UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNETO-ÓPTICAS DO CENTRO F_2^+ em KCL:SH^-

Dario Antonio Donatti

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos- USP, para a obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Básica "

Orientador : Prof. Dr. Michel André Aegerter

USP / IFQSC / SBI
8-2-000759

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1987

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

DARIO ANTONIO DONATTI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE novembro DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter - Orientador

Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

Dr. Maria Cristina Terrile

Dr. Spero Penha Morato

Dr. Jean Pierre Von Der Weid

Dedico este trabalho à

minha esposa Noeli

e à meus filhos

Camila e Olavo

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....I

LISTA DAS FIGURAS.....II

RESUMO.....VIII

ABSTRACT.....IX

I - INTRODUÇÃO.....1

1.1 - PRODUÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM CRISTAIS DE HALOGENETOS ALCALINOS PUROS.....10

1.2 - PRODUÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM KCl:OH-/SH-.....13

II - ESTUDO DA PRODUÇÃO E DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....18

2.1 - CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE KCl:SH-.....18

2.2 - PRODUÇÃO DOS CENTROS F EM KCl:SH-.....18

2.2.1 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A IRRADIAÇÃO-X À BAIXA TEMPERATURA.....19

2.3 - EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....22

2.4 - PRODUÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....23

2.5 - DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....29

2.6 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRA-VERMELHO DISTANTE QUE ACOMPANHARAM OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO E DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....33

2.7 - CONCLUSÃO.....34

III - ESTUDO DO GRAU DE ALINHAMENTO DOS CENTROS F_2^+.....36

3.1 - A REORIENTAÇÃO DOS CENTROS F_2^+.....36

3.2 - CÁLCULO DO ALINHAMENTO E DO NÚMERO TOTAL DE CENTROS.....37

IV - DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO.....44

4.1 - DETECÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO.....46

4.1.1 - DETECÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM EMISSÃO.....50

4.1.2 - CRIOSTATO SUPERCONDUTOR.....52

4.2 - EQUIPAMENTOS DE MEDIDA DE ABSORÇÃO ÓPTICA QUE ACOMPANHARAM O DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO.....54

4.3 - DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....58

4.3.1 - EXPERIMENTO DA DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.59

4.4 - MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE (T_1).....62

V - O MODELO SIMPLES DO CENTRO F_2^+.....63

5.1 - INTRODUÇÃO.....63

5.2 - IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO AO QUAL O DEFEITO PERTENCE.....67

5.3 - IDENTIFICAÇÃO DAS BASES DAS REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS CORRESPONDENTES AO GRUPO D_{2H}, SEGUNDO AS QUAIS OS ORBITAIS SE TRANSFORMAM.....67

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA

5.4 - ESTUDOS DA TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS EM ABSORÇÃO.....69
5.5 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTO-ÓPTICAS EM ABSORÇÃO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO.....71
5.6 - TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS EM EMISSÃO.....85
5.7 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTO-ÓPTICAS EM EMISSÃO.....87
5.8 - DISCUSSÃO DO SINAL DO DCM, DEVIDO A MUDANÇA DA POPULAÇÃO NOS SUBNÍVEIS FUNDAMENTAIS.....91
5.8.1 - BOMBEIO POR MICRO-ONDAS.....91
5.8.2 - BOMBEIO ÓPTICO.....92
5.9 - CONCLUSÕES.....93
VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....95
6.1 - RESULTADOS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO....95
6.2 - RESULTADOS DA DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....117
6.3 - RESULTADOS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE...120

VII - CONCLUSÕES.....123

VII - SUGESTÕES FUTURAS.....125

APÊNDICE - 1.....126
A.1 - DISPERSÃO ÓPTICA DEVIDO A ANISOTROPIA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH-.....126
A.2 - EXPERIMENTO DE MEDIDA DA DISPERSÃO ÓPTICA...127
A.3 - RESULTADOS.....130

BIBLIOGRAFIA.....135

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Michel André Aegerter pela sua excelente orientação e paciência para com o presente trabalho.

Aos Professores Dr.Máximo Siu Li, Dra.M.Cristina Terrile, Dr.T.Iida, pelas discussões, aspectos teóricos e experimentais.

Aos técnicos Joel Marcondes, Sr.Carlos Trombella, Sr.Domingos Aiello, Marcos Semenssato, Celso (japonês), Edson da baixa temperatura, pelos serviços prestados.

Aos Professores Dr.Máximo Siu Li, Dr.Sergio Carlos Zilio pela dedicação ao sistema de Criogenia, responsável pela realização das medidas à baixas temperatura.

A direção, Professores e demais Funcionários do DFCM-IFQSC - USP, que contribuiram para a realização do presente trabalho.

Ao Prof.Dr.F.Lüty pelas amostras fornecidas.

A Bene e ao Guto pela confecção dos desenhos.

A todos que de forma direta ou indireta contribuiram para a realização deste trabalho.

A direção dos Campus de Ilha Solteira e de Rio Claro (Unesp), pelo afastamento parcial, que permitiu a realização cos experimentos.

Este trabalho foi realizado graças a colaboração de:

FAPESP, BID-FINEP, CNPQ E CAPES

LISTA DAS FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE CONFIGURAÇÃO DE COORDENADAS ILUSTRANDO O ACOPLAMENTO ELÉTRON-REDE UTILIZANDO UM MODELO SIMPLES, ONDE OS ESTADOS ELETRÔNICOS FUNDAMENTAL E EXITADO DEPENDEM SOMENTE DE UMA COORDENADA NUCLEAR EFETIVA (Q), REF[1].....2

FIGURA 2 - MODELO DO CENTRO F_2^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS DE REDE CÚBICA DE FACE CENTRADA (PLANO 110).....5

FIGURA 3 - DIAGRAMA DE ENERGIA PARA O CENTRO F_2^+ EM KCl, EM ANALOGIA COM O ÍON MOLECULAR H_2^+ IMERSO NUM MEIO DIELÉTRICO [REF.6].....7

FIGURA 4 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO CENTRO F_2^+ EM KCl PURO, REF[6].....8

FIGURA 5 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DOS CENTROS F_2^+ EM DIVERSAS REDES HOSPEDEIRAS, ONDE A OPERAÇÃO LASER PODE SER ATIVADA [REF.1].....9

FIGURA 6 - ESQUEMA DO PROCESSO INICIALMENTE UTILIZADO PARA A FORMAÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS, REF [6].....12

FIGURA 7 - ILUSTRAÇÃO DOS POSSÍVEIS PROCESSOS DA DECOMPOSIÇÃO DOS DEFEITOS SUBSTITUCIONAIS OH^- E SH^- QUANDO IRRADIADOS COM e^- OU RAIO-X, MOSTRANDO A FORMAÇÃO DO PRODUTO DAS REAÇÕES QUÍMICAS (esquerda) E DAS VACÂNCIAS ANIÔNICAS (direita). A FORMAÇÃO DOS CENTROS F_2^+, F_2, F_3^+, DÁ-SE DEVIDO A AGREGAÇÃO TÉRMICA E A COMPETIÇÃO DA CAPTURA DOS ELÉTRONS COM OS DEFEITOS QUÍMICOS [REF. 11].....16

FIGURA 8 - EQUIPAMENTO CONSTRUIDO PARA A IRRADIAÇÃO-x À TEMPERATURA CONTROLADA NO INTERVALO DE 300 À 77K, UTILIZANDO O TUBO DE RAIO-X PHILIPS-MULLE 150.....20

FIGURA 9 - EQUIPAMENTO CONSTRUIDO PARA A IRRADIAÇÃO-X À TEMPERATURA CONTROLADA NO INTERVALO DE 300 À 77K, UTILIZANDO O TUBO DE RAIO-X PHILIPS TIPO 12046/3 SÉRIE 56-118.....21

FIGURA 10 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A FOTOIONIZAÇÃO DOS CENTROS F.....24

FIGURA 11 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA MEDIDA À TEMPERATURA DE 77K, PARA UM CRISTAL DE KCl:SH⁻, APÓS OS DIVERSOS TRATAMENTO.....26

FIGURA 12 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH⁻, MEDIDO À TEMPERATURA DE 6K APÓS OS DIVERSOS TRATAMENTOS.....28

FIGURA 13 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH⁻ APÓS TRATAMENTOS DESTRUIÇÃO.....31

FIGURA 14 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRA-VERMELHO DO SISTEMA KCl:SH⁻, DIVERSOS TRATAMENTOS.....32

FIGURA 15 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES LINEARMENTE POLARIZADAS NAS DIREÇÕES ⟨x⟩ E ⟨y⟩, ($1s\,\sigma_g$ ---→ $2p\,\pi_u$) DO CENTRO F_2^+ TOTALMENTE ALINHADOS [6].....41

FIGURA 16 - ESQUEMA REPRESENTANDO AS SEIS POSSÍVEIS ORIENTAÇÕES PARA O CENTRO F_2^+.....43

FIGURA 17 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO.....47

FIGURA 18 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM EMISSÃO.....51

FIGURA 19 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICAS COM FEIXE ÚNICO.....56

FIGURA 20 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICAS COM DUPLO FEIXE.....57

FIGURA 21 - CAVIDADE RESSONANTE E SUPORTE DE AMOSTRA 60

FIGURA 22 - ARRANJO EXPERIMENTAL DO EQUIPAMENTO DE GERAÇÃO E TRANSMISSÃO DE MICRO-ONDAS.....61

FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DOS ORBITAIS MOLECULARES ORIGINADOS DE COMBINAÇÕES LINEARES DE ORBITAIS ATÔMICOS TIPOS 1S E 2P.....66

FIGURA 24 - DIAGRAMA DE ENERGIA EM ABSORÇÃO, APRESENTANDO AS TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS LINEARMENTE POLARIZADAS PERMITIDAS COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA, PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100], PARA O CENTRO F_2^+ EM KCl, NÃO ALINHADO, NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO NA DIREÇÃO [100].....81

FIGURA 25 - EFICIÊNCIA QUÂNTICA RELATIVA DAS EMISSÕES EM 600nm E 1.67um DOS CENTROS F_2^+ EM KCl, QUANDO EXCITADOS EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA, COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA [6].....86

FIGURA 26 - DIAGRAMA DE ENERGIA EM ABSORÇÃO E EMISSÃO PARA AS TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS LINEARMENTE POLARIZADAS NAS DIREçõES X, Y, Z DOS DEFEITOS.....86

FIGURA 27 - DIAGRAMA DE ENERGIA APRESENTANDO O CICLO COMPLETO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO QUANDO O SISTEMA F_2^+ EM KCl É EXCITADO COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100](figura 16), NA PRESENÇA DE CAMPOS MAGNÉTICOS.....90

FIGURA 28 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTRO F EM KCl PURO OBSERVADO À 4.2K E 9.3KGauss...96

FIGURA 29 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA E DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DE UM SISTEMA MISTO DE CENTROS F E F_2^+ EM KCl:SH-, OBSERVADOS À 6K E 19.7 KGauss.....97

FIGURA 30 - (a) ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE UM SISTEMA MISTO DE CENTROS F E F_2^+ EM KCl:SH-, OBSERVADOS À 1.5K E 43.2 KGauss. (b) ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F.(c) ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ OBTIDO A PARTIR DA SUBTRAÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F (b) DO DICROÍOSMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE.....98

FIGURA 31 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO VISÍVEL E DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO À 4.2K E 19.7 KGauss, PARA UM SISTEMA DE CENTROS F_2^+ EM KCl:SH- NÃO ALINHADOS.....100

FIGURA 32 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO PARA DIVERSOS VALORES DE CAMPO MAGNÉTICO DE UM SISTEMA DE CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-, NÃO ALINHADOS.....101

FIGURA 33 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO EM 2.515 eV À 1.5K, COMO FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO, PARA OS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....102

FIGURA 34 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM 2.515 eV À 34.4 KGauss COMO FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA, PARA OS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.....103

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

FIGURA 35 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGÉTICO EM 2.515 eV COM FUNÇÃO DA TANH(gβH/2kT)...104

FIGURA 36 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH⁻: (a) - OBSERVADO À 4.2K E 19.7 KGauss. (b) - PREVISTO PELO MODELO SOB AS MESMAS CONDIÇÕES, QUANDO A CONSTANTE DE ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA É DE $\pounds_z$ = 3.6 meV.....106

FIGURA 37 : (A) COMPORTAMENTO DO DCM DAS TRANSIÇÕES ⟨x⟩ DOS DEFEITOS NAS POSIÇÕES [1,2]. (B) COMPORTAMENTO DO DCM DAS TRANSIÇÕES ⟨x⟩ E ⟨y⟩ DOS DEFEITOS NAS POSIÇÕES [3,4,5,6].....110

FIGURA 38 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH⁻, REFERENTE AS TRANSIÇÕES ⟨x⟩, E ⟨y⟩, QUANDO MEDIDAS À 4.2K, COM LUZ LINEARMENTE POLARIZADA À -45°; 0°; +45°; 90° COM RELAÇÃO À DIREÇÃO [001] E PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100].....112

FIGURA 39 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH⁻, PARA DIFERENTES GRAUS DE ALINHAMENTO, QUANDO OBSERVADOS À 4.2K E 29.6 KGauss.....114

FIGURA 40 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO MÉDIO DE PICO A PICO, COMO FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEFEITOS EM POSIÇÃO [3,4,5,6], QUANDO OBSERVADOS À 4.2K E 29.7 KGauus.....115

FIGURA 41 - VARIAÇÃO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM 2.515 eV, QUANDO VARIA-SE O CAMPO MAGNÉTICO NA VELOCIDADE DE 59 Gauss/min, ENTORNO DA CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA À 4.2 K.....119

FIGURA 42 - RECOMPOSIÇÃO DO SINAL DO DCM EM 2.515 eV, QUANDO SE APLICA E/OU RETIRA-SE O BOMBEIO DE MICRO-ONDAS..121

FIGURA 43 - COMPORTAMENTO DE INVERSO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA UM CAMPO MAGNÉTICO DE 3.2 KGauss NO INTERVALO DE 3K À 11K.....122

FIGURA 44 - ARRANJO ESQUEMÁTICO PARA ANALISE DA LUZ ELIPTICAMENTE POLARIZADA.....128

FIGURA 45 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CENTRO F_2^+ (TRANSIÇÃO $1S\sigma_g \rightarrow 2P\pi_u$) MEDIDO À 1.5K, PARA TRÊS DIFERENTES GRAUS DE ALINHAMENTO (desenho superior). LUZ PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100] E É POLARIZADA NA DIREÇÃO [011] (//) E [011] (⊥). DESENHO INFERIOR MOSTRA OS ESPECTROS DE DISPERSÃO CORRESPONDENTE.....131

FIGURA 46 - VARIAÇÃO MÁXIMA DA DIFERENÇA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMO FUNÇÃO DA CONSTANTE DE ABSORÇÃO DICRÓICA MÁXIMA. OS VALORES DE ($n_{//} - n_{\perp}$), FORAM MEDIDOS PARA 0.85 eV (curva a) E 0.94 eV (curva b) E α_d(cm^{-1}) PARA 0.92 eV. A LINHA CHEIA REPRESENTA OS VALORES CALCULADOS PELA TEORIA DE DEXTER.....132

FIGURA 47 - ESPECTRO DA DISPERSÃO DOS CENTROS F_2^+ MEDIDO À 1.5K (•), E O CALCULADO PELA TEORIA DE DEXTER (curva cheia).....134

RESUMO

Utilizando cristais de KCl:SH$^-$ dopados com centros F_2^+ na ausência de centros F e F_2, permitiu-nos estudar o Dicroismo Circular Magnético (DCM) em absorção das transições $1s\sigma_g \rightarrow 2p_x\pi_u$ (493 nm) e $1s\sigma_g \rightarrow 2p_y\pi_u$ (509 nm) como função do campo magnético de 0 < H < 48 KG e temperatura entre 1.5 < T < 77K. A transição $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\sigma_u$ (1.4 um) em absorção não apresentou DCM dentro do limite de detecção de nosso equipamento (1.2×10^{-4}); o mesmo aconteceu com a tranição ($2p\pi_u^* \rightarrow 1s\sigma_g^*$) em emissão ($2 \times 10^{-4}$). Irradiando com luz polarizada na banda π, os centros F_2^+ se reorientam ao longo da direção [110] em até 1.5 K, apresentando uma forte birrefringência. Medidas em absorção com centros F_2^+ alinhados em varias geometrias, permitiu estudar a contribuição ao DCM de cada orientação do defeito. Apresentamos um modelo teórico em bom acordo com os resultados experimentais.

Utilizando uma técnica de Detecção óptica de EPR, determinamos o fator de Landé para o estado fundamental ($g = 1.965 \pm 0.007$) e o tempo de relaxação spin-rede do estado fundamental a H = 3.2 KG, que é típico do processo direto $T_1^{-1} = 4.3 \times 10^{-2}$ cotgh($g\beta H/2kT$).

ABSTRACT

Using KCl:SH$^-$ doped with F_2^+ centers without F and F_2^+, we studied the Magnetic Circular Dichroism (MCD), in absorption of the transition $1s\sigma_g$ ---→ $2p_x\pi_u$ (493 nm) and $1s\sigma_g$ ---→ $2p_y\pi_u$ (509 nm) as a function of the magnetic field 0 < H < 48 KG and temperature 1.5 < T < 77 K. The transition $1s\sigma_g$ --→ $2p\sigma_u$ at 1.4 um does not present any DCM within the limit of detection of our equipament (1.2 X 10-4). No dicroism has been observed in emission in the $2p\pi_u^*$ --→ $1s\sigma_g^*$ transition (2 X 10^{-4}). F_2^+ centers reorient along the [110] direction down to 1.5 K by polarized light excitation in the π bands and present a strong birefringence. Measurements in absorption with aligned F_2^+ in various geometry allows as to determine the contribution of each orientation to the DCM. A theorical model is presented in good agrement with the experimental results. The optical detection of the EPR in X-band give the Landé factor of the ground state is g = 1.965 ± 0.007 and the spin-lattice relaxation measured at H = 3.2 KG is typical of a direct process (T_1^{-1} = cotgh($g\beta H/2kT$).

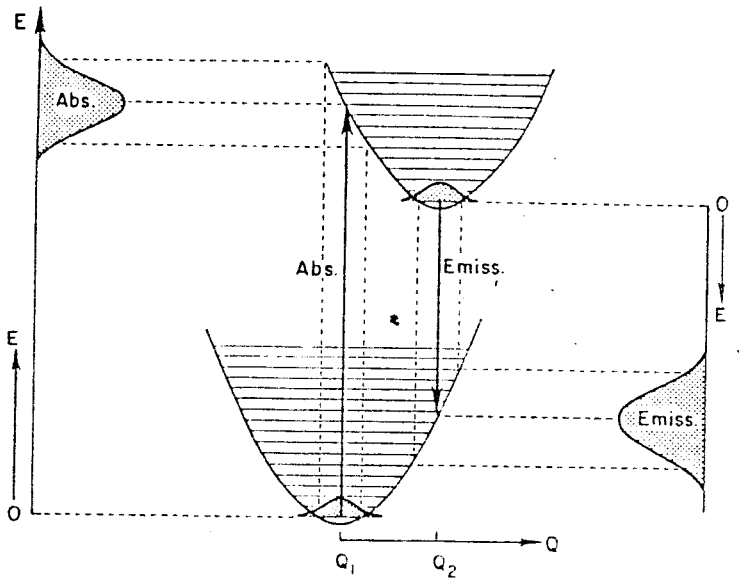
I - INTRODUÇÃO

Os processos de absorção e emissão óptica em sólidos, devido a excitação extrínseca ou intrínseca das transições eletrônicas, podem ser divididas em duas classes, com diferentes espectros e comportamentos físicos. A absorção óptica, relaxação, emissão e a relaxação final podem ser ilustradas no Diagrama de Configuração de Coordenadas [DCC] [1], (figura 1).

