forma $f(E)$ modifica-se

para $g(E)$.

São definidos os seguintes momentos:-

a) O momento de ordem zero, que denota "área", dado por:

$$A = \int f(E) dE \quad (II - 12)$$

A integração se estende ao intervalo de energia correspondente à uma banda determinada.

b) O momento de ordem 1, que denota "centro de gravidade", é definida como:

$$\langle E \rangle = \bar{E} = A^{-1} \int E f(E) dE \quad (II - 13)$$

c) Todos os momentos de ordem superior à 1 são definidos pela expressão geral ($n \geq 2$) :-

$$\langle E^n \rangle = A^{-1} \int (E - \bar{E})^n f(E) dE \quad (II - 14)$$

O segundo momento $\langle E^2 \rangle$ apresenta um interesse especial por ser ele uma medida do "espreiamento" ou "alargamento" da banda.

Um dos importantes resultados a que chegaram Henry e os outros, é que o momento de ordem zero ("área") permanece inalterado pela aplicação de uma perturbação, ou seja

$$A = \int f(E) dE = \int g(E) dE$$

A variação do momento de 1.^a ordem é dada por

$$\langle \Delta E \rangle = \int E [g(E) - f(E)] dE$$

As variações dos momentos de ordem superior à primeira são dadas por

$$\langle \Delta E^n \rangle = \int (E - \bar{E})^n [g(E) - f(E)] dE$$

Para o caso do efeito Stark, a perturbação, H_p , usada nos cálculos é

$$H_p = -eZ\epsilon$$

onde e é a carga do elétron, (eZ) é o momento de dipolo induzido por ação do campo aplicado e ϵ é o campo elétrico local consequente ao campo elétrico externo aplicado na direção Z.

II.4. - PREVISÕES TEÓRICAS PELO "MÉTODO DOS MOMENTOS".

O " Método dos momentos", idealizado para a análise do efeito de perturbações no comportamento de um sistema foi então aplicado afim de realizar uma previsão teórica sobre o efeito produzido pela perturbação de um campo elétrico externo na linha de absorção do centro F. Para fazer suas previsões, Henry Schnatterly e Slichter supuseram que a ação do campo elétrico tem por efeito misturar os estados 2s e 2p, aproximadamente degenerados, dando origem à um efeito Stark de 2.^a ordem.

A absorção ótica da banda F dos halogenetos alcalinos, de acordo com os modelos quânticos imaginados para estudo do centro F, provém de uma transição eletrônica do estado fundamental 1s para o estado excitado 2p. Como na física atômica, a transição 1s → 2s não é permitida.

Henry Schnatterly e Slichter calcularam as variações teóricas nos momentos de ordem zero, ordem 1 e ordem 2 da banda F, que ocorrem devido à perturbação representada pela ação de um campo elétrico.

Como foi indicado anteriormente, o momento de ordem zero não muda. Verificaram igualmente que o momento de ordem 1 também não deve se alterar, indicando isto que a posição do centro de gravidade da curva de absorção não deve ser modificada por efeito da perturbação.

Para luz polarizada paralelamente a direção do campo elétrico aplicado (direção Z) a variação no momento de 2.^a ordem deve ser

$$\langle \Delta E_z^2 \rangle = (e \epsilon)^2 |\langle 2p_z | Z | 2s \rangle|^2 \quad (\text{II -15})$$

onde e é a carga do eletron, ϵ é o campo elétrico local, $|2p_z\rangle$ é o estado 2p_z e $|2s\rangle$ é o estado 2s.

As componentes em x e em y da variação do momento da segunda ordem $\langle \Delta E_x^2 \rangle$ e $\langle \Delta E_y^2 \rangle$ se anulam, indicando que não existe efeito Stark para luz polarizada perpendicularmente à direção do campo elétrico aplicado

$$\langle \Delta E_x^2 \rangle = \langle \Delta E_y^2 \rangle = 0$$

De acordo com as previsões teóricas feitas, duas hipóteses poderiam ocorrer:-

1.^a) A separação Δ entre os níveis dos estados 2s e 2p é menor que a meia largura W da banda F, caso em que os estados 2s e 2p seriam aproximadamente degenerados (óticamente não resolvidos).

2.^a) A separação Δ é maior que a meia largura W da linha da banda F e então os estados 2s e 2p estarão resolvidos.

No primeiro caso a variação relativa do coeficiente de absorção é expressa, teoricamente, por

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\langle \Delta E_z^2 \rangle}{2 \langle E^2 \rangle} \quad (II - 16)$$

No segundo caso temos

$$\frac{\Delta K}{K} = - \frac{\langle \Delta E_z^2 \rangle}{(E_{2p} - E_{2s})^2} \quad (II - 17)$$

O valor Δ determina não só a magnitude do efeito mas também a forma da curva de variação $[g(E) - f(E)]$

A representação esquemática dos orbitais não perturbados correspondente aos estados 2s e 2p é perfeitamente simétrica como se indica na figura 2.

Os níveis de energia correspondentes estão indicados esquematicamente na figura 4-a.

O especial significado do efeito Stark consiste em que a ação do campo produz a mistura dos estados 2s e 2p, isto é, a função de onda referente a cada um destes estados que eram ψ_1 e ψ_2 , passam a ser Ψ_1 e Ψ_2 , representadas, cada uma, por uma mistura das funções de onda primitivas ψ_1 , ψ_2 , isto é teremos

$$\Psi_1 = a \psi_1 + b \psi_2 \quad \text{e} \quad \Psi_2 = a \psi_2 + b \psi_1$$

Nestas condições o eletrón tem probabilidade de estar nos dois estados ,

2s e 2p, ao mesmo tempo e, disso resulta uma modificação das probabilidades de transição radiativa dos estados, bem como das respectivas energias.

Em consequência da mistura dos estados 2s e $2p_z$ torna-se permitido que a luz polarizada paralelamente a f possa excitar a transição proibida $1s \rightarrow 2s$, à expensas da transição $1s \rightarrow 2p$.