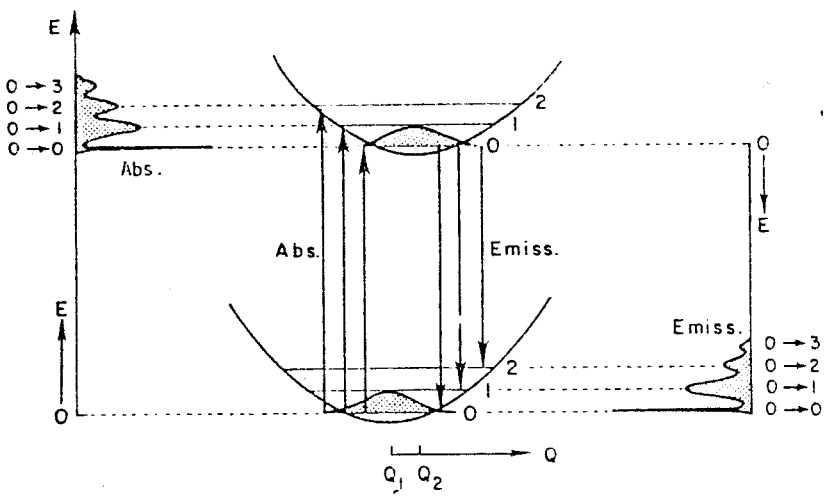
(a) - No caso de um forte acoplamento entre o elétron e a rede, as transições ópticas entre os diferentes estados eletrônicos, é seguida de uma forte relaxação da rede e emissão de multi-fônons, (figura 1-a). Como resultado tem-se largas bandas de absorção e emissão ópticas, com uma considerável separação espectral (mudança de Stokes).

(b) - No caso de um fraco acoplamento entre elétron e a rede, ocorre somente relaxações de pouca importância, dando no DCC, uma pequena mudança ΔQ entre o estado fundamental e os estados exitados, (figura 1b).

Os processos descritos acima, podem ser observados em sólidos, entre as transições de estados intrínsecos (não localizados) de materiais puros, ou entre estados localizados produzidos por defeitos pontuais. Os cristais cúbicos de halogenetos alcalinos, estão entre os melhores protótipos de sistemas que permitem a introdução de vários tipos de defeitos pontuais. Esses defeitos podem ser introduzidos por diversas técnicas, tais como: dopagem no crescimento, dopagem por difusão, técnicas de irradiação-X ou de elétrons de altas energias, etc.



A - FORTE ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON



B - FRACO ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON

FIGURA 1 : DIAGRAMA DE CONFIGURAÇÃO DE COORDENADAS ILUSTRANDO O ACOPLAMENTO ELÉTRON-REDE UTILIZANDO UM MODELO SIMPLES, ONDE OS ESTADOS ELETRÔNICOS FUNDAMENTAL E EXITADO DEPENDEM SOMENTE DE UMA COORDENADA NUCLEAR EFETIVA (Q), REF[1].

Um grande número de experimentos e trabalhos teóricos, nos dão características microscópicas e detalhes destes defeitos estruturais [2], em situações não encontradas em quaisquer outros materiais sólidos. Em geral, estes defeitos possuem forte acoplamento elétron-rede, mostrando um comportamento de emissão e absorção descrito por (a). Além destas propriedades fundamentais, alguns destes defeitos foram apontados como sendo de importantes aplicações, tais como:

(a) - O armazenamento de informações ópticas, devido a luz incidente provocar o descoloramento ou a luz polarizada, induzir a reorientação do defeito [3], aparecendo um dicroismo totalmente reversível.

Outra propriedade dos defeitos estruturais em halogenetos alcalinos, com fraco acoplamento entre elétron-rede, são as de absorção e emissão das estreitas linhas de zero-fônon [4]. Essas linhas são normalmente observadas em defeitos complexos envolvendo 2, 3 ou 4 sítios da rede, onde os elétrons ocupam estados "tipos moleculares", que são poucos afetados por vibrações da rede, quando comparados com estados "tipos atômicos" de um único sítio. Esses tipos de defeitos são geralmente agregados de centros F, (F_n para n = 2,3,4,...centros F). Os centros do tipo F_n, podem ser neutros (F_n), positivamente carregados (F_n^+) ou negativamente carregados (F_n^-). O caso mais simples de fraco acoplamento de defeito tipo molecular, é o centro F_2^+ (figura 2), que consiste de um elétron preso no duplo poço de potencial criado por duas lacunas aniônicas em posição [110]. Suas propriedades (posição das bandas de energia, forças de oscilador, tempo de vida, etc.), foram extremamente bem descritas pelo modelo do íon-molecular H_2^+ numa matriz dielétrica

[5]. As transições entre os dois estados de menor energia possuem fraco acoplamento, dando uma pequena mudança de Stokes entre as bandas de absorção e emissão, com uma linha de zero-fônon na sobreposição das bandas [6]. A aplicação de maior interesse dessas absorções, é a recente técnica espectroscópica de queima óptica de buracos (optical hole burning), que tornou-se possível com o aparecimento de lasers com larguras de linhas ultra fina [7].

(b) - O uso da mudança de Stokes na luminescências para a emissão de laser [8]. É evidente que o processo de emissão de laser, necessita de um forte acoplamento elétron-rede.

O meio ativo dos lasers de centros de cor, são os defeitos pontuais, que introduzem novas transições eletrônicas permitidas, que são proibidas dentro do gap de energia do cristal, produzindo assim bandas de absorção (e emissão) óptica, que colorem um cristal normalmente transparente. O forte acoplamento entre elétron-rede, resulta numa separação de energia entre as bandas de absorção e emissão (mudança de Stokes). Como o tempo do processo de relaxação (B--→C e D--→A, figura 1a) é bem menor (10^{-12}s) do que a emissão radiativa "τ", tem-se uma estrutura de 4 níveis perfeita para a operação de lasers sintonizáveis .

Apesar da grande quantidade de centros de cor, somente 3 tipos de defeitos, conhecidos até hoje, parecem ser úteis para a operação de lasers sintonizáveis. Os três defeitos estão relacionados com centros F e combinações com outros defeitos pontuais.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

(1) - Centro F_A - Consiste de um centro F ligado com um íon de impureza alcalina (Li^+, Na^+, etc), na vizinhança [100], [9].

(2) - Centro F_B - Consiste de um centro F associado a um par de íons alcalinos, por exemplo Na^+ em KCl.

(3) - Centro F_2^+ - Consiste de um elétron preso no duplo poço de potencial criado por duas lacunas aniônicas vizinhas em posição [110].

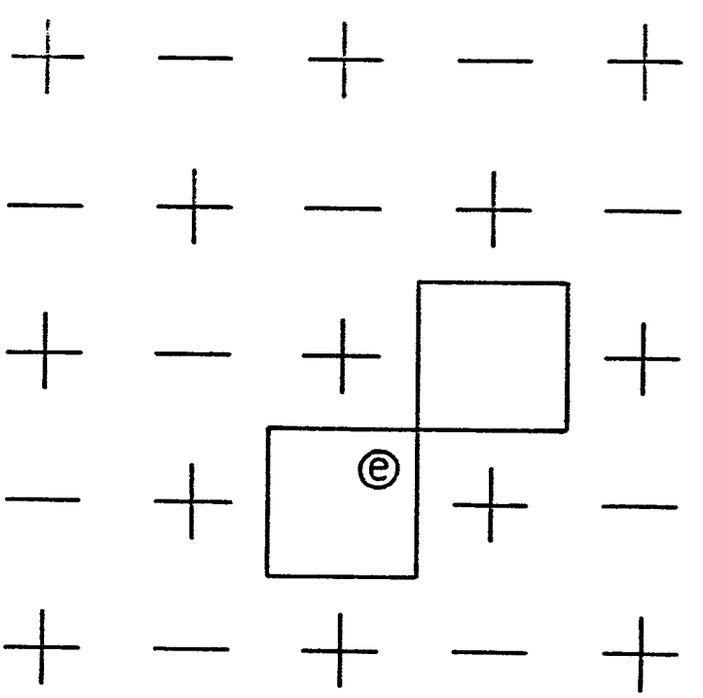


FIGURA 2 : MODELO DO CENTRO F_2^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS DE REDE CÚBICA DE FACE CENTRADA (PLANO 110).

Em 1967, Aegerter et al [6] iniciaram um estudo sistemático, em termos da cinética de formação e das propriedades de absorção e emissão dos centro F_2^+ em KCl. As posições em energia das bandas de absorção e emissão, as forças de oscilador e o comportamento das transições polarizadas (σ e π), foram bem descritas com o modelo da molecula de H_2^+ numa matriz dielétrica com a seguinte relação:

$$E[H_2^+](r_{AB}, k_0) = (1/k_0)^2 \; E[F_2^+] \; (r_{AB}/k_0) \qquad (1)$$

onde:

$E[H_2^+](r_{AB}, k_0)$, são as energias dos estados eletrônicos de uma molécula de H_2^+ imersa num meio de constante dielétrica k_0.

r_{AB} é a distância entre as cargas positivas.

k_0 é a constante dielétrica do meio.

$E[F_2^+]$ são as energias dos estados eletrônicos do centro F_2^+.

A figura 3, dá o melhor ajuste para o sistema F_2^+ em KCl, a partir da molécula de H_2^+, juntamente com as transições responsáveis pelas bandas de emissão e absorção.

As análises das transições $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\sigma_u$, mostraram uma mudança de Stokes entre as bandas de absorção e emissão. Essa mudança, tornou o centro F_2^+ um excelente candidato para a produção de lasers no infra-vermelho próximo.

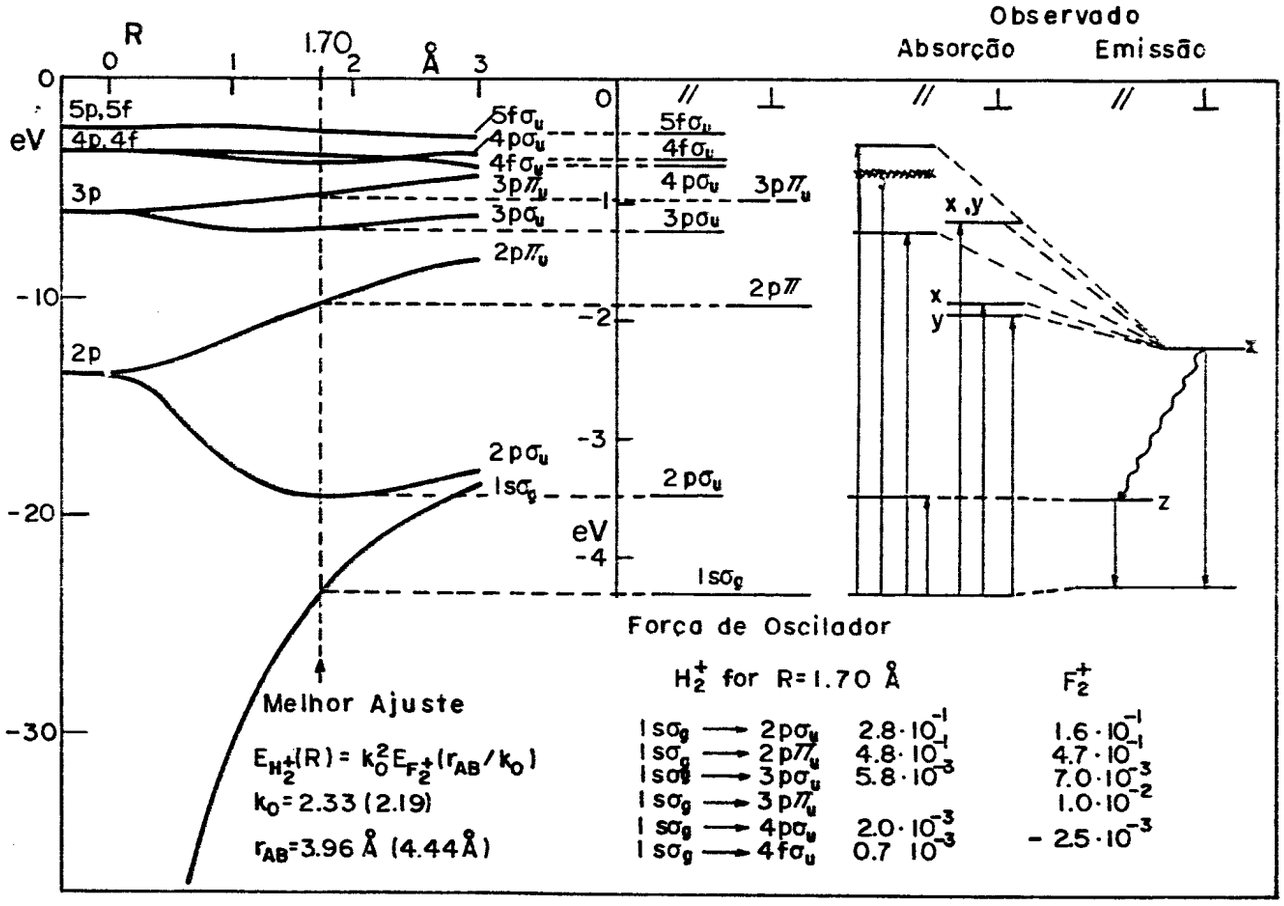


FIGURA 3 : DIAGRAMA DE ENERGIA PARA O CENTRO F_2^+ EM KCl, EM ANALOGIA COM O ÍON MOLECULAR H_2^+ IMERSO NUM MEIO DIELÉTRICO [REF: 6]

Aegerter et al [6], mostram na figura 4, as transições ópticas encontradas para o centro F_2^+ totalmente alinhados em KCl para a temperatura de 15K. A parte superior representa as transições axiais (z), tipo ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$, $3p\sigma_u$, $4p\sigma_u$, $4f\sigma_u$, e $5f\sigma_u$), e a inferior representam as transições perpendiculares ao eixo do defeito (x,y), tipo ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$, e $1s\sigma_g$ ---→ $3p\pi_u$). A linha de zero-fônon , não é apresentada nesta figura, mas é obsevarda em 15262 Å (0.81 eV), à temperatura de Hélio líquido.

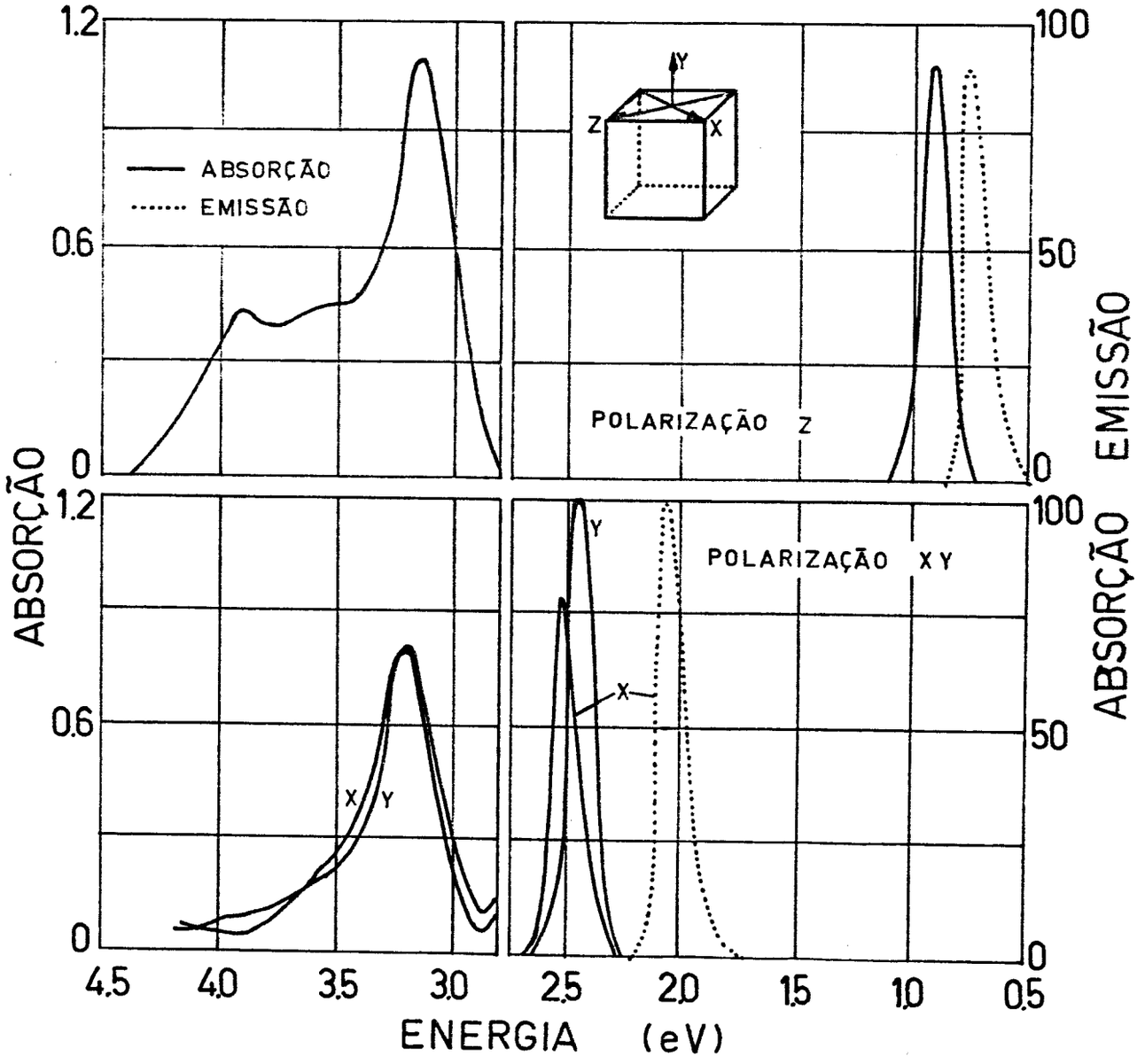


FIGURA 4 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO CENTRO F_2^+ EM KCl PURO , REF[6].

Na figura 5, ilustramos os resultados das bandas de absorção e emissão [1], para a transição $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\sigma_u$, dos centros F_2^+ em diversas redes hospedeiras, onde a emissão laser pode ser ativada.

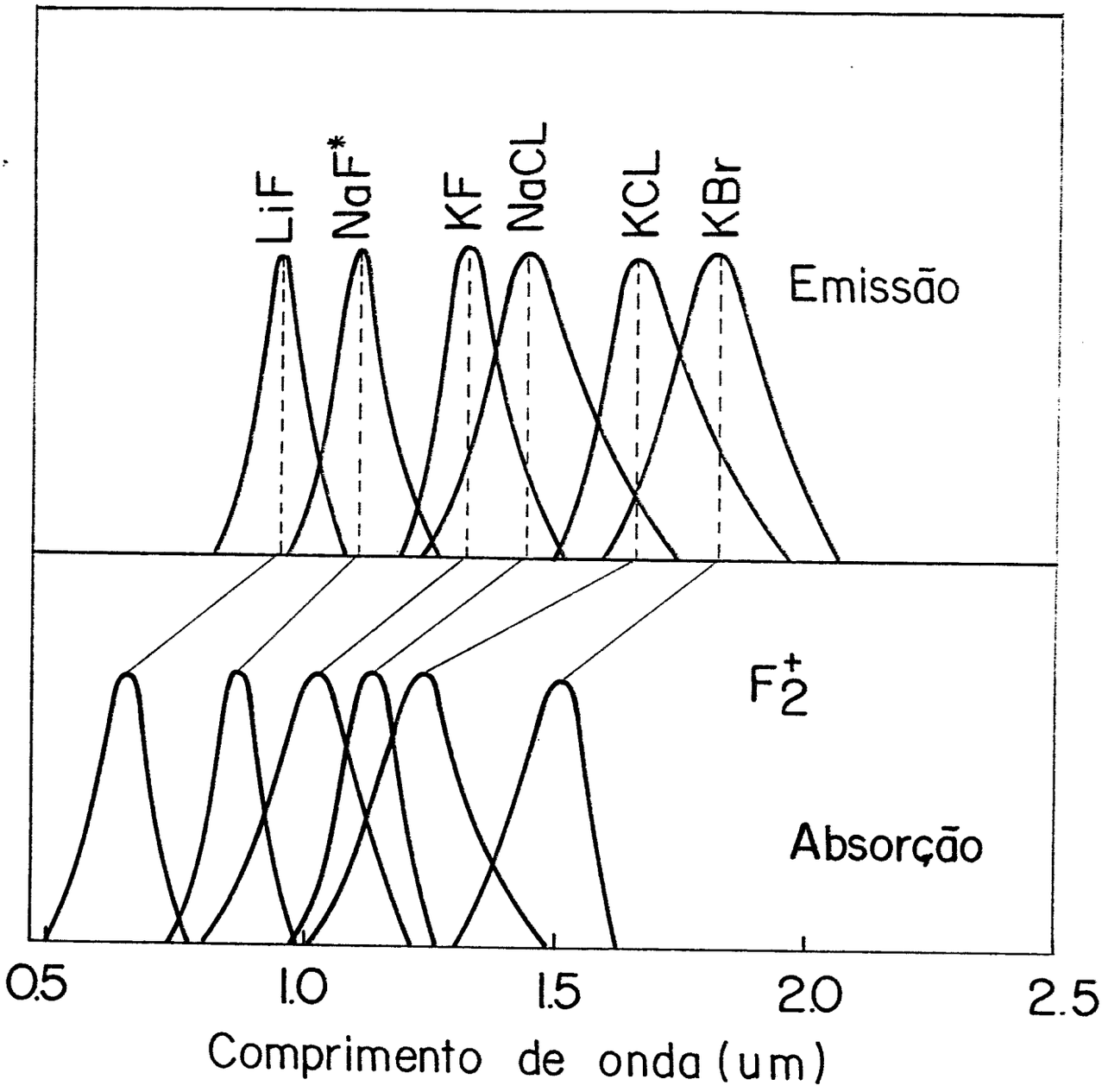


FIGURA 5 : ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DOS CENTROS F_2^+ EM DIVERSAS REDES HOSPEDEIRAS, ONDE A OPERAÇÃO LASER PODE SER ATIVADA [REF. 1].

1.1 - PRODUÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM CRISTAIS DE HALOGENETOS ALCALINOS PUROS

O caso mais simples de produção de centros F_2^+, utilizando um cristal ideal contendo somente centros F e F_2, é esquematizado na figura 6. Iluminando o cristal à baixa temperatura com luz ultra-violeta monocromática (processo 1), remove-se elétrons dos centros F e F_2 (processo 2). Estes elétrons livres, podem obviamente recombinar-se com os centros ionizados (processo 3), ou com outros centros F ou F_2 (processo 4), conduzindo à formação de centros F^- e F_2^-. Em outras palavras temos:

$$F + h\nu \longrightarrow F^+ + e^-$$

processo 2

$$F_2 + h\nu \longrightarrow F_2^+ + e^-$$

$$e^- + F^+ \longrightarrow F$$

processo 3

$$e^- + F_2^+ \longrightarrow F_2$$

$$e^- + F \longrightarrow F^-$$

processo 4

$$e^- + F_2 \longrightarrow F_2^-$$

A estabilidade térmica dos centros F_2^+, é limitada pela estabilidade dos centros F^- e F_2^-. Portanto, a destruição térmica ou óptica dos centros F_2^+, é descrita pelos seguintes processos, (figura 6b):

$$F^- + h\nu(\text{ou } kT) \dashrightarrow F + e^-$$

$$F_2^- + h\nu(\text{ou } kT) \dashrightarrow F_2 + e^-$$

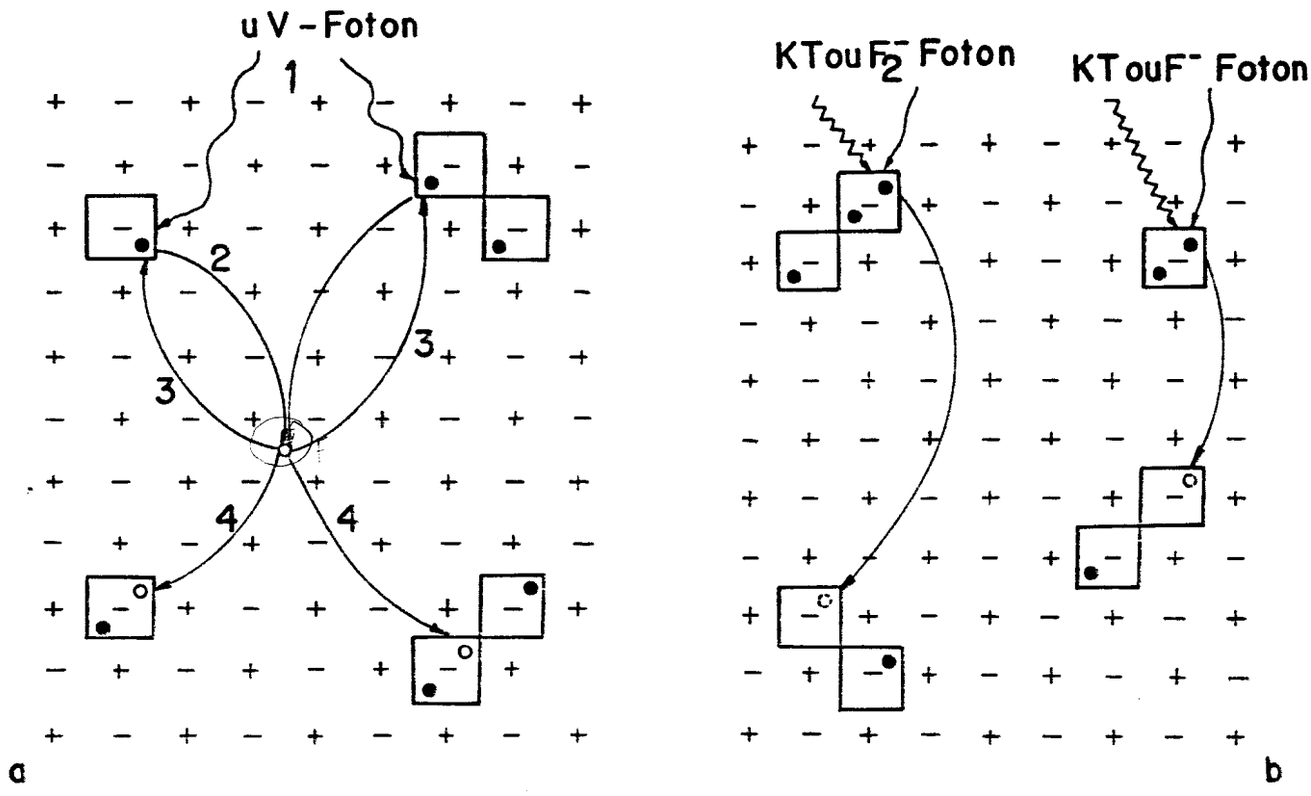
$$F_2^+ + e^- \dashrightarrow F_2$$

Um aumento na concentração dos centros F_2^+, foi observado [6], quando um cristal aditivamente colorido contendo centros F e F_2, era exposto ao Raio-X à temperatura de Hélio líquido. A causa do aumento da concentração dos centros F_2^+, é devido ao Raio-X produzir defeitos de Frenkel. Uma parte destes defeitos são pares de Frenkel carregados, vacâncias aniônicas F^+ e íons de Cloro instersticial Cl^-_{int} (processo 1, figura 6-c). Quando os centros F_2 são fotoionizados (processo 3, figura 6-c), os elétrons são eficientemente aprisionados pelas vacâncias aniônicas produzidas durante a irradiação X, (processo 4).

$$e^- + F^+ + Cl^-_{int} \dashrightarrow F + Cl^-_{int}$$

Utilizando este caminho, Lüty e Aegerter [6], conseguiram aumentar a concentração dos centros F_2^+ de um fator 25, quando as amostras eram expostas durante 1 hora ao Raio-X(50KV,20mA).

Alguns anos depois, Aegerter e Lüty usaram cristais dopados com centros U, afim de aumentar as concentrações dos defeitos que podem armazenar elétrons e aumentar a estabilidade térmica dos centros F_2^+ [10].



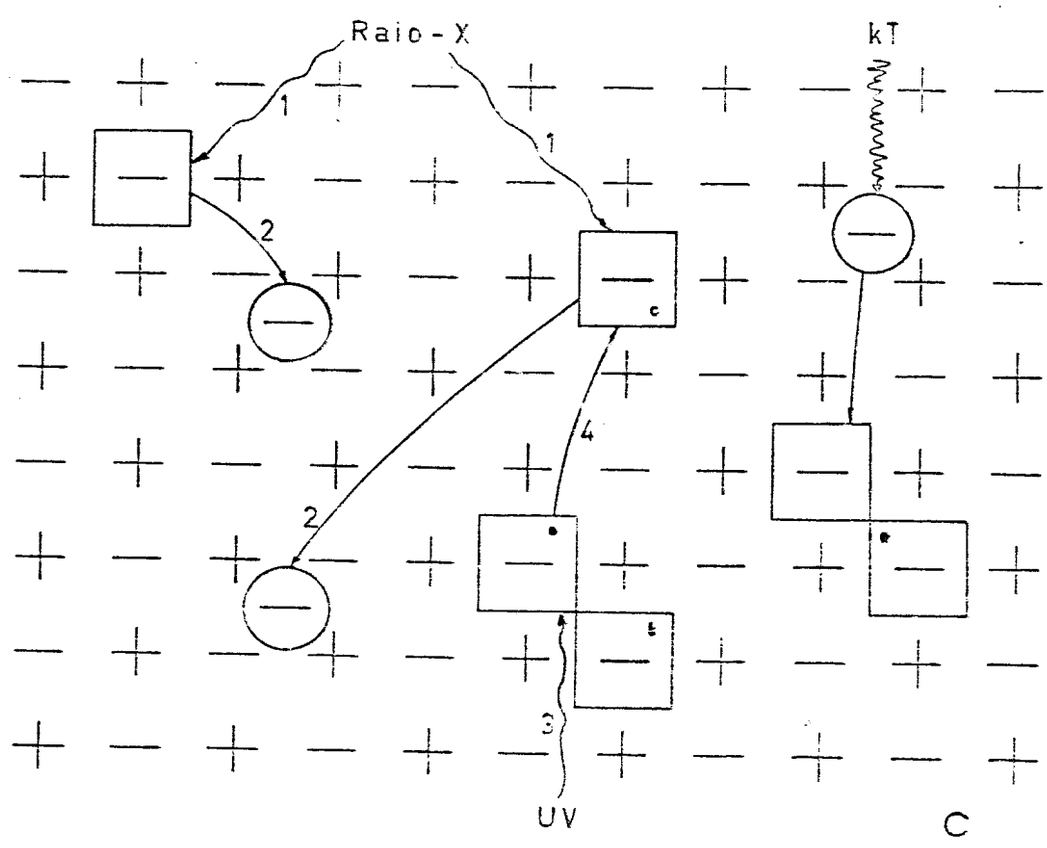


FIGURA 6 : ESQUEMA DO PROCESSO INICIALMENTE UTILIZADO PARA A FORMAÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS, REF [6].

Nos últimos anos, Gellermann at. al. [11], obtiveram grande progresso na produção e estabilização de centros F_2^+. O estudo sistemático, proporcionou o desenvolvimento de técnicas para a produção de armadilhas de elétrons através de dopantes OH^-, SH^- e/ou técnicas de irradiação. Essas técnicas permitiram a otimização da produção de centros F_2^+ [11,12], com uma melhor estabilidade térmica e uma insensibilidade a efeitos de ionização sob radiação óptica. (eliminação do processo de recombinação $F_2^+ + e^- \longrightarrow F_2$).

As técnicas utilizadas [11,12], envolvem basicamente o processo anterior, sendo que difere na natureza do defeito capturador do elétron. A natureza do processo de criação cos defeitos e suas transformações, não são exatamentes conhecidas, mas envolvem basicamente os seguintes passos.

1.2 - PRODUÇÃO DE CENTROS F_2^+ EM KCl:OH^-/SH^-

Quando um cristal de halogeneto alcalino dopado com OH^- ou SH^- é irradiado por elétrons de altas energias ou por raios-X, há produção de centros F, de vacâncias aniônicas (F^+) e de outros centros compensadores. Dependendo da temperatura da irradiação, os centros F podem se aglomerar produzindo outros centros tais como F_2, F_3, etc. O processo de agregação torna-se mais eficiente, se as amostras são expostas a luz capaz de excitar os centros F, permitindo que eles possam migrar através do cristal, formando aglomerados de centros F.

Se o cristal irradiado possui defeitos substitucionais OH^- ou SH^-, estes defeitos irão se decompor em vários defeitos

hidrogênicos e calcogênicos do tipo O^-, O_2^-, S^-, S_2^-,... (figura 7). A maior parte dos defeitos calcogênicos são substitucionais moleculares, enquanto que os hidrogênicos são intersticiais moleculares. Esta reação produz ainda excesso de vacância aniônica, devido a existência de defeitos calcogênicos moleculares (O_2^-, S_2^-). Como os defeitos substitucionais monoatônicos (O^-, S^-) preferem ter dupla carga negativa, eles competem fortemente, com as vacâncias aniônicas, na captura cos elétrons liberados na fotoionização dos centros F e F_2.

$$S^- + e^- \longrightarrow S^{--}$$

$$F^+ + e^- \longrightarrow F$$

Deste modo, tem-se falta de elétrons no sistema total, dando assim estabilidade aos centros F_2^+. Nesse processo, ainda tem-se a formação de centros F_3^+, que são estáveis à temperatura inferiores a 300K.

A fotoionização dos centros F é obtida, iluminando o cristal com luz na banda de absorção F, em temperaturas pouco abaixo a ambiente . Nessas condições, os centros F fotoionizados (F^+), podem migrar através do cristal e recombinar-se com centros F não atinguidos pela luz, produzindo centros F_2^+.

$$F + h\nu \longrightarrow F^+ + e^-$$

$$F^+ + F \longrightarrow F_2^+$$

Simultameamente pode ocorrer um segundo processo , pois os centros F exitados, poderão migrar através do cristal,

combinando com outros centros F, produzindo centros F_2. Como as bandas de absorção de duas das transições polarizadas do centro F_2, coincidem com a banda de absorção do centro F, o processo de fotoionização também poderá ocorrer no centro F_2, produzindo F_2^+.

$$F_2 + h\nu \longrightarrow F_2^+ + e^-$$

O elétron liberado pela fotoionização dos centros F e/ou F_2^+, pode ainda recombinar-se com os centros ionizados formando centros F ou F_2, podendo estes serem fotoionizados novamente.

$$F_2^+ + e^- \longrightarrow F_2$$

$$F^+ + e^- \longrightarrow F$$

A destruição seletiva dos centros F e F_2 pela fotoionização, permite a produção de centros F_2^+ com ausência total de centros F e F_2.

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

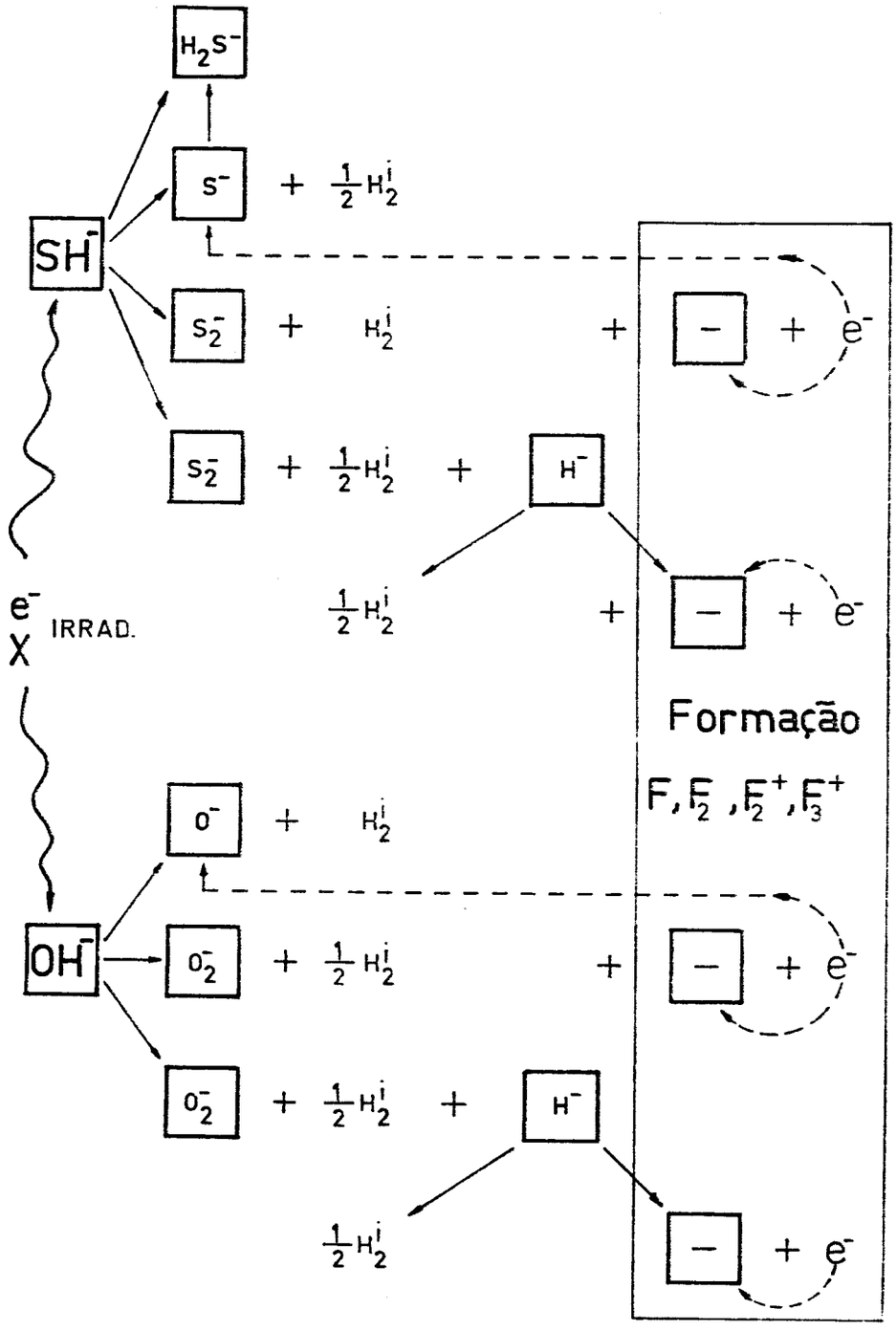


FIGURA 7 : ILUSTRAÇÃO DOS POSSÍVEIS PROCESSOS DA DECOMPOSIÇÃO DOS DEFEITOS SUBSTITUCIONAIS OH- E SH- QUANDO IRRADIADOS COM e- OU RAIO-X, MOSTRANDO A FORMAÇÃO DO PRODUTO DAS REAÇÕES QUÍMICAS (esquerda) E DAS VACÂNCIAS ANIÔNICAS (direita). A FORMAÇÃO DOS CENTROS F_2^+, F_2, F_3^+, DÁ-SE DEVIDO A AGREGAÇÃO TÉRMICA E A COMPETIÇÃO DA CAPTURA DOS ELÉTRONS COM OS DEFEITOS QUÍMICOS [REF. 11].