Estas considerações permitem compreender qual influencia do valor de Δ , separação entre os níveis dos estados 2s e 2p, na forma em que deve se fazer sentir o efeito Stark. Esta influencia fica clara se levarmos em conta que, como mostra o "método dos momentos", os momentos de ordem zero ("área") e de ordem 1 ("centro de gravidade") não são alterados por efeito da perturbação.

Nestas condições, se $\Delta > W$ (half width), as duas bandas estão bem resolvidas e prevê-se, em consequência do surgimento da banda $1s \rightarrow 2s$ um decrescimento da banda $1s \rightarrow 2p$. Como o momento de ordem zero não é alterado, então, o campo elétrico causa um aumento de área da banda $1s \rightarrow 2s$ e um decréscimo igual para a área $1s \rightarrow 2p$. Além disso as duas bandas se deslocam em sentidos opostos para assegurar que o momento de primeira ordem não seja alterado. Em virtude da grande separação Δ entre as duas bandas, o aumento da banda $1s \rightarrow 2s$ às expensas da banda $1s \rightarrow 2p$, provoca modificações pronunciadas na curva de absorção.

Se Δ é menor que W , ou seja, os estados 2s e 2p são aproximadamente degenerados, o aumento da banda $1s \rightarrow 2p$ às expensas da banda $1s \rightarrow 2p$, não provocará modificações muito pronunciadas na curva de absorção, e o efeito se resumirá praticamente num alargamento da banda $1s \rightarrow 2p$ ao mesmo tempo que há uma pequena diminuição na altura do pico afim de ser mantida a área da banda.

Além disso o método dos momentos permite prever a existência de uma mistura entre estados p de ordem superior com o estado 2s. Como os estados p de ordem superior são responsáveis pela banda K, que, em geral se apresenta bem resolvida em relação à banda F, decorre daí, que deve existir certa compensação

entre as áreas das bandas K e F: a área da banda K deve decrescer e a da banda F deve crescer por um valor correspondente.

Em resumo, o efeito Stark sobre o centro F deve ter as seguintes propriedades, previstas de acordo com o método dos momentos:

- a) Para um dado comprimento de onda, existe uma dependência quadrática entre $\frac{\Delta K}{K}$ e o campo elétrico aplicado.
- b) O efeito ocorre somente para a luz plano polarizada paralelamente à direção do campo elétrico aplicado.
- c) O efeito se manifesta por um alargamento da banda F, com um decréscimo de absorção no pico da banda.
- d) Existe uma pequena compensação entre as áreas das bandas K e F.

Além das previsões teóricas acima, proporcionadas pelo "método dos momentos", segundo G. Chiarotti (3), usando as aproximações teóricas geralmente aceitas para o centro F, com as quais são obtidas para o mesmo funções de onda do tipo das do átomo de hidrogênio, então, com auxílio dessas funções de onda relativas aos estados 2s e 2p, pode ser avaliado o elemento de matriz $\langle 2p_z | Z | 2s \rangle$. De acordo com Chiarotti (3), obtém-se para esse elemento de matriz, no caso do KCl, o valor $3a_0$, onde a_0 é o "primeiro raio de Bohr" ($a_0 = 0,529 \times 10^{-8}$ cm).

II.5. - RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR CHIAROTTI E OUTROS PARA O CENTRO F EM KCl.

Em 1968, Chiarotti e outros, (3), mediram o efeito Stark sobre centro F em KCl e verificaram que as previsões do método dos momentos apresentavam uma concordância excelente com os resultados experimentais obtidos.

A figura 5.a mostra o resultado obtido por Chiarotti para a variação do coeficiente de absorção $\Delta K = -\frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I}$, para um cristal de KCl aditivamente colorido, em função da energia dos ftons. As medidas foram feitas com luz não

polarizada, tendo sido verificado que nenhum efeito era obtido com luz polarizada perpendicularmente à direção do campo aplicado. A figura 5.b mostra os resultados obtidos para a dependência $\frac{\Delta K}{K}$, no máximo da banda F, com o valor do quadrado do campo aplicado.

Para os picos das bandas F e K, segundo (3), foram obtidos os seguintes resultados: $\frac{\Delta K_F}{K_F} = -2,8 \times 10^{-5}$ e $\frac{\Delta K_K}{K_K} = -10,9 \times 10^{-5}$.

De acordo com os resultados obtidos por Chiarotti, pode-se concluir que, para luz polarizada paralelamente à direção do campo externo aplicado, há um pequeno aumento do momento de 2.^a ordem da banda F, com quase nenhuma variação da área ou momento de 1.^a ordem, e também, que a curva de ΔK tem um formato do tipo da curva representativa da derivada segunda da função $K(E)$, denotando estes resultados que os estados 2s e 2p são aproximadamente degenerados, isto é, estamos no caso em que $\Delta < W$. Nestas condições a expressão de $\frac{\Delta K}{K}$ para o pico da banda F deve ser dada por (II - 16) e não por (II - 17), isto é, deveremos ter
$$\frac{\Delta K}{K} = - \frac{\langle \Delta E_z^2 \rangle}{2 \langle E^2 \rangle}.$$

De acordo com Chiarotti, a avaliação do elemento de matriz a partir dos resultados experimentais por ele obtidos permite chegar ao valor aproximado igual a $4a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr.

Deve ser destacado que na avaliação do elemento de matriz pelo uso da fórmula (II - 11) ou (II - 21) o resultado experimental obtido para $\frac{\Delta K}{K}$ deve ser multiplicado por 2 afim de ser levado em conta o fato de que, nas medidas efetuadas foi usada luz não polarizada, o que duplica o valor correto de I. Nestas condições os valores de $\frac{\Delta K}{K}$ a serem utilizados nos cálculos deverão ser:

$$\frac{\Delta K_F}{K_F} = - 5,6 \times 10^{-5} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta K_K}{K_K} = - 2,18 \times 10^{-4}$$

II.6. - FORMA DE COMPARAÇÃO ENTRE AS PREVISÕES TEÓRICAS E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Afim de testar os modelos de que se serve a teoria, comparamos as previsões teóricas com os resultados experimentais.

No nosso caso, para esse fim, podemos comparar o valor teórico obtido para o elemento de matriz $\langle 2p_z | Z | 2s \rangle$ com o valor experimental do mesmo obtido por meio do uso do "método dos momentos".

Afim de calcular esse elemento de matriz a partir dos resultados experimentais procedemos do seguinte modo:

Consideramos que a curva de absorção do centro F é, aproximadamente, uma gaussiana de equação

$$K(E) = K(\bar{E}) e^{-\left[\frac{2\sqrt{\ln 2} (E-\bar{E})}{W} \right]^2}$$

onde W é a meia largura da banda (half width) e $K(\bar{E})$ é o valor máximo do coeficiente de absorção.

Os momentos serão dados por:

$$\text{Momento de ordem zero: } A = \frac{\sqrt{\pi} K(\bar{E}) W}{2 \sqrt{\ln 2}} \quad (\text{II -18})$$

$$\text{Momento de primeira ordem: } \langle E \rangle = \bar{E} \quad (\text{II -19})$$

$$\text{Momento de segunda ordem: } \langle E^2 \rangle = \frac{W^2}{8 \ln 2} = 0,18 W^2 \quad (\text{II -20})$$

Considerando que a expressão de $\frac{\Delta K}{K}$ deve ser dada pela equação (II-16), isto é, que $\frac{\Delta K}{K} = - \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{2 \langle E^2 \rangle}$. Substituindo, na última igualdade, o valor de $\langle E^2 \rangle$ pela sua expressão dada em (II -20) e o valor de $\langle E^2 \rangle$ pela sua expressão dada em (II -15) teremos

$$\frac{\Delta K}{K} = - \frac{(eE)^2 |\langle 2p_z | Z | 2s \rangle|^2}{0,36 W^2}$$

Considerando W expresso em eletrôn-volts, o valor da carga do eletrôn

deve ser tomado como $\epsilon = -1$, deste modo a última igualdade poderá ser escrita :

$$| \langle 2p_z | Z | 2s \rangle |^2 = - 0,36 \frac{\Delta K}{K} \left[\frac{W}{\epsilon} \right]^2 \quad (\text{II -21})$$

expressão esta idêntica ao valor Z^2 obtido anteriormente em (II -11).

Como W é conhecido experimentalmente, podemos obter o valor do elemento de matriz desde que possamos avaliar o campo eletrônico local ϵ . O valor de ϵ é desconhecido, mas, uma alternativa seria exprimir ϵ pelo valor de " campo de Lorentz" dado por $\epsilon_L = \frac{k_s + 2}{3} f$, onde k_s é a constante dielétrica estática do cristal e f é o valor do campo externo aplicado ("peak"), entretanto isso exigiria desprezar a interação entre a carga do centro F e as dos seus vizinhos. De qualquer modo, é sempre razoável supor que o campo local seja sempre que o campo elétrico aplicado, embora não tão grande como o " campo de Lorentz;" ϵ_L .

C A P Í T U L O   I I I .
P A R T E   E X P E R I M E N T A L

III.1. - CONSIDERAÇÕES BÁSICAS SOBRE A TÉCNICA EXPERIMENTAL.

Como vimos no tópico II.1., a variação ΔK do coeficiente de absorção é expressa por $\Delta K = -\frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I}$. Assim, as variações ΔK , produzidas por ação do campo elétrico podem ser determinadas pela medida das correspondentes variações ΔI da intensidade I da luz transmitida, como função da energia do fóton E .

É sabido que as variações $\frac{\Delta K}{K}$ produzidas pela ação dos campos elétricos, são, no caso, da ordem de 10^{-5} para campos de cerca de 50 kV/cm (peak). Isto implica em que devemos determinar uma pequenínssima variação do topo de um forte sinal de causado pela luz transmitida.

Considerando a detecção por uma fotomultiplicadora, sabemos que o sinal eletro-ótico ΔI , para um dado campo elétrico aplicado, aumenta em proporção direta com a intensidade da luz transmitida I , ao passo que o principal ruído, produzido na fotomultiplicadora ("shot noise") é proporcional à raiz quadrada de I ,

assim uma intensidade de luz tão alta quanto possível seria favorável para obter uma melhor relação sinal/ruído. Mesmo assim, devido ao pequeníssimo valor da fração $\frac{\Delta K}{K}$, a medida do efeito Stark exige, para sua determinação, que se tire partido da periodicidade e exata diferença de fase entre o sinal causado por ΔI no detector e o campo aplicado, em comparação com o ruído, totalmente ao acaso. Isto exige o uso de um amplificador altamente sensível à frequência e fase do sinal que se quer determinar. Tal tipo de amplificador é conhecido como "lock-in".

Inicialmente utilizamos o "lock-in" modelo PAR-122 e, posteriormente, um modelo bem mais aperfeiçoado, o PAR-128.

III.2. - VALORES ÓTIMOS PARA AS DIMENSÕES DA AMOSTRA E CONCENTRAÇÃO DE CENTROS DE COR.

Sendo $\Delta K = -\frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I}$ e $I = I_0 e^{-Kx}$ $\therefore \Delta I = -x \Delta K I_0 e^{-Kx}$ afim de procurar o melhor comprimento do caminho ótico x através da amostra afim de que um

máximo no valor do sinal ΔI devemos ter $\frac{d \Delta I}{dx} = 0$ ou seja:

$$-(\Delta K) I_0 e^{-Kx} + x K (\Delta K) I_0 e^{-Kx} = 0$$

Então temos $xK = 1$ como condição ótima para obtermos o valor máximo do sinal.

Por outro lado, como $xK = 2,3$ O. D. resulta que, com a extensão do caminho ótico utilizado, a concentração de centros de cor deve ser aquela que acarreta uma densidade ótica O. D. = $\frac{1}{2,3}$ ou seja 0,44, qualquer que seja a extensão do caminho ótico utilizado. Assim, para caminhos óticos de maior extensão a concentração dos centros de cor deve ser proporcionalmente menor e vice-versa.