As propriedades Magneto-ópticas (Dicroismo Circular Magnético em absorção e emissão, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Detecção óptica da Ressonância Paramagnética Eletrônica, etc) do centro F_2^+ não perturbados, não foram ainda estudadas. A razão principal é de que os métodos de preparação dos defeitos [6,10], nunca permitiram isolá-los totalmente de outros defeitos, tais como os centros F, F^-, F_2, etc. O centro F, em particular, possue uma banda de absorção que se superpõe a banda do centro F_2^+, e apresenta um Dicroismo Circular Magnético e um espectro de Resonância Paramagnética Eletrônica, que mascara totalmente as propriedades equivalentes do centro F_2^+. A possibilidade de se obter sistemas F_2^+ na ausência total de outros centros perturbadores (F,...etc.) em KCl:SH^- [11], prontificou-nos a estudar as PROPRIEDADES MAGNETO-ÓPTICAS do CENTRO F_2^+, devido a sua natureza simples, e de ser um protótipo de um centro molecular de grande semelhança com o íon-molecular H_2^+, imerso num meio dielétrico, (única molécula calculável exatamente).

II - ESTUDO DA PRODUÇÃO E DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-

2.1 - CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE KCl:SH-

Os cristais utilizados, foram crescidos na Universidade de Utah (USA), pelo método de Kyroupoulos, em atmosfera de 1" de Hg de H_2S. O H_2S é utilizado para dopar a amostra com SH^-, conseguindo assim maiores quantidades e estabilidade dos centros F_2^+, [12].

2.2 - PRODUÇÃO DOS CENTROS F EM KCl:SH-

As amostras de KCl:SH- foram clivadas na dimensão aproximada de 10 X 10 X 2 mm^3 e expostas ao Raio-X Philips Müller 150, (tubo de Tungstênio (W), 90KV, 20mA, filtro de 1mm de Alumínio) durante um período de 4 horas à temperatura de -40 ± 2°C. Para evitar a formação inomogênea de centros F, ao longo da espessura do cristal, as duas faces foram irradiadas por períodos iguais (2 horas cada face). Apesar da temperatura da irradiação-X não ser decisiva no processo de produção dos centros F_2^+, medidas experimentais revelaram que a máxima produção de centros F_2^+ se dá quando as amostras são irradiadas à temperatura aproximada de -40°C. Provavelmente esta temperatura, impede a produção de centros S_2^-, consequentemente aumentando o número de defeitos armadilhas (S-).

Afim de poder irradiar as amostras à temperatura controlada no intervalo de 300 à 77K e ter a possibilidade de transferi-las à baixa temperatura (até 77K), do sistema de

irradiação-X, para um criostato equipado com um imã supercondutor, foi desenvolvido e construido um equipamento especial que consiste no seguinte:

2.2.1 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A IRRADIAÇÃO-X À BAIXA TEMPERATURA

O equipamento construido, resume-se no seguinte: dois tubos de PVC concêntricos e isolados por isopor, estendem o vaso do criostato N-180 (VEB - MLW), permitindo que a temperatura da amostra possa ser controlada, e que a janela do tubo de raio-X, possa distanciar aproximadamente 3 centímetros da amostra montada sobre o dedo frio do criostato (figura 8).

Utilizando o sistema descrito acima, é possível irradiar as amostras em temperatura controlada, no intervalo de 300 à 77K, e transferi-las ao criostato supercondutor na temperatura de até 77K, sem contacto com o exterior.

Resultados experimentais, mostraram que a temperatura da amostra após a irradiação-X, não é um fator importante para a produção dos centros F_2^+. Em nosso trabalho, todas as amostra foram irradiadas à -40°C e em seguida foram transferidas, no escuro, para o criostato adequado à temperatura ambiente.

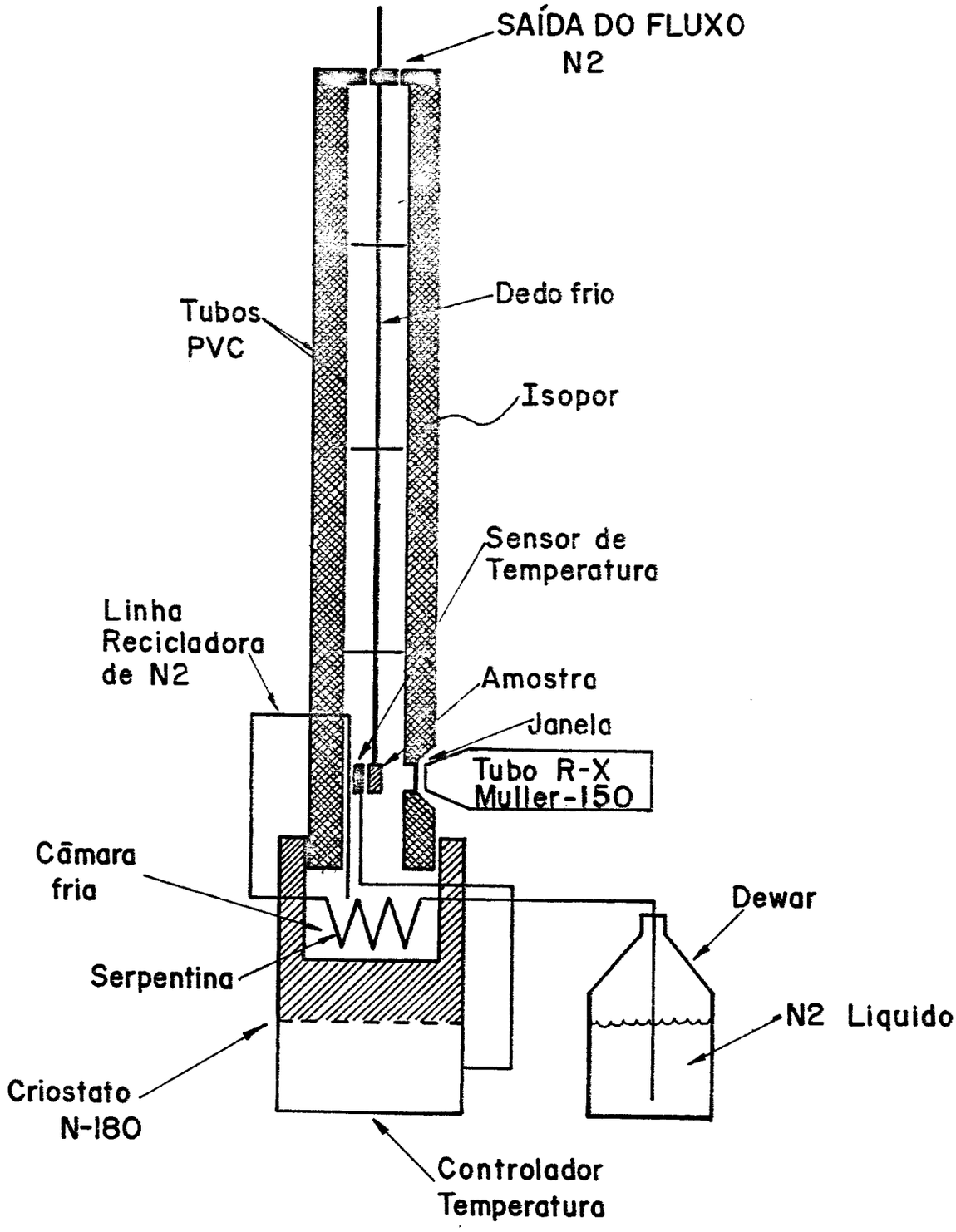


FIGURA 8 : EQUIPAMENTO CONSTRUIDO PARA A IRRADIAÇÃO-X À TEMPERATURA CONTROLADA NO INTERVALO DE 300 À 77K, UTILIZANDO O TUBO DE RAIO-X PHILIPS-MULLER 150.

Com a queima do tubo de raio-X (Philips : Muller 150), houve necessidade de adaptar o sistema de irradiação-X à temperatura controlada, ao raio-X (Philips : tipo 12046/3 série 56-118, tubo de Tungstênio 40KV,20mA), normalmente utilizado para estudos de difração, (figura 9). Aumentando o tempo de exposição das amostra ao raio-X (15 horas), o novo sistema permitiu a obtenção de concentrações de centros F idênticas as obtidas anteriormente.

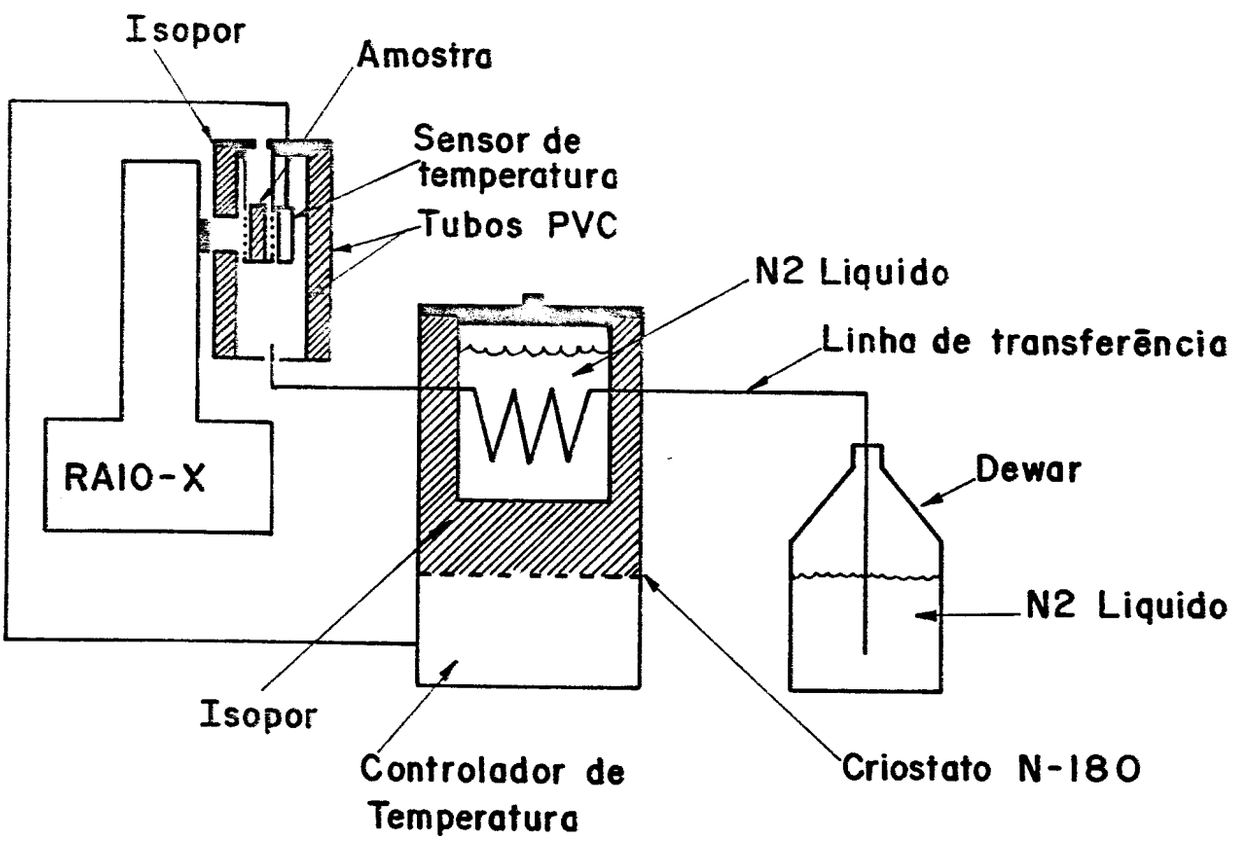


FIGURA 9 : EQUIPAMENTO CONSTRUIDO PARA A IRRADIAÇÃO-X À TEMPERATURA CONTROLADA NO INTERVALO DE 300 À 77K, UTILIZANDO O TUBO DE RAIO-X PHILIPS TIPO 12046/3, SÉRIE 56-118.

2.3 - EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

O estudo da produção e destruição dos centros F_2^+ em KCl:SH$^-$, foi efetuado monitorando-se o coeficiente de absorção óptica nas vizinhanças da banda de absorção da transição dipolar elétrica lineramente polarizada nas direções $\langle X,Y\rangle(1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u)$ do centro F_2^+.

As medidas preliminares de absorção ópticas foram obtidas com um espectrometro CARY-17, no módulo duplo feixe, na região compreendida entre 300 e 1700 nm. As amostras foram montadas num criostato de imersão JANIS 8DT, que possui um termistor da LAKE-SHORE, acoplado ao controlador de temperatura modelo DTC-500 , com calibração entre 1.3 a 300K, e janelas de quartzo suprasil.

Após o cristal de KCl:SH$^-$ ser irradiado com Raio-X (W; 90KV; 20mA; 1mm de Al; -40°; 4h), nota-se o aparecimento de grandes concentrações de centros F, podendo o máximo da banda F atingir até densidade óptica de 22 (250cm^{-1}), à temperatura de nitrogênio líquido. Os cálculos da densidade óptica, foram efetuados com base no coeficiente de absorção da banda K dos centros F, pois Luty [13], observou que a razão entre os coeficientes de absorção das bandas K (1s-3p) e F (1s-2p) dos centros F em KCl, é aproximadamente constante e igual à 0.046, para a temperatura de nitrogênio líquido, independendo da concentração dos centros.

2.4 - PRODUÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH$^-$

A produção dos centros F_2^+ em KCl:SH$^-$, foi realizada via fotoionização dos centros F e F_2, à temperatura de -40 ± 2°C. A fotoionização destes centros, é obtida iluminando as amostras com luz de energia correspondente as bandas de absorção dos centros F (F_2). A fonte de luz utilizada, consiste de uma lâmpada halogênea de Tungstênio (100W) com refletor, (tipo projetor de slides). Para evitar que o tratamento luminoso não aqueça a amostra, é necessário filtrar a radiação infra-vermelha. O filtro utilizado foi da SCHOTT tipo KG3 (2mm). A figura 10, apresenta o arranjo experimental do tratamento óptico.

A formação inomogênea dos centros F_2^+, ao longo da espessura da amostra, pode ser evitada se as amostras são irradiadas através das duas superfícies por períodos iguais.

Como o sistema óptico de iluminação possue uma pequena polarização, a luz que atinge a amostra induz a reorientação dos defeitos. Para evitar que os centros F_2^+ sejam orientados numa direção preferêncial, o sistema de iluminação foi constantemente rodado em torno de seu eixo óptico. Este cuidado deve ser tomado, pois os centros F_2^+ são facilmente alinhados mesmo à baixas temperaturas.

O tempo do tratamento depende dos seguintes paramentros:

- potência da luz na banda F que atinge a amostra
- temperatura da amostra
- concentração de centros F presentes.

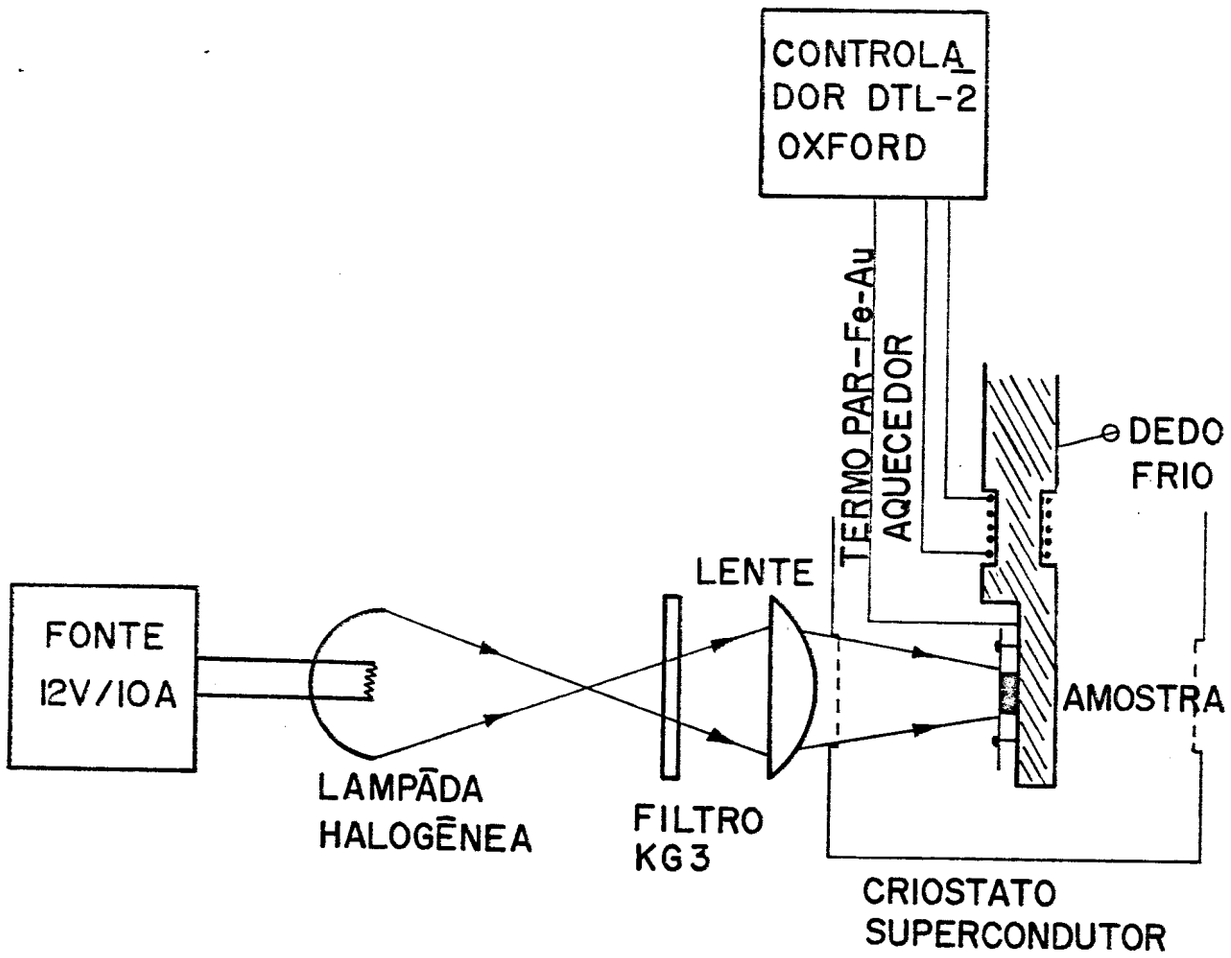


FIGURA 10 : EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A FOTOIONIZAÇÃO DOS CENTROS F

A figura 11, mostra o espectro de absorção óptica nas vizinhanças das transições linearmente polarizadas nas direções (x,y) (direções perpendiculares ao eixo da vacância, transição $1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$) do centro F_2^+ à temperatura de 77K, para uma amostra de KCl:SH^-, após receber os seguintes tratamentos:

a - Raio-X (W; 90KV; 20mA; 1mm Al; -40°C; 4horas).