III.3. - APARELHAGEM PARA EFEITO STARK.

A aparelhagem utilizada é semelhante à que se usa em muitos sistemas ele
tro- óticos de medida .

A figura 6 mostra um diagrama em bloco da aparelhagem utilizada.

Não se utilizou luz polarizada. A fonte de luz do monocromador Bausch-Lomp foi alimentada por uma bateria de 6V afim de eliminar a modulação da luz pela tensão de 60 ciclos. As aberturas de entrada e saída do monocromador foram escolhidas de modo que o mesmo apresentasse a melhor resolução possível (3mμ) . Uma lente focalisava a luz sobre a amostra no criostato, enquanto o cristal estava à temperatura do nitrogênio líquido (78° K).

A luz que atravessava o cristal era focalizada, com auxílio de outra len
te, sobre a roda dentada do "chopper" e sobre a face sensível da fotomultiplica-
dora. O "chopper" tinha a função de modular o feixe luminoso quando se preten-
dia determinar I. Para isso ele era munido de uma lanterna alimentada à bateria
cuja luz incidia sobre uma LDR (light dependent resistor) que fornecia o sinal
de referencia ao "lock-in", proveniente da modulação do "chopper".

A luz que atravessava o cristal era detectada por uma fotomultiplicadora
EMI 9558-QA.

A parte ac do sinal fornecido pela fotomultiplicadora era levada ao lock-
in ao mesmo tempo que a corrente da foto podia ser monitorada com auxílio de um
medidor Philips "DC multifunction voltmeter DM 2436" com sensibilidade desde
10 pA.

A modulação da variação de absorção do cristal, devida ao efeito Stark, a
fim de que essa variação de absorção pudesse ser medida com a técnica do "lock-
in", era realizada à custa da aplicação de um campo elétrico externo ac sobre o
cristal, transversalmente à direção de propagação do feixe luminoso. Esse campo
externo era produzido pela fonte de alta tensão, que era um amplificador de tensão
alimentado por um oscilador que trabalhava em 100 Hz ou 340 Hz. Tanto o oscila-

dor como a fonte de alta tensão produziam uma tensão ac senoidal. A tensão da fonte era medida e monitorada com auxílio de um osciloscópio "Tectronix" munido de ponta redutora de tensão na proporção de 1000 para 1.

O oscilador também fornecia o sinal de referência ao "lock-in", necessário à medida da variação ΔI da intensidade da luz emergente do cristal, variação esta detectada pela fotomultiplicadora.

Evidentemente, quando se media ΔI o "chopper" não estava em operação, mas a sua roda dentada estava colocada de tal modo que a luz passava entre dois de seus dentes. A densidade ótica das amostras (O. D.) era medida à temperatura ambiente com auxílio de um espectrofotômetro Cary 17. O "lock-in" utilizado foi o PAR - 128, que permitia uma sincronização automática entre a referência e o sinal, dispunha de recursos, para redução de ruído, baseados em limitação da faixa de frequência em que era permitida detecção e adequada organização da ligação à terra. A sensibilidade do "lock-in" ia até centésimo de microvolt e dispunha de saída especial que era ligada à um registrador (y,t).

III.4. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

As amostras de KCl e KBr puros foram crescidas no vácuo pelo processo de Kyropoulos.

As amostras de KBr foram coloridas pelo processo de coloração aditiva de modo a apresentarem no final uma concentração de centros F próxima do valor ideal requerido.

As amostras de KCl foram coloridas por meio da irradiação com raios X na temperatura ambiente. A irradiação era feita através de uma placa de proteção de alumínio, com cerca de 2mm de espessura afim de que ficasse eliminada a ação da parte de baixa energia da irradiação pois, apesar desta ser mais eficiente em colorir o cristal, como ela é facilmente absorvida produz uma coloração não

uniforme através da espessura da amostra. Afim de controlar este resultado e também para determinar as condições de irradiação convineientes para produzir o grau de coloração ideal requerido, várias amostras eram irradiadas em condições gradativamente diferentes e após serem clivadas, subdividindo-as aproximadamente pelo meio, era medido o coeficiente de absorção das duas partes com o espectrofotômetro Cary 17 e também era medida a espessura de cada uma das partes. Por esse modo foi possível determinar as condições que produziam coloração uniforme e no grau desejado.

Como é mostrado na figura 6, os cristais de KCl foram coloridos de modo que a absorção de luz se desse numa faixa de apenas cerca de 2,5 mm de largura. Isto foi obtido com o uso de uma blindagem de chumbo que apresentava uma "janela" com a largura indicada, de modo que apenas a parte do cristal de frente para a janela era irradiada com os raios X e assim colorida.

Depois de coloridos os cristais eram manipulados apenas no escuro ou com fraca iluminação de luz vermelha.

A espessura mínima das amostras (dimensão entre os eletrodos) era de 1mm, valor este que representava um compromisso entre o "mais fino", conveniente por acarretar um campo elétrico mais intenso, e o "mais grosso", conveniente para minimizar as possibilidades de reflexão interna da luz nas faces da amostra antes de emergir da mesma.

III.5. - IMPLICAÇÕES DA TÉCNICA UTILISADA NOS VALORES DAS MEDIDAS.

De conformidade com o que já foi exposto, afim de medir a variação ΔK do coeficiente de absorção produzida pela ação do campo elétrico, temos que determinar somente a relação $-\frac{\Delta I}{I}$ entre a variação de intensidade ΔI da luz transmitida e a intensidade I da mesma.

Podemos considerar que essa relação é a mesma que entre os sinais elétri

cos gerados na fotomultiplicadora por ΔI e I .

Para medir estes sinais, com a técnica do "lock-in", eles precisam ser modulados e, como vimos o sinal ΔI é modulado pelo uso de um campo elétrico ac, sinusoidal, em lugar de campo constante, ao passo que, para a medida de I a modulação do feixe é feita com auxílio do "chopper", o que produz uma onda quadrada simétrica.