-Resultado : Observa-se o aparecimento de uma banda F com coeficiente de absorção de aproximadamente $120cm^{-1}$, e de uma pequena banda de absorção dos centros S^{--}.

b - Luz branca (30min;-40°C)

-Resultado : Observa-se um pequeno deslocamento na posição de centro e uma forte redução no coeficiente de absorção da banda F, que atinge neste caso $5cm^{-1}$. O deslocamento da posição de centro, reflete o fato de que a banda estudada não ser puramente devido aos centros F, mas de uma combinação de centros F e F_2^+. Nota-se também, o aparecimento nítido da banda de absorção dos centros S^{--}.

c - Luz branca (+15min;-40°C)

-Resultado : Observa-se o aparecimento da banda F_2^+, sendo imperceptível a presença de centros F a essa temperatura. Não se observa modificação na banda S^{--}.

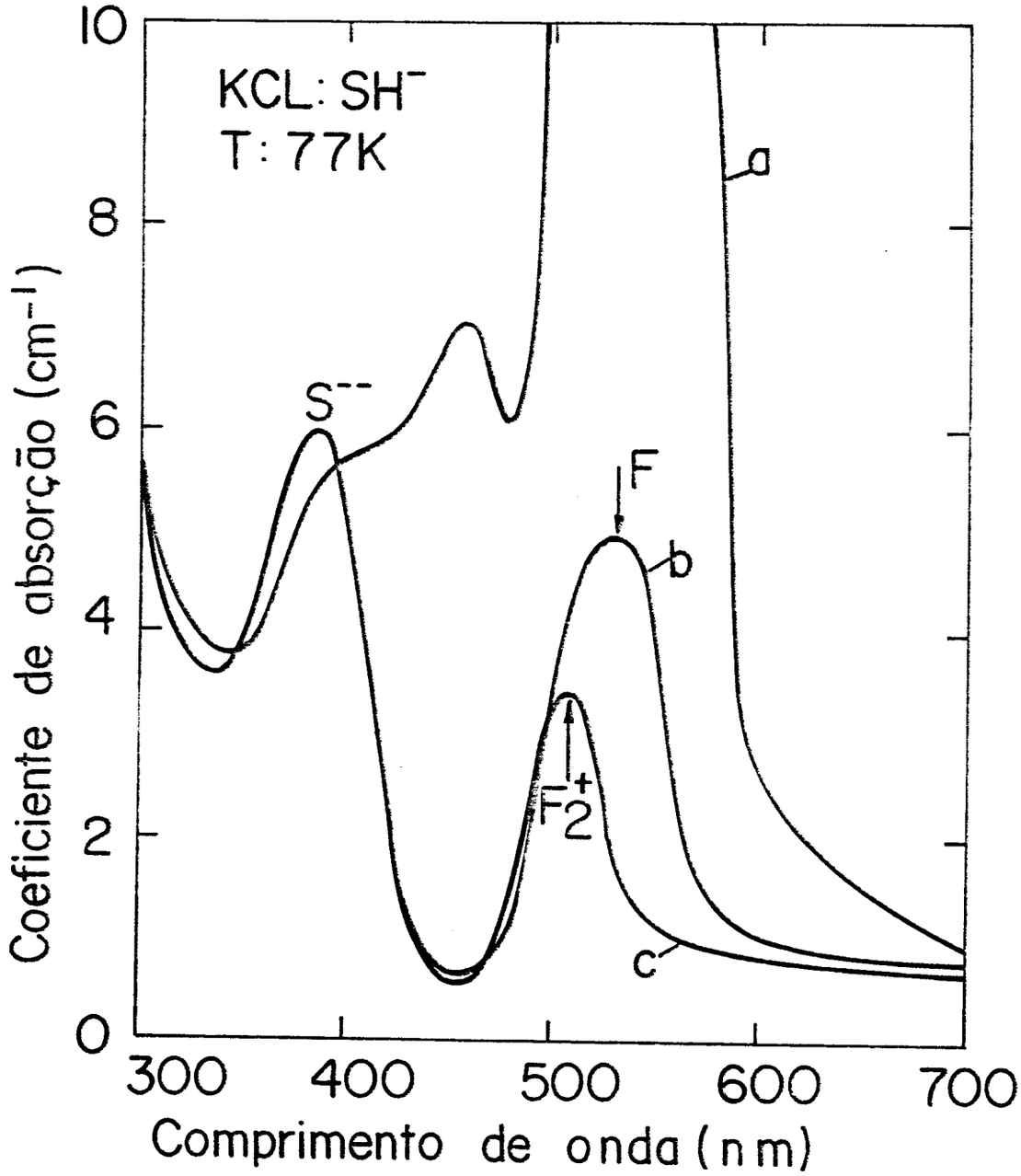


FIGURA 11 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA MEDIDA À TEMPERATURA DE 77K, PARA UM CRISTAL DE KCl:SH-, APÓS OS SEGUINTES TRATAMENTOS:

a - RX (90KV; 20mA; 1mm Al; -40°C; 4h)

b - + 30 min de luz branca à -40°C

c - + 15 min de luz branca à -40°C

Dando continuidade, a figura 12-a, expoem o espectro da figura 11-c à temperatura de 6K. A banda F, que era impersceptível a temperatura de 77K, torna-se nítida a 6K.

Afim de eliminar os centros F ainda presentes, a amostra recebeu um novo tratamento de +15 minutos, refazendo um total de 60 minutos de tratamento com luz branca à temperatura de -40°C. O espectro obtido a temperatura de 6K é exposto na figura 12-b. Após esse novo tratamento, nota-se um pequeno decréscimo na banda de absorção F_2^+, e uma destruição quase que total dos centros F. Se um novo tratamento luminoso ocorrer, a presença dos centros F e F_2^+ irá diminuir ainda mais, e uma monitorização eficaz dos centros F, somente pode ser feita, observando o Dicroismo Circular Magnético (ver Detecção e Resultados do Dicroismo Circular Magnético). Assim, com esta técnica relativamente simples, é possivel obter sistemas de centros F_2^+ isolados e sem a presença perturbadora de centros do tipo F.

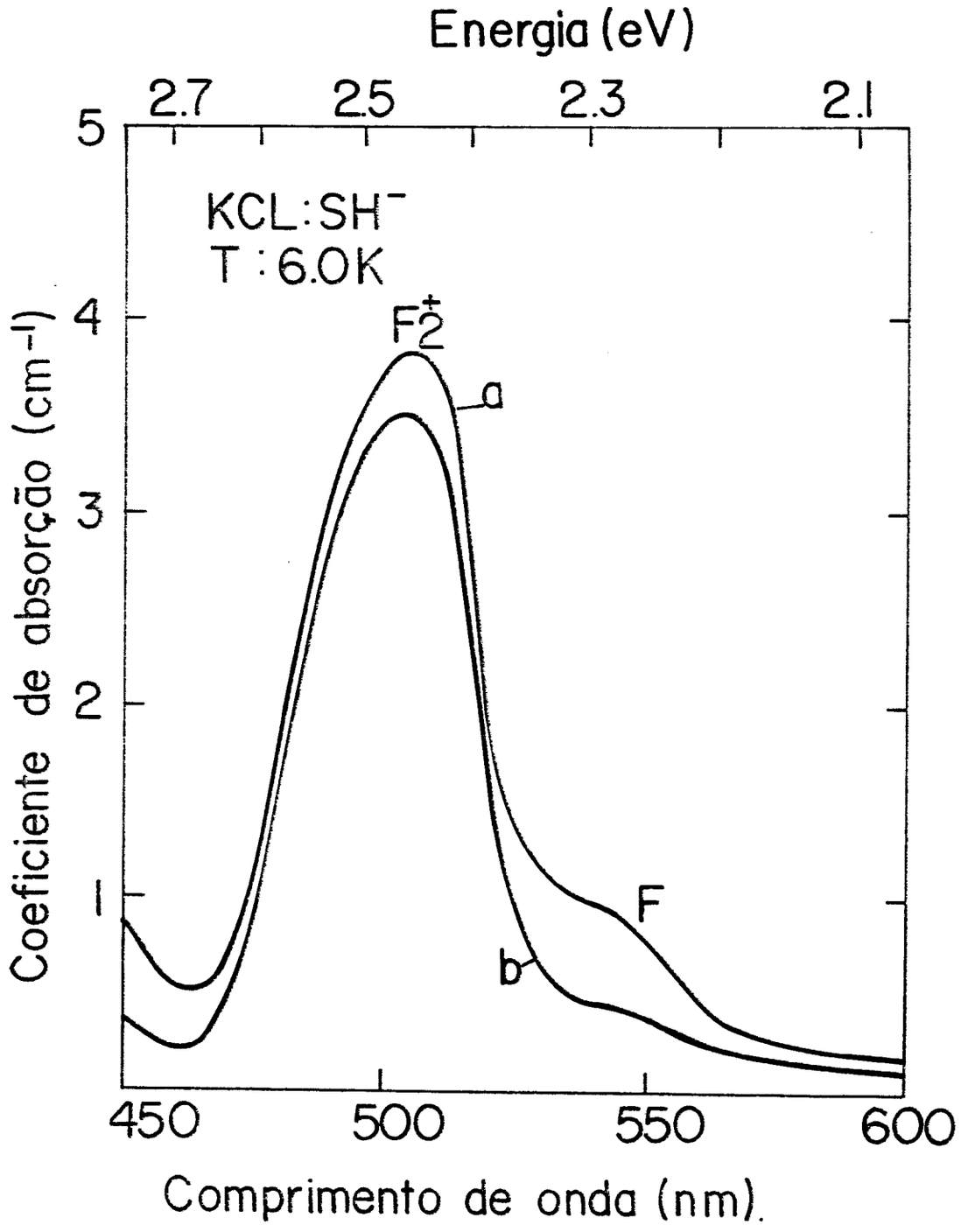


FIGURA 12 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH⁻, MEDIDO À TEMPERATURA DE 6K APÓS OS SEGUINTES TRATAMENTOS:

a - RX + 45 min de luz branca à -40°C.

b - + 15 min de luz branca à -40°C (total 60 min).

2.5 - DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH$^-$

Foi observado estabilidade para os centros F_2^+ em KCl:SH$^-$, quando a amostra permaneceu no escuro à 77K. A estabilidade crítica é atingida no escuro para a temperatura de -40°C, e uma rápida destruição total dos centros à temperaturas da ordem de 0°C. A figura 13-a, apresenta o espectro de absorção óptica da mesma amostra da figura 12-b, após permanecer 15 minutos à temperatura de 0°. Um espectro idêntico é observado se o sistema é elevado à temperatura ambiente. Um acréscimo na banda F e um decréscimo na banda S^{--} é observado após a amostra permanecer 24 horas no escuro à temperatura ambiente, figura 13. Irradiando novamente a amostra com luz branca à temperatura ambiente, nota-se a destruição da banda F e um acréscimo na banda S^{--}. Esse processo, aumento da banda F e decréscimo da banda S^{--}, ocorre até que a quantidade de centros F$^+$ (vacâncias aniônicas) presente no cristal, entre em equilíbrio com os centros S$^-$ na captura de elétrons cedido pelo S^{--}.

A monitorização dos processos de criação e destruição dos centros F_2^+, também foi efetuada na região infra-vermelha correspondendo à banda de absorção da transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção ⟨Z⟩ ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$). A figura 14, apresenta os resultados obtidos apos a irradiação X à -40°C, o tratamento luminoso a -40°C e a destruição dos centros com a temperatura. Estes resultados tornam a comprovar a instabilidade térmica dos centros F_2^+ à temperatura superior à -40°C, e a destruição total dos centros à 0°C. Simultameamente com a destruição dos centros, foi observado o aparecimento de uma banda de absorção em $\lambda \sim 1.1$um com $\Delta\lambda \sim 0.3$um, cuja origem não é conhecida, possuindo estabilidade térmica até 50°C.

O tratamento luminoso excessivo, em temperaturas superiores à 120K, pode também destruir totalmente os centros F_2^+, não sendo observado, após a destriução, quaisquer bandas de absorção relativas a centros tipos F ou aglomerados. Possivelmente a destruição dos centros F_2^+, dá-se devido a dissociação dos centros F_2^+ em duas vacâncias aniônicas e um elétron.

$$F_2^+ + h\nu(T>120K) \longrightarrow 2F^+ + e^-,$$

Um processo semelhante, é a dissociação dos centros F_2^+ em uma vacância aniônica e um centro F, que poderá ser novamente ionizado produzindo uma outra vacância e um elétron, justificando assim o não aparecimento das bandas de absorção dos centros F e F_n.

$$F_2^+ + h\nu(T>120K) \longrightarrow F + F^+$$

$$F + h\nu \longrightarrow F^+ + e^-$$

Se a amostra é agora mantida no escuro próxima à temperatura ambiente, novamente irá ocorrer o processo descrito na figura 13, isto é, aumento da banda F e decréscimo da banda S--.

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

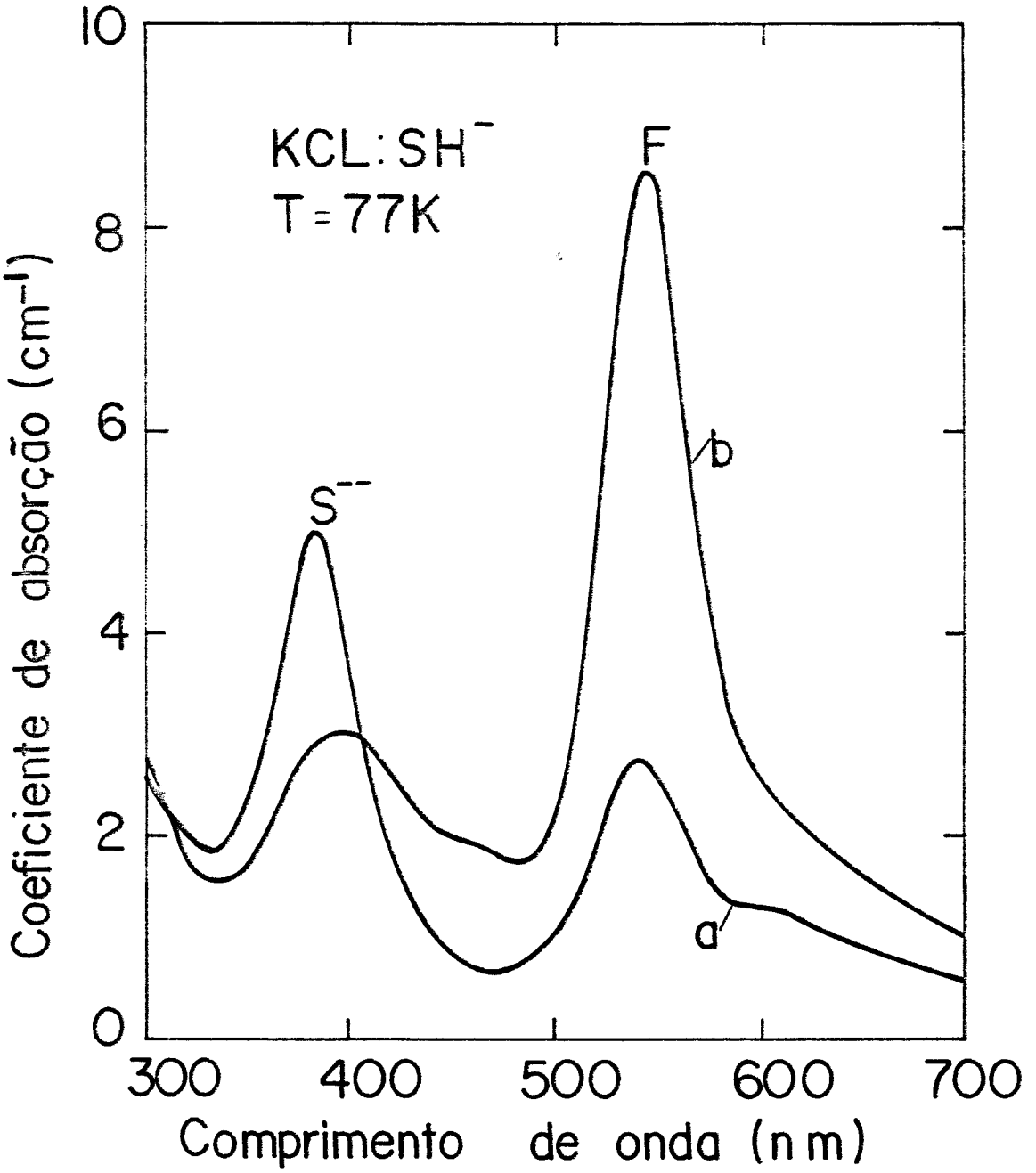


FIGURA 13 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH- APÓS OS SEGUINTES TRATAMENTOS (DESTRUIÇÃO DOS CENTROS)

a - RX + 60 min de luz branca à -40°C + 15 min no escuro à temperatura de 27°C.

b - + 24 horas no escuro à 27°C.