Devemos ter em mente porém, que para um determinado sinal lançado no "lock-in", somente a componente de Fourier para a qual o "lock-in" está sintonizado torna-se ampliada. Isto exige fatores de correção diferentes para as diferentes formas de sinais periódicos afim de que se possam determinar valores corretos de pico correspondentes às leituras de valores fornecidas pelo "lock-in".

a) Para I :

O desenvolvimento em série de Fourier da onda simétrica quadrada nos dá

$$y = \frac{2a}{\pi} \left(\sin \omega t + \sin \frac{3\omega t}{3} + \dots \right)$$

Como somente a componente fundamental é ampliada deveremos corrigir a leitura com o fator $\frac{\pi}{2}$ para obter o valor de pico "a" (em nosso caso I).

b) Para ΔI :

Neste caso, se o efeito é de 1.^a ordem, teremos $\Delta I = \bar{f} \sin \omega t$ e nenhuma correção é necessária.

Se o efeito é de 2.^a ordem temos $\Delta I \propto \bar{f}^2 \sin^2 \omega t$.

Desenvolvendo $\sin^2 \omega t$ temos:

$$y = \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\omega t + \cos 4\omega t \dots$$

Assim afim de obter o pico do valor no efeito de 2.^a ordem devemos multiplicar as leituras do "lock-in" por 2.

Em resumo as relações $\frac{\Delta I}{I}$ devem ser corrigidas da seguinte forma:

Para os efeitos de 1.^a ordem:

$$\frac{\Delta I}{I} = \left[\frac{\Delta I}{I} \right]_{\text{lock-in}} \times 0,637$$

Para os efeitos de 2.^a ordem:

$$\frac{\Delta I}{I} = \left[\frac{\Delta I}{I} \right]_{\text{lock-in}} \times 1,27$$

Convém destacar que o fato de que as medidas do "lock-in ~~exprimem~~ os valores médios quadráticos em lugar dos valores de pico da componente de Fourier que é sintonizada pelo aparelho não precisa ser levado em conta, pois, no nosso caso as correções ($\sqrt{2}$) são canceladas na razão $\frac{\Delta I}{I}$. Desde que I, ou me-lhor, o sinal correspondente a I é conservado constante durante todas as medi-das, a correção acima é feita uma única vez. Para manter I constante, isto é, para obter uma leitura constante no medidor do sinal dc da fotomultiplicadora (vide esquema), independentemente das mudanças do feixe luminoso, das característi-cas da fotomultiplicadora ou mesmo da variação da densidade ótica, da amostra, poderemos ajustar seja a intensidade da luz incidente I_0 ou então a tensão de alimentação da fotomultiplicadora, que produz efeito equivalente. Durante os nos-sos trabalhos optamos por esta última forma de procedimento, sem dúvida mais cômoda.

Pelo fato do "lock-in" ser também sensível à diferença de fase entre os sinais recebidos, isto é, o que se pretende detectar e o sinal de referência, então, o sinal de saída do "lock-in" é proporcional ao cosseno do ângulo δ , que exprime essa diferença de fase.

Desta forma, num determinado arranjo experimental, o "lock-in" permite que seja feito um ajuste da fase dos sinais recebidos de forma a correlacionar a polaridade do sinal de saída com aquela do sinal ΔI , ao mesmo tempo que permite maximizar a intensidade desse mesmo sinal de saída.

A medida do efeito Stark do centro F em KCl é frequentemente usada para

verificar a calibração de sistemas de medida do tipo que estamos considerando, as sim como para determinar a fase conveniente que dá o sinal algébrico correto do sinal de saída.

Quando se usa luz não polarizada o resultado experimental obtido para $\frac{\Delta K}{K}$ deve ser multiplicado por 2, afim de ser levado em conta o fato de que o uso de luz não polarizada duplica o valor correto de I.

III.6. - O CRIOSTATO, MONTAGEM DA AMOSTRA E DETALHES DE OPERAÇÃO.

O criostato, construído nas oficinas do Departamento de Física, possui acesso com isolamento adequada que permitia levar um dos polos da tensão exterior para ser aplicada num dos eletrodos em contato com a amostra. O outro polo da tensão aplicada era a própria carcassa do criostato, à qual estava solidário o outro eletrodo.

Além disso o criostato também possui o acesso apropriado para ligação ao termo par cobre-constantan soldado ao eletrodo solidário com a carcassa do criostato.

O portador da amostra, figura 6, era constituído pelos próprios eletrodos, e a amostra se mantinha no lugar por efeito de uma leve pressão produzida por molas acionadas com parafusos de teflon e respectivas porcas, colocados nos eletrodos. As molas eram bastante fracas, afim de evitar maiores pressões sobre a amostra, que seriam capazes de criar diferenças de simetria no centro F suficientes para acarretarem variação de absorção do mesmo por esse efeito.

O uso de finas camadas de indio, aderidas aos eletrodos, são importantes não só para o bom contato térmico da amostra com o dedo frio, mas também para ajudar a resolver o problema de "luz errante" ("stray light") que afeta o funcionamento correto da fotomultiplicadora. As finas camadas de indio evitam a transmissão espúria de luz entre as superfícies laterais do cristal e as super-

fícies dos eletrodos em contato com elas.

Todas as arestas dos eletrodos foram cuidadosamente arredondadas e polidas, afim de evitar sinais errôneos consequentes de pequenas descargas nesses locais.

O problema da "stray light" foi um dos que mais trabalho deram para ser controlado e não afetar a fotomultiplicadora. Afinal, o problema ficou resolvido do seguinte modo:

Dentro da câmara escura na qual se propagava o feixe, construída com armação de madeira e placas de duratex, com as juntas vedadas por fita isolante preta de boa qualidade, providenciou-se a colocação de diafragmas confeccionados com papel cartão, tomando toda a secção transversal da câmara escura : um diafragma munido com pequena abertura, suficiente para a passagem do feixe, foi colocado junto a janela de entrada da luz no criostato. Outro diafragma semelhante foi colocado junto a entrada do feixe na face sensível da fotomultiplicadora.

Um terceiro diafragma, feito com fina folha metálica, munido de pequeno orifício, foi colocado preso ao dedo frio dentro do "copo" que fazia o "shield" térmico da amostra no criostato, figura 8.. Este pequeno diafragma ficava numa posição do caminho ótico interceptando a luz após a mesma ter atravessado a amostra.

No criostato era feito um vácuo melhor que 10^{-5} mm de mercúrio, após o que a amostra era resfriada até a temperatura do nitrogênio líquido (78° K).

Afim de evitar a destruição dos centros F por ação da luz ("bleaching") a amostra somente era iluminada quando na temperatura do nitrogênio líquido.

Afim de evitar possibilidade de descargas internas, o campo era aplicado apenas quando o vácuo correspondia a 10^{-5} mm de mercúrio ou melhor e também a amostra em temperatura do nitrogênio líquido. A aplicação do campo deve ser gra-

dual, afim de minimizar as possibilidades de descargas. Um procedimento que pode ser seguido é o seguinte: durante a aplicação inicial da tensão, a mesma deve crescer em pequenos acréscimos, mantidos num período de 5 minutos antes do acréscimo seguinte, afim de prevenir descargas na superfície do cristal. A fotomultiplicadora, controlada pela medida do seu sinal dc, pode ser usada para monitorar estas descargas, desde que o monocromador esteja desligado.

Depois que se atingiu pela primeira vez uma tensão suficientemente elevada e já não mais se produzem descargas, então, numa nova ocasião, a aplicação súbita da tensão total não causará novas descargas, desde que a tensão aplicada não exceda o máximo alcançado anteriormente através de pequenos acréscimos.

III.7. - RUIDOS.

Devido à fraca intensidade do sinal a ser detectado que, como já indicamos, é uma variação que representa uma fração da ordem de 10^{-5} no topo de um forte sinal dc, isto faz com que o problema dos ruídos na detecção se torne um dos mais importantes problemas que afetam o sistema de medida.

Após uma análise da questão, podemos tentar classificar os ruídos que podem afetar o sistema, do seguinte modo, de acordo com suas fontes:

- 1º) ruídos provenientes da excessiva corrente de escuro da "fotomultiplicadora";
- 2º) vibrações da fotomultiplicadora;
- 3º) ruídos provenientes do próprio funcionamento da fotomultiplicadora (" shot noise ");
- 4º) ruídos provenientes do funcionamento do próprio sistema de medição por efeito de ação de harmônicos do sinal, tanto de ordem superior como de ordem inferior.

As providências adotadas para eliminação destes ruídos foram as seguin -

tes:

- 1º) Uso de uma câmara escura suficientemente vedada de tal forma que, no respectivo teste, o valor da corrente de escuro da foto não excedesse o recomendado pelo fabricante.
- 2º) Uso de uma tensão de alimentação da foto, obtida na própria experiência, na qual o nível de ruídos acusados no registrador caísse para um mínimo aceitável em face da sensibilidade da escala adotada para operar o "lock-in".
- 3º) Além da providência anterior, o combate dos ruídos provenientes do funcionamento da foto ("shot noise") e os provenientes do funcionamento do sistema foram eficientemente combatidos com o uso de um "lock-in" de maiores recursos, o PAR-128, em substituição ao que estava sendo usado anteriormente, o PAR-122. Além de permitir a eliminação de ruídos, por meio da possibilidade da limitação do range de frequências de sinais capazes de sensibilizar de algum modo o aparelho, o PAR-128 permitia uma eliminação de ruídos por ação de harmônicos, a custa da flexibilidade oferecida pelo mesmo de regular o "tempo de resposta" do aparelho ("time constant"), permitindo sem maiores complicações, adotar tempos de resposta até de 100 segundos, que foi largamente utilizado com muito sucesso. Evidentemente com um tal tempo de resposta as medidas só poderiam ser feitas com auxílio de um registrador conectado à saída do "lock-in", e, a obtenção de um registro consistente exigia que cada medida tivesse a duração de cerca de 10 a 15 minutos de registro contínuo.

Além dos recursos indicados, um esquema de ligação à terra sugerido no próprio catálogo do "lock-in", permitia fazer com que ruídos proveniente do sistema de ligação à terra ficassem reduzidos a um mínimo.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES.

IV.1. - RESULTADOS OBTIDOS.

Nas figuras 9 e 10 são mostradas as curvas de absorção obtidas para as amostras de KCl e KBr utilizadas (O.D. versus comprimento de onda) com auxílio do espectrofotômetro " Cary - 17 " .

Nas figuras 11 e 12 apresentamos a reprodução de trechos de registro dos sinais obtidos para KCl e KBr, no efeito Stark.

Nas figuras 13 e 14 aparecem as curvas construídas com os dados obtidos, para KCl e KBr, exprimindo a forma de variação de ΔK em função da energia dos fôtons.

Na figura 15, vemos, para o KCl e KBr, a forma de dependência de $\frac{\Delta K}{K}$, e o quadrado da intensidade do campo elétrico aplicado, para o máximo de absorção da banda F.

Apresentamos em seguida o cálculo do valor de $\frac{\Delta K}{K}$, para temperatura do nitrogênio líquido e na energia fotônica correspondente ao pico da banda F, tanto para o KCl como para o KBr.

1º) Para o KCl.