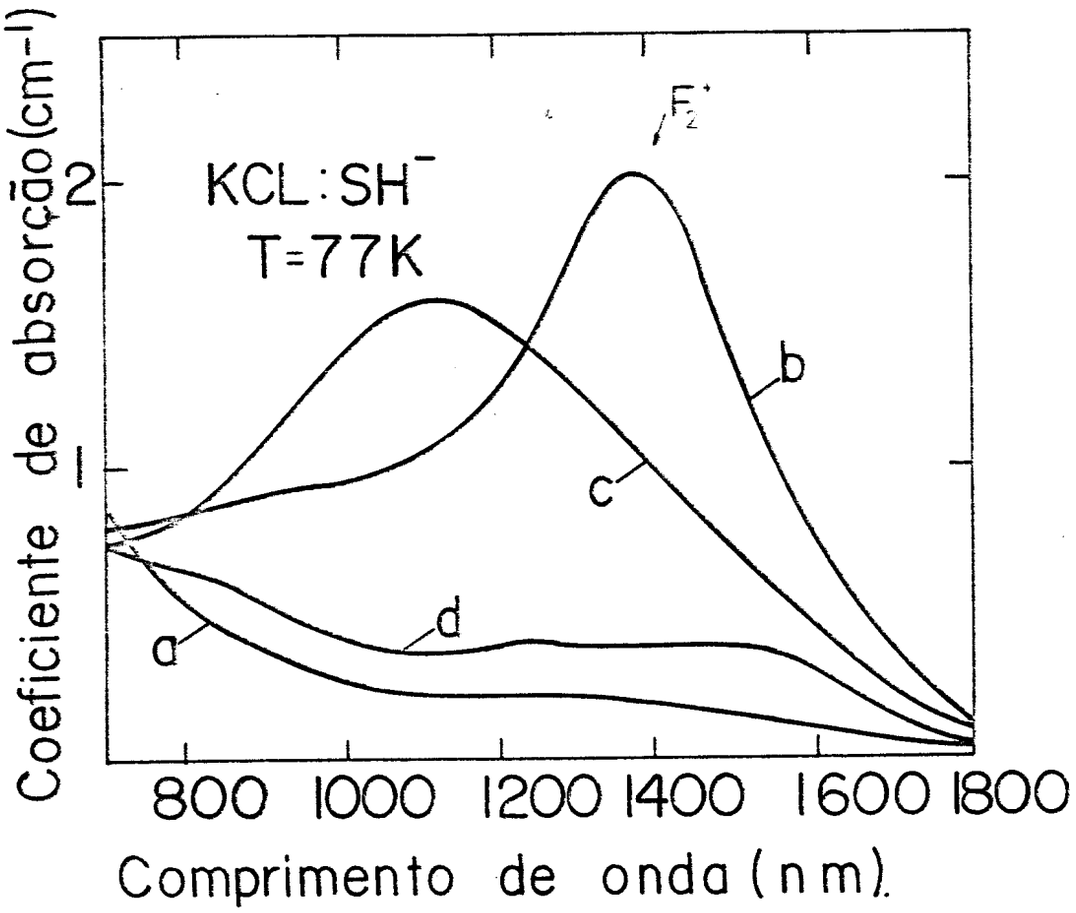


FIGURA 14 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRA-VERMELHO DO SISTEMA KCl:SH-, APÓS OS SEGUINTES TRATAMENTOS:

a - RX (90KV; 20mA; 1mm Al; -40°C; 4h).

b - 60 min de luz branca à -40°C.

c - 15 min no escuro à 0°C.

d - 15 min no escuro à 50°C.

2.6 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRA-VERMELHO DISTANTE QUE ACOMPANHARAM OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO E DESTRUIÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-

Afim de conhecer mais detalhadamente os processos de formação e destruição dos centros F_2^+ em KCl:SH-, foram realizadas medidas de absorção óptica no infravermelho distante (400 à 2800 cm^{-1}), à temperatura de 77K, entre cada passo dos processos de produção e destruição dos centros F_2^+.

As medidas de absorção ópticas no infra-vermelho distante, foram obtidas como espectrômetro PERKIN-ELMER (180), sendo que a amostra estava no criostato JANIS-DT com janelas de CsI. A temperatura das medidas foram monitoradas por um termistor da LAKE-SHORE CRYOTRONICS Inc - CGR 2178, com calibração entre 10 e 80K. A temperatura dos tratamentos (-40ºC), foram monitoradas por um termistor de platina com calibração entre 70 e 300K, que está acoplado ao controlador de temperatura da CRYOGENIC RESEARCH modelo TC-103. Somente as bandas de absorção do SH- para vibrações de alongamento no eixo S-H e a banda de absorção do H- para o modo localizado, foram possíveis de identificar. (figura 15), não permitindo qualquer ligação com a produção ou destruição dos centros F_2^+.

2.7 - CONCLUSÃO

O provável processo de formação dos centros F_2^+ a

2.7 - CONCLUSÃO

O provável processo de formação dos centros F_2^+ a partir de cristais de halogenetos alcalinos dopados com SH^- ou OH^-, descrito por Luty [11,12], é confirmado em $KCl:SH^-$, pois observamos um aumento das bandas de absorção dos defeitos S^{--} e F_2^+ com o decréscimo da banda de absorção dos centros F, figura 11. Isso caracteriza a forte competição dos defeitos S^-, na captura de elétrons, com as vacâncias aniônicas. Após os centros S^- aprisionarem os elétrons liberados pela fotoionização dos centros F, temos um aumento da banda de absorção dos centros S^{--}. O aumento da banda de absorção dos centros F_2^+ se dá, devido às vacâncias aniônicas, também originadas da fotoionização dos centros F, se ligarem com centros F não atingidos pela luz, formando assim centros F_2^+. A falta de elétrons no sistema total contribui para o aumento da estabilidade dos centros F_2^+, pois impede a formação do processo inverso, isto é:

centro F_2^+ ---→ vacâncias aniônicas (F^+) + centros F

O processo de destruição dos centros F_2^+ se dá no escuro à temperatura superior à -40ºC (estabilidade crítica). O provável processo de destruição é o seguinte: Atingindo a temperatura de estabilidade crítica (-40ºC), os centros F_2^+ se decompõe em vacâncias aniônicas e centros F (aumento da banda de absorção, figura 13). Essas vacâncias aniônicas irão competir com os centros S^{--} na posse dos elétrons, diminuindo assim a quantidade de centros S^{--}, e aumentando ainda mais a concentração de centros F, pois :(vacância aniônica + elétron cedido pelo S^{--} ---→ centro F). Se este processo ocorre sob luz referente a banda

F, haverá fotoionização dos centros F, produzindo elétrons e vacâncias aniônicas, não sendo observada a presença de centros tipo F. Não é possível a monitorização da banda de absorção das vacância aniônicas (F^+), pois esta situa-se na região UV, próxima a transição fundamental (~6eV).

III - ESTUDO DO GRAU DE ALINHAMENTO DOS CENTROS F_2^+

3.1 - A REORIENTAÇÃO DOS CENTROS F_2^+

Se a radiação luminosa utilizada na preparação dos centros F_2^+ (luz branca), não for polarizada, os centros F_2^+ são igualmente distribuídos nas seis direções ⟨110⟩ possíveis. A orientação dos centros F_2^+ ao longo de uma direção ⟨110⟩ particular, ocorre durante o processo de desexcitação do centro do estado excitado $2p\Pi_u$, ao primeiro estado excitado relaxado $2p\Sigma_u^+$ [15]. Por exemplo, iluminando o cristal com luz de comprimento de onda igual à 496nm, (excitação da transição $1s\Sigma_g \dashrightarrow 2p\Pi_u$), propagando-se na direção [100] e linearmente polarizada na direção [011], todos os defeitos, exceto aqueles que tem eixo de vacância ao longo da direção [011], são excitados. No processo de desexcitação, ocorre uma mudança de orientação até que todos os defeitos estejam praticamente alinhados na direção [011]. Esse processo de reorientação foi observado a temperaturas de até 1.5K. Apesar da eficiência da reorientação aumentar com a temperatura, existe um decréscimo no número de centros durante o processo de reorientação, chegando praticamente à uma destruição total dos centros se a reorientação (bombeio com laser λ = 514,5nm), for efetuada acima de 120K, (possível processo de dissociação $F_2^+ + h\nu(T>120K) \dashrightarrow 2F^+ + e^-$).

O dicroísmo é normalmente estável ,no escuro até a temperatura de 240K, onde os defeitos são instáveis.

3.2 - CALCULO DO ALINHAMENTO E DO NÚMERO TOTAL DE CENTROS

O cálculo do grau de alinhamento ou orientação dos centros F_2^+, foi baseado em medidas do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para as transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções $\langle x \rangle (1s\sigma_g \dashrightarrow 2p_y\pi_u)$ e $\langle y \rangle$ $(1s\sigma_g \dashrightarrow 2p_x\pi_u)$, quando observadas com luz linearmente polarizada à +45°; 0°; -45°; 90° em relação a uma dada direção (ex: vertical).

Para um sistema não alinhado, a orientação da polarização linear do feixe de medida (prova), não modifica as medidas do coeficiente de absorção, pois os centros estão uniformemente distribuídos e consequentemente o número de transições excitadas é o mesmo para qualquer orientação da polarização linear. Se o sistema apresenta diferenças nas medidas do coeficiente de absorção para diferentes orientações da polarização, com certeza, os centros F_2^+ estão parcialemte ou totalemte alinhados numa dada direção. Nesse caso temos:

$$\langle \%y(\theta) \rangle . \alpha(\langle y \rangle) + \langle \%x(\theta) \rangle . \alpha(\langle x \rangle) = \alpha(\theta) \qquad (2)$$

onde:

$\langle \%y(\theta) \rangle$ = percentagem ou fração de transições dipolares elétricas linearmente polarizadas na direção $\langle y \rangle$, observadas com luz linearmente polarizada num ângulo (θ) com a vertical.

$\langle \%x(\theta) \rangle$ = percentagem ou fração de transições dipolares elétricas linearmente polarizadas na direção $\langle x \rangle$, observadas com luz linearmente polarizada num ângulo (θ) com a vertical.

$\alpha(\langle y \rangle)$ = coeficiente de absorção, numa dada energia, somente para a transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção $\langle y \rangle$ de um sistema totalmente alinhado,[6] figura 15.

$\alpha(\langle x \rangle)$ = coeficiente de absorção, numa dada energia, somente para a transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção $\langle x \rangle$ de um sistema totalmente alinhado,[6] figura 15.

$\alpha(\theta)$ = coeficiente de absorção em cm^{-1}, observado numa dada energia para a luz linearmente polarizada num ângulo (θ) com a vertical.

Como os valores de $\alpha(\langle y \rangle)$ e $\alpha(\langle x \rangle)$, foram obtidos na referência [6] e $\alpha(\theta)$ é o valor do coeficiente de absorção observado para a situação em questão, podemos resolver o sistema graficamene pois:

$$\langle \%y(\theta) \rangle = \alpha(\theta)/\alpha(\langle y \rangle) - \langle \%x(\theta) \rangle . \alpha(\langle x \rangle)/\alpha(\langle y \rangle) \qquad (3)$$

Num grafico de $\langle \%y(\theta) \rangle$ versus $\langle \%x(\theta) \rangle$, podemos traçar para cada valor de energia a curva correspondente a equação (3). Projetando o ponto de intersecção comum às curvas, nos respectivos eixos $\langle \%y(\theta) \rangle$ $\langle \%x(\theta) \rangle$, iremos obter a percentagem (ou a fração) de transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ que são excitadas por luz linearmente polarizada no ângulo (θ).

Exemplo: Para fins ilustrativos iremos estudar um caso individual, em que os centros F_2^+ estão parcialmente alinhados (situação denominada $3D_5$).

A tabela 1, apresenta os coeficientes de absorção das transições ‹x› e ‹y› dos centros totalmente alinhados [6],(figura 15) e também os coeficientes de absorção medidos com luz linearmente polarizada nos ângulos -45, 0, +45, 90 graus com à vertical, para diversos valores de energia .

	Ref [6]		Situação $3D_5$			
E(eV)	α‹x› u.a.	α‹y› u.a.	α(45) cm^{-1}	α(0) cm^{-1}	α(-45) cm^{-1}	α(90) cm^{-1}
2.40	23	107	1.21	0.93	0.88	1.19
2.42	38	142	1.67	1.23	1.20	1.58
2.44	55	142	1.96	1.43	1.29	1.98
2.46	73	125	2.23	1.60	1.33	1.94
2.48	92	97	2.38	1.71	1.33	1.98
2.50	106	71	2.45	1.75	1.30	1.95
2.52	110	50	2.38	1.68	1.15	1.80
2.54	98	33	2.10	1.43	0.93	1.53
2.56	75	21	1.68	1.11	0.68	1.16
2.58	50	12	1.13	0.73	0.41	0.80
2.60	33	6	0.70	0.43	0.20	0.48

TABELA 1 :- COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DAS TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS LINEARMENTE POLARIZADAS NAS DIREÇÕES ‹x› E ‹y› PARA OS CENTROS F_2^+ TOTALEMTE ALINHADOS [REF. 6].

- COEFICIENTE DE ABSORÇÃO MEDIDOS COM LUZ LINEARMENTE POLARIZADA NOS ÂNGULOS :+45, 0, -45, 90 GRAUS COM A VERTICAL, PARA DIVERSOS VALORES DE ENERGIA. NESTE CASO OS CENTROS F_2^+ ESTÃO PARCIALERMTE ALINHADOS.

Graficando cada caso da tabela 1, encontramos que:

$$\langle \%y(+45) \rangle = 0.27$$
$$\langle \%x(+45) \rangle = 0.75$$
$$\langle \%y(0) \rangle = 0.21$$
$$\langle \%x(0) \rangle = 0.53 \qquad (4)$$
$$\langle \%y(-45) \rangle = 0.28$$
$$\langle \%x(-45) \rangle = 0.30$$
$$\langle \%y(90) \rangle = 0.32$$
$$\langle \%x(90) \rangle = 0.53$$

Portanto para cada ângulo (θ) temos que:

$$\alpha(\theta) = N_T[\langle \%x(\theta) \rangle + \langle \%y(\theta) \rangle] \qquad (5)$$

onde: $\alpha(\theta)$ = coeficiente de absorção em cm^{-1}, observado com luz linearmente polarizada num ângulo (θ) com a vertical, num comprimento de onda previamente escolhido.

N_T = número total de defeitos por unidade de coeficiente de absorção observado no comprimento de onda pré determinado.

Estabelecendo: 496nm (2.5 eV) como comprimento de onda pré-estabelecido, e combinando os resultados da tabela 1 com os dá equação 5, obtemos:

$$\theta = +45^o \dashrightarrow N_T = 2.45/(0.27 + 0.75) = 2.40$$
$$\theta = 0^o \dashrightarrow N_T = 1.75/(0.21 + 0.53) = 2.36 \qquad (6)$$
$$\theta = -45^o \dashrightarrow N_T = 1.30/(0.28 + 0.30) = 2.24$$
$$\theta = 90^o \dashrightarrow N_T = 1.95/(0.32 + 0.53) = 2.29$$

portanto o valor médio é: $N_T = 2.33 \pm 0.07$ defeitos/α(2.5 eV).

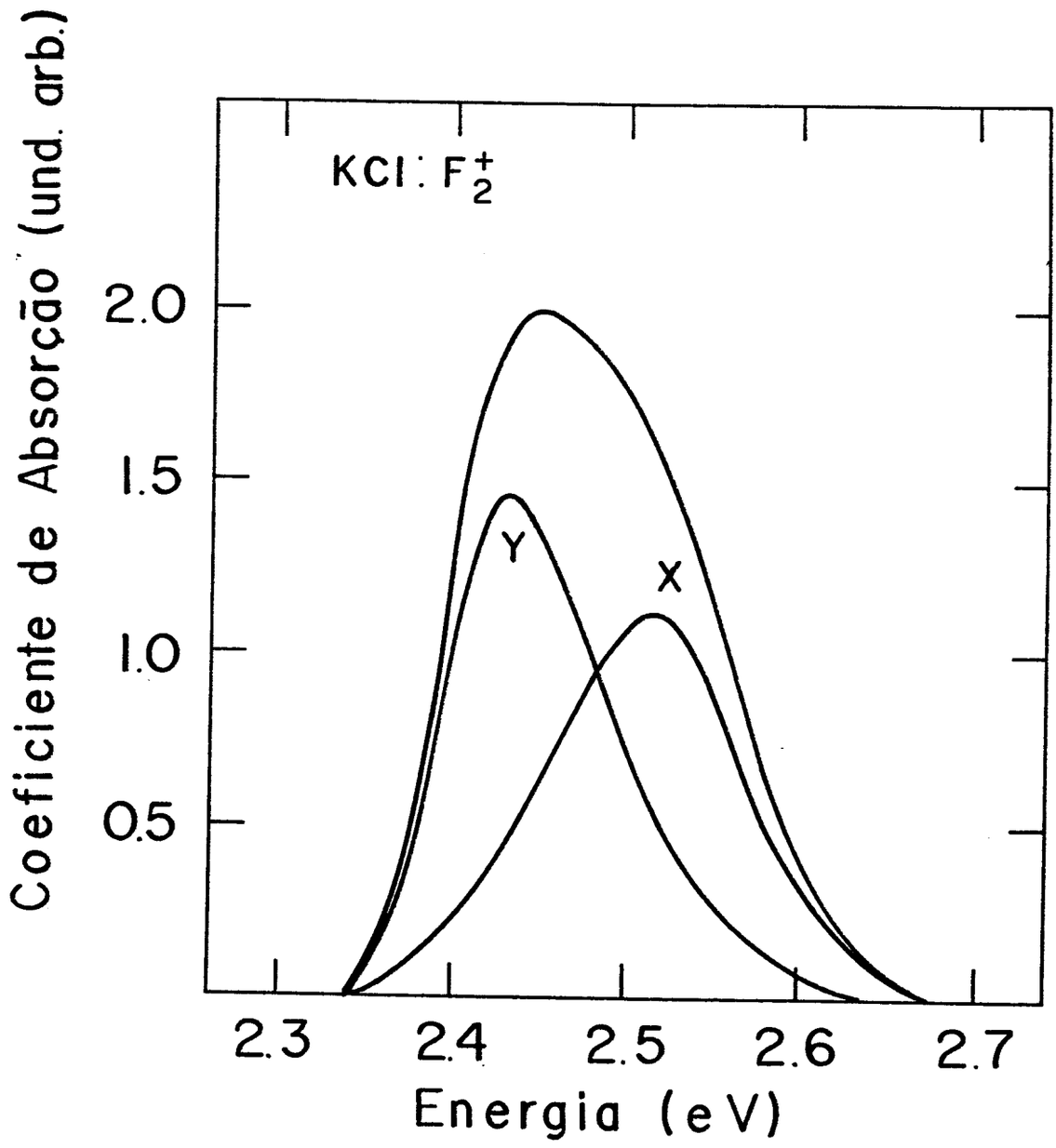


FIGURA 15: ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES LINEARMENTE POLARIZADAS NAS DIREÇÕES (x) E (y), ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$) DO CENTRO F_2^+ TOTALMENTE ALINHADO, [6].