Valor de I = 58mV

Valor de ΔI = 2,4 μ V

Comprimento do caminho ótico na amostra x = 2,5 mm

Espessura da amostra $\bar{x}$ = 1,01 mm

Campo aplicado = 7000 V pico à pico, ou seja, 3500 V "peak"

Curva de absorção levantada na temperatura ambiente:

(half width) $\rightarrow W$ = 0,31 eV

O.D.= 0,25 (pico de absorção)

}valores experimentais

a) Valor de K na temperatura ambiente para o pico de absorção:

$$K = \frac{1}{x} 2,3 [O.D.] = \frac{1}{0,101} 2,3 \times 0,25 \quad \therefore K = 5,7 \text{ cm}^{-1}$$

b) Valor de K na temperatura do nitrogênio líquido (K_{TNL}):

A área sob a curva de absorção independe da temperatura, consequentemente:

$$W \times K = W_{\text{TNL}} \times K_{\text{TNL}} \quad (1)$$

A variação de W com a temperatura é dada no gráfico da figura 3-5, pg.55, do livro de Schulman (6), gráfico este reproduzido na figura 16, embora não exista nessa figura a curva correspondente ao KCl, como temos um ponto dessa curva ($W = 0,31 \text{ eV}$ na temperatura ambiente), podemos, com auxílio desse ponto, intercalar no gráfico a curva do KCl, que deve acompanhar o formato das demais. Traçada essa curva, podemos obter para o KCl que $W_{\text{TNL}} = 0,18 \text{ eV}$. Assim teremos, de (1): $0,31 \times 5,7 = 0,18 \times K_{\text{TNL}} \quad \therefore K_{\text{TNL}} = 9,82 \text{ cm}^{-1}$

c) Valor de ΔK normalizado para o campo de 4,5 kV/cm

Afim de poder comparar o valor de $\frac{\Delta K}{K}$ com o valor obtido por Chiarotti, devemos calcular ΔK normalizado para o campo de 4,5 kV/cm ("peak"), valor este usado por Chiarotti. Essa normalização é feita levando-se em conta que ΔK varia quadraticamente com o valor do campo.

O valor normalizado de ΔK será:

$$\Delta K_{\text{TNL}} = \frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I} \left(\frac{4,5}{3,5} \right)^2 = \frac{1}{0,25} \frac{2,4}{58 \times 10^2} \left(\frac{4,5}{3,5} \right)^2 \quad \therefore$$

$$\Delta K_{\text{TNL}} = 2,88 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

d) Valor de $\frac{\Delta K}{K}$, no pico de absorção, na temperatura do nitrogênio líquido:

$$\frac{\Delta K_{\text{TNL}}}{K_{\text{TNL}}} = \frac{2,88 \times 10^{-4}}{9,82} \quad \therefore \left(\frac{\Delta K}{K} \right)_{\text{TNL}} = 2,93 \times 10^{-5}$$

O valor obtido é praticamente coincidente com o obtido por Chiarotti que foi : $\left(\frac{\Delta K}{K}\right)_{\text{TNL}} = 2,8 \times 10^{-5}$

2º) Cálculo para o KBr.

Valor de I = 362 mV

$$\Delta I = 3,0 \mu V$$

$$x = 5 \text{ mm}$$

$$\bar{x} = 2,2 \text{ mm}$$

Campo aplicado = 8200 V pico a pico

Curva de absorção da amostra: O.D. = 0,2
W = 0,36 eV

Valor obtido na figura 12 $W_{\text{TNL}} = 0,222 \text{ eV}$

a) Valor de K na temperatura ambiente: $K = \frac{1}{0,22} 2,3 \times 0,2 \therefore K = 2,09 \text{ cm}^{-1}$

b) Valor de K na temperatura do nitrogênio líquido:

$$2,09 \times 0,36 = K_{\text{TNL}} \times 0,222 \therefore K_{\text{TNL}} = 3,39 \text{ cm}^{-1}$$

c) Valor de ΔK normalizado para campo de 45 kV/cm:

$$\Delta K = \frac{1}{0,5} \frac{3,0}{362 \times 10^3} \left(\frac{4,5}{\frac{4,1}{2,2}}\right)^2 \therefore \Delta K = 9,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

d) Cálculo de $\left(\frac{\Delta K}{K}\right)_{\text{TNL}}$

$$\left(\frac{\Delta K}{K}\right)_{\text{TNL}} = \frac{9,67}{3,39} \times 10^{-5} \therefore \left(\frac{\Delta K}{K}\right)_{\text{TNL}} = 2,85 \times 10^{-5}$$

Verifica-se que o valor de $\left(\frac{\Delta K}{K}\right)_{\text{TNL}}$ para o pico de absorção apresenta valores praticamente coincidentes tanto para o KCl como para o KBr.

A partir dos valores experimentais calculados para $\frac{\Delta K}{K}$ podemos determinar o valor do elemento de matriz $\langle 2p_z | Z | 2s \rangle$, tanto para o KCl como para o KBr.

O valor desse elemento de matriz, de conformidade com as fórmulas II-11, ou II-21, é dado por:

$$(\bar{z})^2 = |\langle 2p_z | z | 2s \rangle|^2 = 0,36 \frac{\Delta K}{K} \left(\frac{W}{E} \right)^2$$

O valor calculado de $\frac{\Delta K}{K}$ deve sofrer as correções necessárias para levar em conta o fato da luz usada não ser polarizada, deste modo, os valores devem ser corrigidos pelo uso de um fator igual à 2. Além disso para levar em conta o efeito da modulação dos sinais recebidos pelo "lock-in" outra correção deve ser feita por meio do fator 1,27. Deste modo temos:

a) Para o KCl:

$$\frac{\Delta K}{K} = 2 \times 1,27 \times 2,93 \times 10^{-5} \therefore \frac{\Delta K}{K} = 7,44 \times 10^{-5}$$

$$e W = 0,18 \text{ eV.}$$

b) Para o KBr:

$$\frac{\Delta K}{K} = 2 \times 1,27 \times 2,85 \times 10^{-5} \therefore \frac{\Delta K}{K} = 7,24 \times 10^{-5}$$

$$e W = 0,222 \text{ eV}$$

Em primeira aproximação vamos adotar em ambos os casos (KCl e KBr), para o valor de ϵ , campo elétrico local, o próprio valor do campo elétrico externo aplicado $f = 4,5 \times 10^4 \text{ V/cm}$.

Com esses elementos teremos:

$$\bar{z}_{\text{KCl}} = 2,06 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\bar{z}_{\text{KBr}} = 2,52 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

IV.2. - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

Considerando o valor do elemento de matriz obtido para o KCl, isto é,

$$\bar{z} = 2,06 \times 10^{-8} \text{ cm} \text{ e comparando este resultado com a previsão teórica :}$$

ca :

$$\bar{z} = 3a_0 = 3 \times 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1,6 \times 10^{-8} \text{ cm} \text{ verifica-se que o valor obtido foi superior ao teórico, entretanto, não foi levado em conta que o}$$

campo local deve sempre ser maior que o campo externo, o que permitiria diminuir o valor experimental e, talvez, conduzi-lo à um valor mais próximo do valor teórico.

Por outro lado, considerando-se os valores de $\frac{\Delta K}{K}$ para o KCl e o KBr verificamos que estes valores são praticamente idênticos. Como os dois cristais possuem em comum o ion alcalino, e como na primeira esfera de vizinhos mais próximos do centro F estão situados os ions alcalinos, este fato parece sugerir que o comportamento do centro F no efeito Stark está na dependência da natureza dos ions que ocupam a primeira esfera dos ions mais próximos.

A concordância dos resultados obtidos para o KCl com aqueles já obtidos por Chiarotti indicam que o sistema em uso está funcionado adequadamente e poderá ser empregado para o prosseguimento das pesquisas. A máxima sensibilidade atingida foi $\frac{\Delta K}{K} = 1,5 \times 10^{-6}$ com resolução em comprimento de onda de 3μ .

IV.3. - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

1º) Investigação sobre halogenetos de mesmo ion alcalino:

a) Efeito Stark em KI afim de verificar se os resultados obtidos são iguais aos iguais aos do KCl e KBr.

b) Efeito Stark em NaCl e NaBr afim de verificar se os respectivos resultados são aproximadamente iguais.

2º) Medida de efeito Stark em cristais mixtos tais KCl:KBr, KCl:RbCl, etc, na previsão de que seja possível separar os picos do efeito correspondentes à cada um dos ions alcalinos presentes.

3º) Estudo do efeito Stark de 1.^a e 2.^a ordem de centros Z em cristais mixtos.

4º) Estudo do efeito Stark de centros FU_2 .

B I B L I O G R A F I A C I T A D A

- (1) A. W. Overhauser and H. Rüchardt, Phys. Rev. ,112, 722 (1958).
- (2) C. H. Henry, S. E. Schnatterly and C. P. Slichter, Phys. Rev.,137, A583 (1965).
- (3) G. Chiarotti, U. M. Grassano, and R. Rosei, Phys. Rev. Letters , 17 , 1043 (1966).
- (4) H. Ivey , Phys. Rev. , 72 , 341 (1947).
- (5) B. S. Gourary and F. J. Adrian , Solid State Physics, 10 , 127 (1960).
- (6) J. H. Schulman and W. D. Compton, Color Centers in Solids, (The MacMillan Co., New York), (1962).
- (7) J. J. Markham, F - Centers in Alkali - Halides, Solid State Physics Suppl.8 (Academic Press, New York), (1966).
- (8) Fowler, W. B., in Physics of Color Centers, edited by W. B. Fowler, (Academic Press, Inc., New York), (1968)
- (9) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. , 74 , 1168, (1948).
- (10) M. Lax, J. Chem. Phys., 20 , 1752, (1952).

LEGENDAS DAS FIGURAS

- Figura 1 - Banda F e absorção correspondente em um cristal de KBr colorido aditivamente.
- Figura 2 - Representação esquemática dos orbitais não perturbados correspondentes aos estados 2s e 2p do centro F.
- Figura 3 - Representação esquemática dos orbitais perturbados correspondentes aos estados 2s e 2p do centro F.
- Figura 4 - Representação esquemática dos níveis de energia dos estados perturbados e não perturbados do centro F.
- Figura 5 - Curvas obtidas por Chiarotti e outros referentes :
- a) Variação do coeficiente de absorção região das bandas K e F devidas à aplicação de um campo elétrico externo de 45 kV (peak)/cm.
  - b) Dependência entre a variação relativa do coeficiente de absorção, referente ao máximo da banda F, o quadrado da intensidade do campo elétrico externo aplicado.
- Figura 6 - Esquema da montagem do sistema.
- Figura 7 - Orientação do campo elétrico aplicado, $\vec{E}$, direção de propagação da luz, $\vec{k}$, e plano de polarização da luz para o qual é produzido efeito Stark no centro F. A porção hachuriada representa a localização dos centros de cor.
- Figura 8 - Detalhe do portador de amostra do criostato.
- Figura 9 - Curva de absorção, na temperatura ambiente, da amostra de KCl utilizada.
- Figura 10 - Curva de absorção, na temperatura ambiente, da amostra de KBr utilizada.
- Figura 11 - Dados experimentais típicos mostrando a reprodução do registro ob-

tido para o efeito Stark do centro F em KCl.

Figura 12 - Dados experimentais típicos, mostrando a reprodução do registro ob-
tido para o efeito Stark do centro F em KBr.

Figura 13 - Resultados experimentais obtidos para o efeito Stark do centro F em KCl.

Figura 14 - Resultados experimentais obtidos para o efeito Stark do centro F em KBr.

Figura 15 - Resultados experimentais mostrando a dependência entre a variação relativa do coeficiente de absorção, referente ao máximo da banda F, e o quadrado da intensidade do campo elétrico externo aplicado.

Figura 16 - Reprodução da figura 3-5 do livro de Schulman e Compton (6), que mostra a dependência entre a meia largura W da banda F em NaCl, KBr e KI, em função da variação de temperatura.

FIG. 1

estado 2p

$$\psi_1 = |2p_z\rangle$$

FIG. 2a

estado 2s

$$\psi_2 = |2s\rangle$$

FIG. 2b

FIG. 2

estado 2p perturbado

FIG. 3a

estado 2s perturbado

FIG. 3 b

FIG. 3

FIG. 4b.

FIG. 4

FIG. 4a

FIG. 5.a

FIG. 5.b

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

Fig. 10

FIG. 11

FIG. 12

FIG. 13

FIG. 14

FIG. 15

FIG. 16