Podemos calcular agora o número de defeitos em cada uma das seis possiveis orientações, utilizando o seguinte raciocínio : Obedecendo a notação da figura 16 e se n_i é o número de defeitos na orientação i, com i = 1,2...6., e fazendo a projeção do campo elétrico, da luz linearmente polarizada no ângulo (θ), na direção do defeito i, obtemos:

$$\langle \%y(+45^\circ) \rangle = (n_3 + n_4 + n_5 + n_6)/2$$

$$\langle \%x(+45^\circ) \rangle = n_2 + (n_3 + n_4 + n_5 + n_6)/4$$

$$\langle \%y(0^\circ) \rangle = n_5 + n_6$$

$$\langle \%x(0^\circ) \rangle = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)/2 \qquad (6)$$

$$\langle \%y(-45^\circ) \rangle = (n_3 + n_4 + n_5 + n_6)/2$$

$$\langle \%x(-45^\circ) \rangle = n_1 + (n_3 + n_4 + n_5 + n_6)/4$$

$$\langle \%y(90^\circ) \rangle = n_3 + n_4$$

$$\langle \%x(90^\circ) \rangle = (n_1 + n_2 + n_5 + n_6)/2$$

Resolvendo o sistema para a situação ($3D_5$) e normalizando para que o número total de defeitos seja igual a 1. obtemos:

$$n_1 = 0.467$$

$$n_2 = 0.126$$

$$n_3 = 0.112$$

$$n_4 = 0.112$$

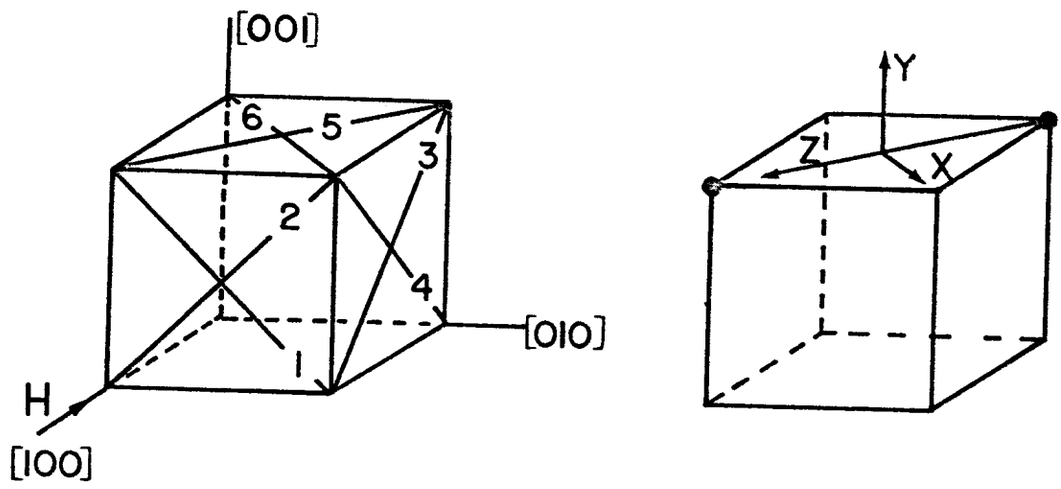
$$n_5 = 0.092$$

$$n_6 = 0.092$$

$$\sum_{i}^{1\to6} ni = 1.001$$

onde:

n_i = fração de defeitos na posição i.



OBS: Os números representam as transições dipolares elétricas lineramente polarizada na direção ‹z›. A direita, tem-se a representação das transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções ‹x›, ‹y›, ‹z›.

FIGURA 16: ESQUEMA REPRESENTANDO AS SEIS POSSÍVEIS ORIENTAÇÕES PARA O CENTRO F_2^+.

IV - DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO

O Dicroísmo Circular Magnético (DCM) de uma banda de absorção (emissão) óptica, é por definição a absorção (emissão) diferencial da luz circularmente polarizada a direita (+) e a esquerda (-). Algumas substâncias apresentam este efeito naturalmente, enquanto que outras somente sob ação de campos magnéticos. A este último, dá-se o nome de DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO (DCM), para a luz propagando-se na mesma direção do campo magnético externo. Uma análise teórica, pode ser obtida utilizando o seguinte raciocínio: sendo σ^+ e σ^- as transições do efeito Zeeman e $I^\pm$ e $I_0^\pm$ as intensidades transmitidas e incidentes, respectivamente, das luzes $\sigma^\pm$. Temos da relação de Bourguer que:

$$I^\pm = I_0^\pm \exp[-\ell\alpha(\sigma^\pm)] \qquad (8)$$

onde ℓ é a espessura da amostra, e $\alpha(\sigma)$ o coeficiente de absorção por unidade de comprimento.

Se definirmos o sinal do Dicroísmo Circular Magnético por:

$$S_{DCM} = (I^+ - I^-)/(I^+ + I^-), \qquad (9)$$

a população eletrônica do estado fundamental pode ser definida por:

$$P = (n^+ - n^-)/(n^+ + n^-) \qquad (10)$$

onde n^+ e n^- são as populações dos estados de spins +1/2 e -1/2,

respectivamente. É interessante notar que no equilíbrio térmico P é negativo. Em termos da dependência de P, é conhecido [16], que o sinal do dicroísmo circular magnético (S_{DCM}) pode ser dividido em duas componentes:

$$S_{DCM} = S_P(P) + S_D(H_0) \qquad (11)$$

onde S_P é a contribuição paramagnética e depende da diferença de população dos subníveis do estado fundamental, isto é, da polarizabilidade (P) e portanto do valor de $g\beta H/kT$. Ela aparece após a aplicação do campo magnético, com uma constante de tempo T_1, com a qual se estabelece uma nova distribuição de Boltzman de equilíbrio, para o estado fundamental. O termo S_D é a contribuição diamagnética. Seu responsável é a pequena diferença nos primeiros momentos [17], devido ao desdobramento Zeeman das transições opostas σ^+ e σ^- [18]. Este dicroísmo depende do campo magnético, mas é independente das populações dos subníveis, e consequentemente da temperatura, aparecendo imediatamente após a aplicação do campo.

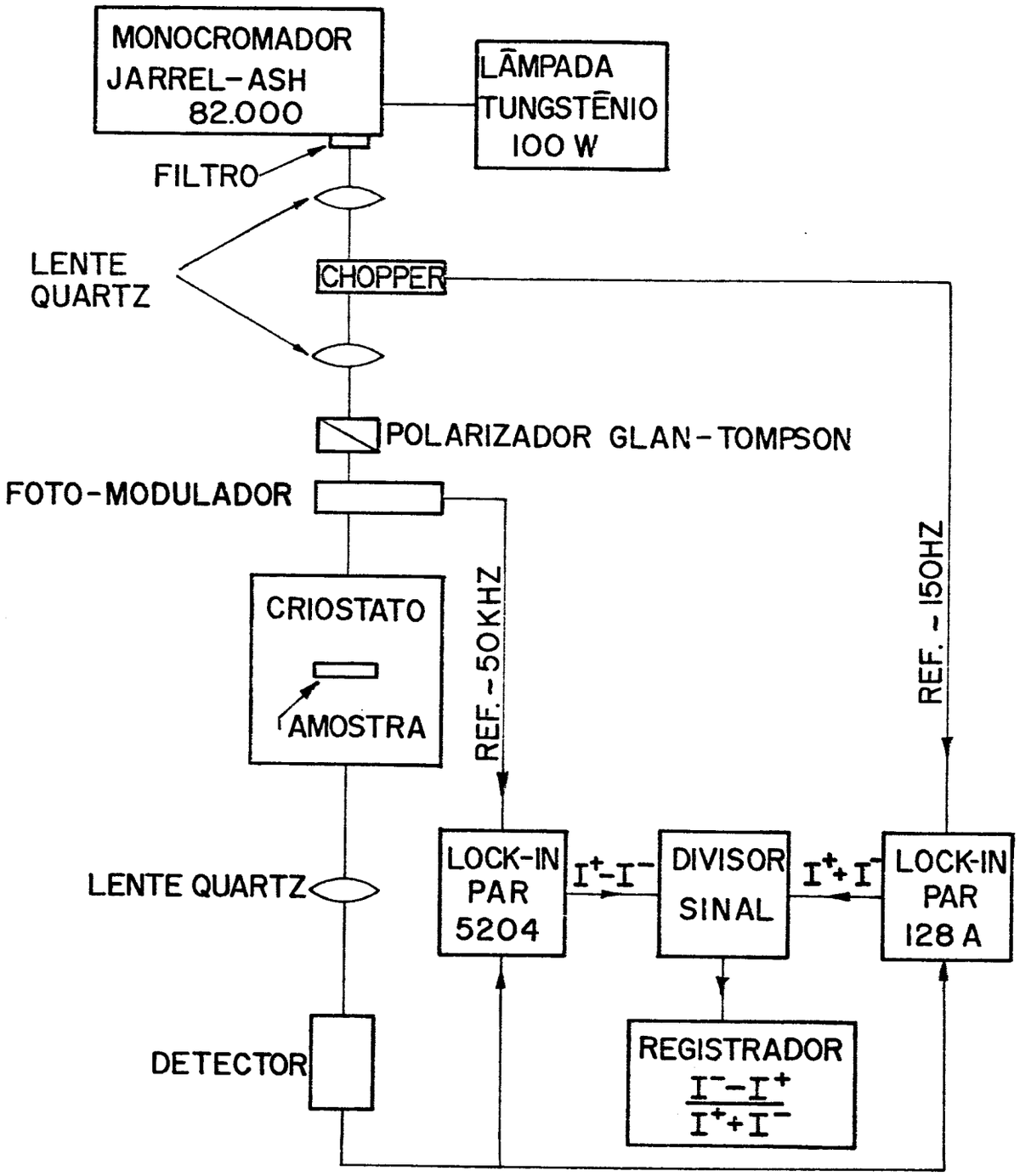
4.1 - DETECÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO

A detecção do DCM, foi efetuada da seguinte maneira:(figura 17). A luz utilizada é gerada por uma fonte halogênea da Oriel de 100W, (modelo 7340 série 155). O espectro é diferenciado, utilizando um monocromador da Jarrel-Ash (82-000 série 0.5 meter), com rede de difração de reflexão de 1180linhas/mm com dispersão de 16Å/mm, para a região visível. Para o infra-vermelho, a rede utilizada é de 590 linhas/mm, com uma dispersão de 32Å/mm. Antes da luz atingir a amostra, sua intensidade é modulada através de um chopper (PAR 192 série 18102) numa frequência f_1~150Hz. Em seguida, faz-se a modulação da polarização entre os estados $\sigma+$ e $\sigma-$ simetricamente, na frequência f_2(~50KHz), usando um sistema foto-elástico da Morvue, modelo PEM-3. Este sistema possue um elemento opticamente transparente, sujeito a uma tensão mecânica oscilante, criando assim uma birrefringência periódica. Desta forma, a intensidade incidente na amostra montada no criostato supercondutor, pode ser dada por:

$$I_0^{\pm}(t) = f(t)\ I_0^{\pm}[1 \pm sen(wt)] \qquad (12)$$

onde f(t) é a modulação da intensidade feita pelo chopper

w é a frequência de modulação da polarização ($f_2 = w/2\pi$)



DETECTOR: VISÍVEL - FOTOMULTIPLICADORA EMI 9558 QA

INFRA-VERMELHO-GERMANIUM J16D - JUDSON INC.

FIGURA 17 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO

A intensidade da luz que atinge o detector, (visível-fotomultiplicador EMI-9558QA; infra-vermelho - detector de Germânio - Judson J16-D) é a soma das intensidades transmitida pela amostra, e pode ser dada por:

$$I^+(t) + I^-(t) = f(t)(I^+ + I^-) + f(t)(I^+ - I^-)\,\mathrm{sen}(wt) \qquad (13)$$

O primeiro termo, corresponde ao valor AC na frequência de modulação da intensidade (f_1). O segundo termo, corresponde ao valor AC na frequência de modulação da polarização (f_2). Utilizando simultaneamente dois Lock-ins, um sintonizado em f_1 e o outro em f_2, podemos separar os dois sinais e obter os respectivos valores em RMS das funções $[f(t)(I^+ - I^-)\mathrm{sen}(wt)]$ e de $[f(t)(I^+ + I^-)]$. Como f(t) é uma função aproximadamente quadrada, (gerada pelo chopper) temos:

$$\mathrm{RMS}[f(t)(I^+ + I^-)] = (\sqrt{2}/\pi)(I^+ + I^-) \qquad (14)$$

$$\mathrm{RMS}[f(t)(I^+ - I^-)\mathrm{sen}(wt)] = (\sqrt{2}/8)(I^+ - I^-) \qquad (15)$$

Fazendo a divisão dos sinais através de um módulo divisor de sinal existente no lock-in PAR-5402, encontramos o seguinte:

$$\text{SINAL DETECTADO} = (\pi/8)\{(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)\} = (\pi/8)S \qquad (16)$$

onde S é definido com sendo a medida do dicroísmo,portanto:

$$S = (8/\pi).\ \text{SINAL DETECTADO} \qquad (17)$$

Para medidas de pequeno dicroísmo (S_{DCM} < 0.5), é necessário que os lock-ins possuam diferentes sensibilidades pois $(I^+ + I^-) \gg (I^+ - I^-)$. Desta maneira, o sinal detectado deve ser corrigido pelo fator de escala, pois as saídas dos lock-ins são independentes de sua sensibilidade. Portanto:

$$S = (8/\pi)(\text{SINAL DETECTADO}).(\text{FATOR DE ESCALA}) \qquad (18)$$

onde: FATOR DE ESCALA = [ESCALA DE MEDIDA DE $(I^+ - I^-)$ DIVIDIDO PELA ESCALA DE MEDIDA DE $(I^+ + I^-)$]

Para testar a normalização do sistema de medida do DCM, inserimos, depois do modulador foto-elástico, um polarizador circular (HNCP 37 - Polaroid), para a região visível. Para o infra-vermelho, o polarizador circular era composto de uma lâmina de $\lambda/4$ acromática (660 - 1200nm) (B.Halle), e um polarizador linear Glan-Thompson (B.Halle), com seus eixos formando 45º. Em ambos os casos, a razão dos sinais detectados pelos lock-ins, era da ordem de 0.39, significando portanto, um DICROÍSMO CIRCULAR da ordem de 0.993.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
FÍSICA

4.1.1 - DETECÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM EMISSÃO

A detecção do dicroísmo circular magnético em emissão, na região visível, foi efetuado de maneira semelhante que em absorção. O arranjo experimental utilizado é descrito na figura 18. Um laser de Argônio com até 200mW, foi utilizado para excitar o cristal, podendo o comprimento de onda de seu feixe, ser sintonizado em 488.0nm, 496.5nm, ou em 514.5nm. O feixe do laser é então modulado por um chopper e linearmente polarizado por um polarizador Glan-Thompson (B.Halle). Em seguida, o feixe atinge a amostra paralelamente ao campo magnético. A luminescência (600nm) que é colimada por lentes de quartzo, atinge o modulador foto-elástico Morvue PEN-3, e outro polarizador linear à 45 graus com o fotomodulador. Esta luminescência é agora analizada por um monocromador Bauch-Lomb e finalmente focada na fotomultiplicadora EMI-9558QA. O sinal, é então analizado de maneira idêntica que em absorção.

O teste da normalização do Dicroísmo Circular Magnético em emissão, foi efetuada inserindo um polarizador circular antes do modulador foto-elástico. Nestas condições, o sinal do DC do polarizador foi de aproximadamente 0.993, idêntico que em absorção.

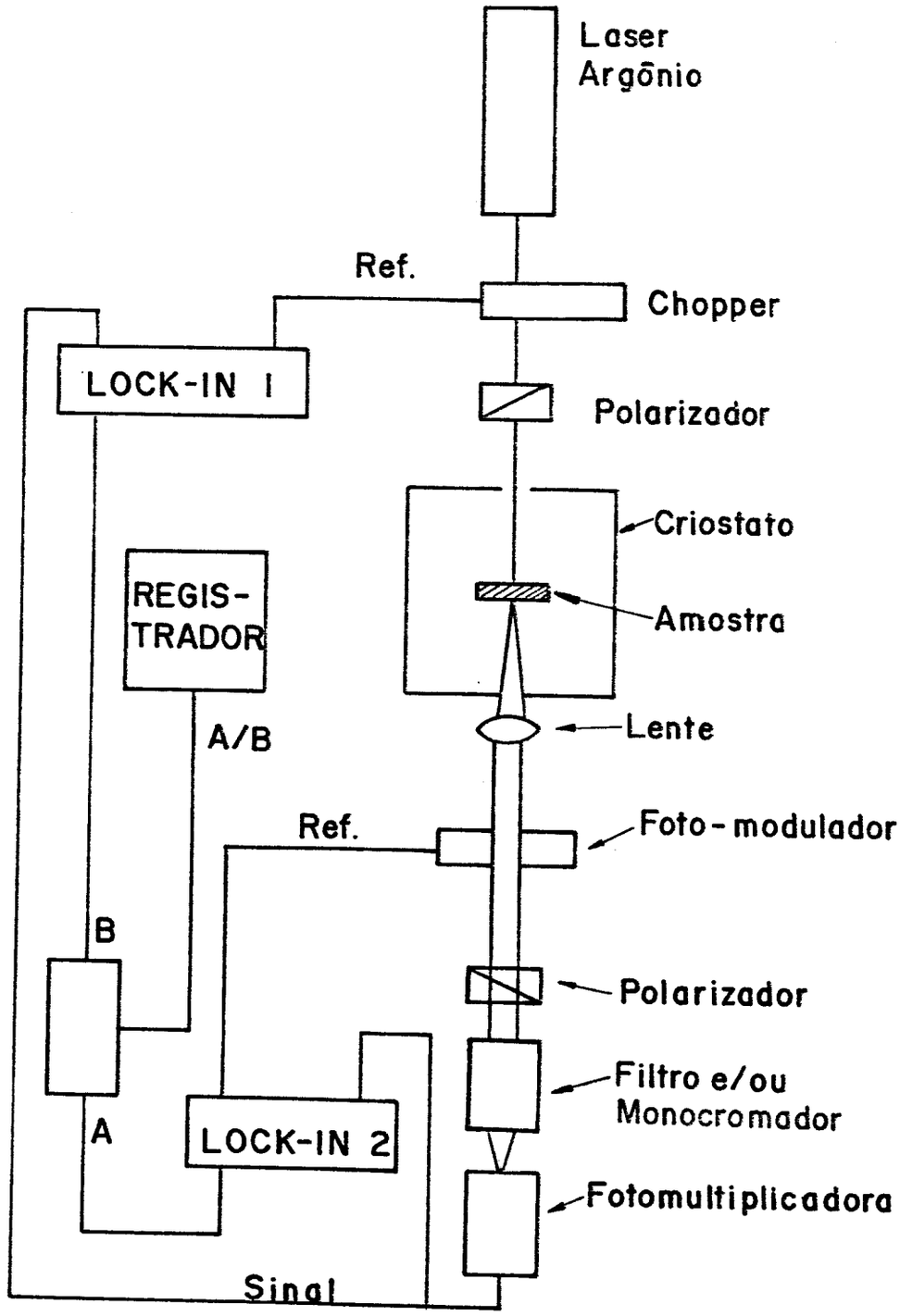


FIGURA 18 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM EMISSÃO

4.1.2 - CRIOSTATO SUPERCONDUTOR

O criostato supercondutor é do tipo SPECTROMAG 4, projeto Nº W22933 e foi contruido pela Oxford Instruments. Este criostato possue um reservatório externo de Nitrogênio líquido, utilizado como blidagem de radiação. Possue uma bobina supercondutora de fio Nb-Ti, montada sobre uma matriz de resina epoxy, podendo fornecer campos magnéticos de até 50KGauss, com homogeneidade de 1 parte em 10.000, no volume de uma esfera de 1cm de diâmetro. A bobina está montada num segundo reservatório ou anti-Dewar (reservatório de Hélio) que possue uma comunicação com a câmara de amostra, podendo o fluxo de Hélio na amostra ser regulado por uma válvula de agulha. A temperatura da câmara, pode ser controlada de 300K à 4.2K, utilizando Hélio líquido e de 4.2K à 1.2K, bombeando o Hélio na câmara com um sistema de bombeamento da Edwards, tipo Roots.

A monitorização do campo magnético pode ser efetuada através de duas sondas Hall, ou então monitorando-se a corrente na bobina.

A energização do magneto pode ser efetuada no modo voltage constante ou corrente constante. Nossas medidas foram todas obtidas no modo corrente constante. Neste modo, a fonte do magneto deve ser alimentada por uma rampa externa de 0 a 5 Volts, correspondendo a uma saída de corrente de 0 a 60 Amperes, com estabilidade maior que 0.1%. A fonte do magnéto é a MK-3 e o gerador de rampa utilizado é o SG-3 ambos da Oxford Instruments. Todas as medidas efetuadas com campo magnético fixo, foram obtidas com o sistema no modo persistente.

O criostato possue também um medidor de nível de Hélio (Oxford Instruments), cujo sensor é de fio supercundutor, tenco

500mm de comprimento para uma monitorização de 0 a 100% (9 litros de Hélio liquido).

Foram utilizados dois dedos frio, um para medidas óptica e outro para as medidas de Detecção óptica da Ressonância Paramagnética Eletrônica. Ambos possuem um termistor da Lake-Shore modelo GRG-1-1000, (para a óptica C2218 e para a DOEPR C2226), com calibração entre 1.4 a 80K. Medidas de temperatura superiores à 80K, são obtidas através de um termo-par de Ouro + 0.03% de Ferro/Chromel, acoplado ao controlador de temperatura DTC-2 da Oxford Instruments. Este equipamento permite controlar a temperatura no intervalo de 4.2 a 300K, sendo sua leitura digital e transcodificada de milivolts para graus Kelvin se a referência do termo-par está a temperatura de Nitrogênio líquido. O aquecedor que está acoplado ao controlador de temperatura, é de fio não magnético de Lake-Shore tipo NC-32-200 (10.5Ω/ft), podendo fornecer até 30W ao dedo frio.

Como as dimensões do criostato supercondutor são maiores que a câmara de medida do espectrômetro Cary-17, (além dos problemas magnéticos), as medidas de absorção ópticas que acompanharam o dicroísmo circular magnético, foram obtidas através de dois sistemas, os quais são descritos a seguir.

4.2 - EQUIPAMENTOS DE MEDIDA DE ABSORÇÃO ÓPTICA QUE ACOMPANHARAM O DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO

As medidas de absorção ópticas das amostras já inseridas no criostato supercondutor, foram obtidas utilizando dois sistemas de medidas. O primeiro é um sistema de feixe único, gerado por uma lâmpada halogênea de Tungstênio (100W), e diferenciado por um monocromador Jarrel-Ash (82-000 série 0.5 meter). A luz emergente do monocromador é modulada através de um chopper (f_1 ~150Hz), e atinge o criostato supercondutor com e sem amostra. Em seguida o sinal luminoso é transformado em elétrico pela fotomultiplicadora (EMI 9558QA) ou pelo foto-detector (PbS 2417), dependendo da região espectral onde as medidas são efetuadas. O sinal elétrico é então analizado por um lock-in, cuja saída é monitorada por um registrador (y,t). Desta maneira, obtemos os valores das intensidades incidentes (I_o) e transmitidas (I), como função do comprimento de onda. A razão logarítmica de I_o e I ($\log[I_o/I]$), pode ser calculada manualmente, obtendo assim o espectro de absorção da amostra em unidades de densidade óptica.

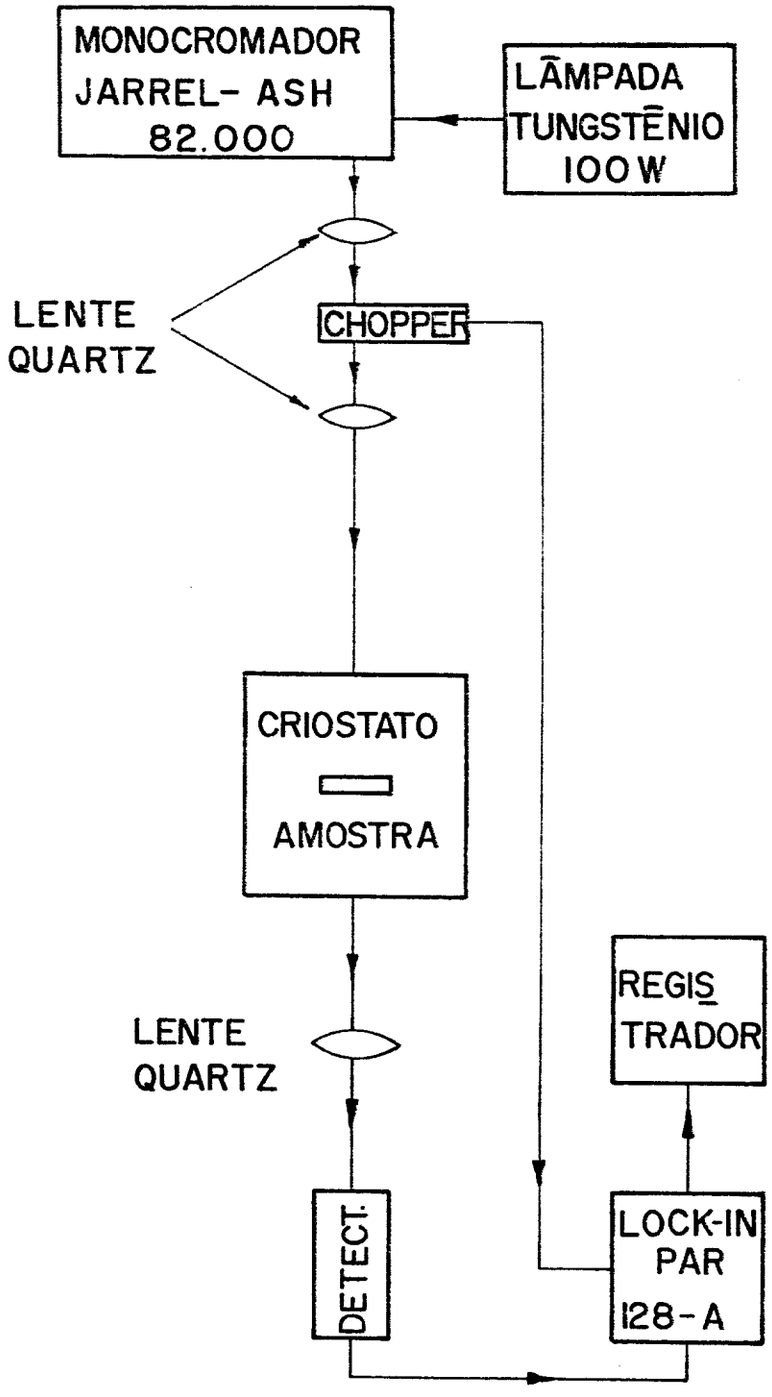
A figura 19, descreve o arranjo experimental do sistema de medida de aborção óptica utilizando o sistema de feixe único.

O segundo processo é constituido de um sistema de duplo feixe, construido em nossas oficinas. Por este método, as intensidades I_o e I são obtidas simultaneamente, pois um chopper de pás espelhadas, divide o feixe em duas porções, das quais, somente uma atinge a amostra. Em seguida, os dois feixes são modulados por um segundo chopper (duplo), (Ex: 450Hz e 375Hz), e então os feixes são recombinados e detectados pela fotomultiplicadora ou pelo foto-detector. Dois lock-ins

amplificam os sinais nas frequências sintonizadas e a razão logarítmica de I_0 e I é obtida pelo divisor logaritmo existente no lock-in PAR-5204. O sinal de saida é registrado no registrador (y,t) em unidades de densidade óptica.

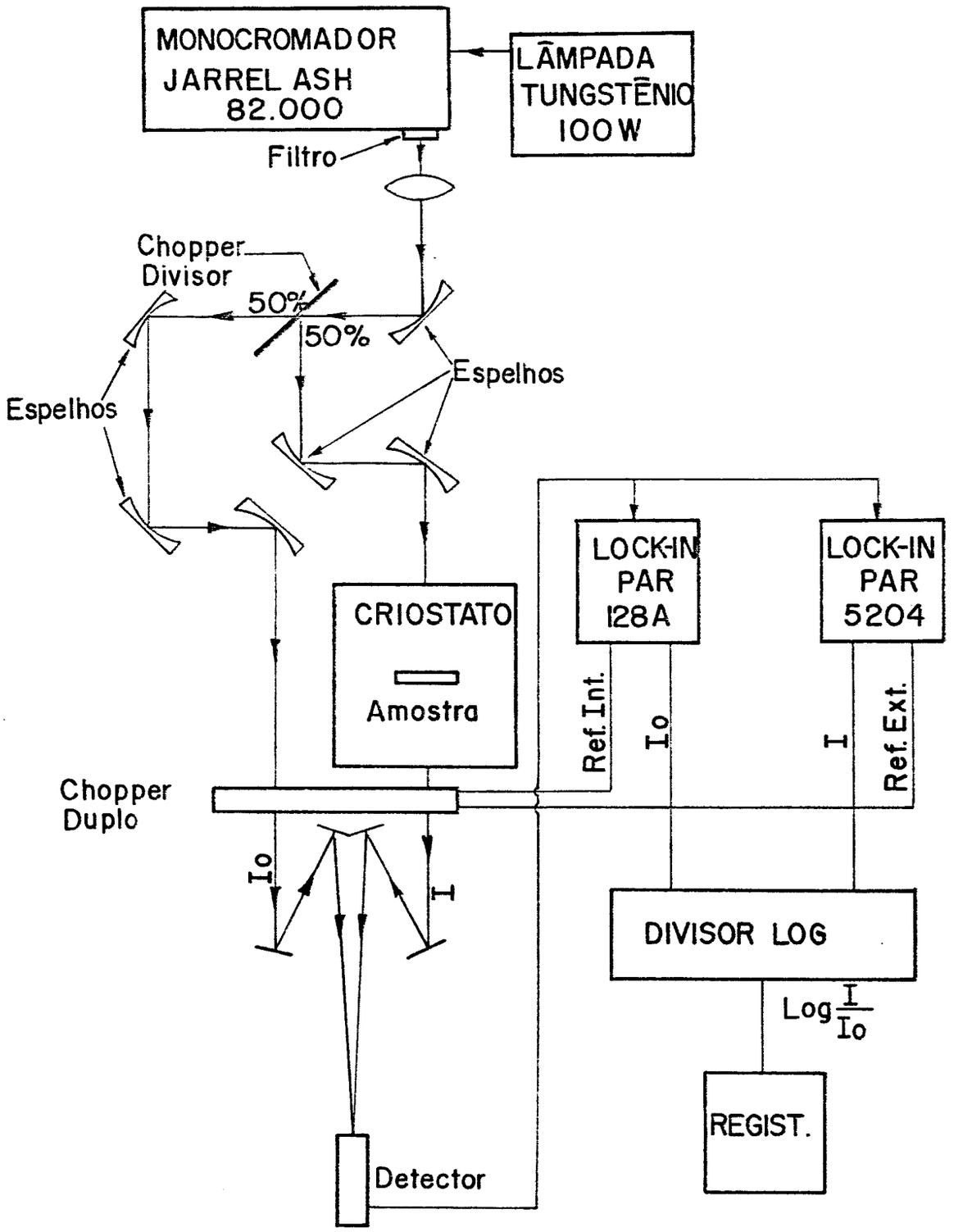
A figura 20, descreve o arranjo experimental do sistema de medida de absorção por duplo feixe.

O fato de ora as medidas serem obtidas por feixe único e ora feixe duplo, foi simplesmente por conveniência de alinhamento do sistema óptico.



DETECTOR: VISÍVEL FOTOMULTIPLICADORA EMI 9558 QA
INFRA-VERMELHO- PbS 2417-INFRA RED INC

FIGURA 19 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICAS COM FEIXE ÚNICO.



DETECTOR: VISÍVEL FOTOMULTIPLICADORA EMI 9558 QA

INFRA-VERMELHO - Pb-5 2417 — INFRA RED INC

FIGURA 20 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICAS COM DUPLO FEIXE.

4.3 - DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os primeiros métodos e resultados de Detecção óptica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (DORPE), foram obtidos em 1959, em estudos do Cr^{+3} em Rubi [19,20,21]. Um estudo completo e suas várias técnicas são apresentados por Geschwind [22]. Nós utilizamos o método de DORPE utilizado por Mollenauer [23] para estudos dos centros F. Este método consiste no seguinte: quando transições de micro-onda são induzidas na ressonância da cavidade entre os estados fundamentais ±1/2, irá ocorrer um aumento de população do subnível +1/2 e consequentemente uma diminuição da população do subnível -1/2. Essa nova distribuição de população irá alterar o valor da polarizabilidade eletrônica P do estado fundamental, que pode ser monitorada através do sinal do dicroísmo circular magnético. Se a injeção de Micro-Ondas for suspensa, o sistema irá se recompor e o sinal do DCM alterado, se reestabelecerá com uma constante de tempo T_1, que é o tempo de relaxação spin-rede de estado fundamental.

Na ressonância, a diferença de energia entre os subníveis Zeeman é igual a energia da micro-onda que atinge a amostra. Portanto:

$$h\nu = g\beta H \qquad (19)$$

onde: h = constante de Plank

ν = frequência da micro-onda

g = fator de Landé para o desdobramento

β = magneton de Bohr

H = campo magnético

possibilitando portanto a medida do fator de Landé (g), e do tempo de relaxação spin-rede do estado fundamental.

4.3.1 - EXPERIMENTO DA DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O fator de Landé (g), foi obtido utilizando um sistema semelhante ao de detecção do DCM descrito anteriormente. Nesse experimento, o dedo frio é um guia de onda (banda X), que na extremidade interna possue uma cavidade ressonante (Q - 2200) com furos laterais, para que o tratamento luminoso e as medidas ópticas pudessem ser realizadas no interior do criostato supercondutor.

A amostra é montada no centro da cavidade, e para evitar o seu tombamento, ela é fixada por meio de um pequeno suporte de teflon apoiado nas paredes das cavidade (figura 21). Como era de se esperar, o suporte de amostra introduz uma pequena alteração nas caracteristicas da cavidade, (diminuição na frequência de ressonância).

Em contato externo com a cavidade resonante, temos dois sensores de temperatura, um termistor Lake-Shore e um termopar (ferro-ouro) ambos citados anteriormente (capítulo 4.1.2).

A geração das micro-ondas é feita com um Klystron (VA-217H), que tem sua grade modulada pela base horizontal do osciloscópio (Tektronics 547). Para evitar desvios, e o sistema sair da ressonância, o dip da cavidade é continuamente monitorado via osciloscópio e comparado com o dip de um frequencímetro inicialmente centrado na ressonância.

Na figura 21, apresentamos o desenho da cavidade ressonante e o suporte de amostra. Na figura 22, o arranjo experimental de geração e transmissão de micro-ondas. Utilizando o arranjo descrito acima, foi possível monitorar o DCM dos centros F_2^+, na ausência de centros F, com uma constante de tempo

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

igual a 1 segundo, desde H = 0 até H = 5.0KGauss, continuamente na velocidade de 59 Gauss/min. Detectada a ressonância, seu máximo pode ser sintonizado, variando-se o campo magnético de até 2 em 2 Gauss.

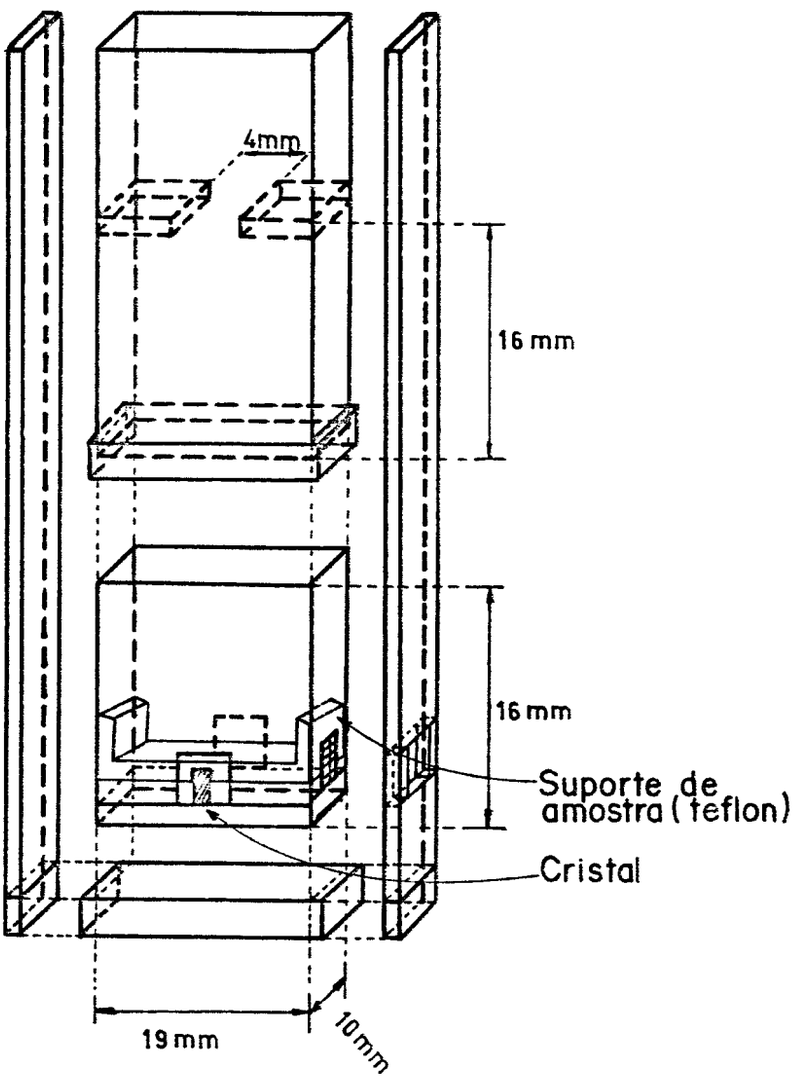


FIGURA 21 - CAVIDADE RESSONANTE E SUPORTE DE AMOSTRA

A calibração do campo magnético como função da corrente na bobina, foi efetuada utilizando como amostra o DPPH e observando o dip da cavidade em condição de ressonância, EPR convencional). O valor médio encontrado foi de (H = 202.19 Gauss/mV), isto é, 202.19 Gauss por milivolts no monitor de corrente da bobina.

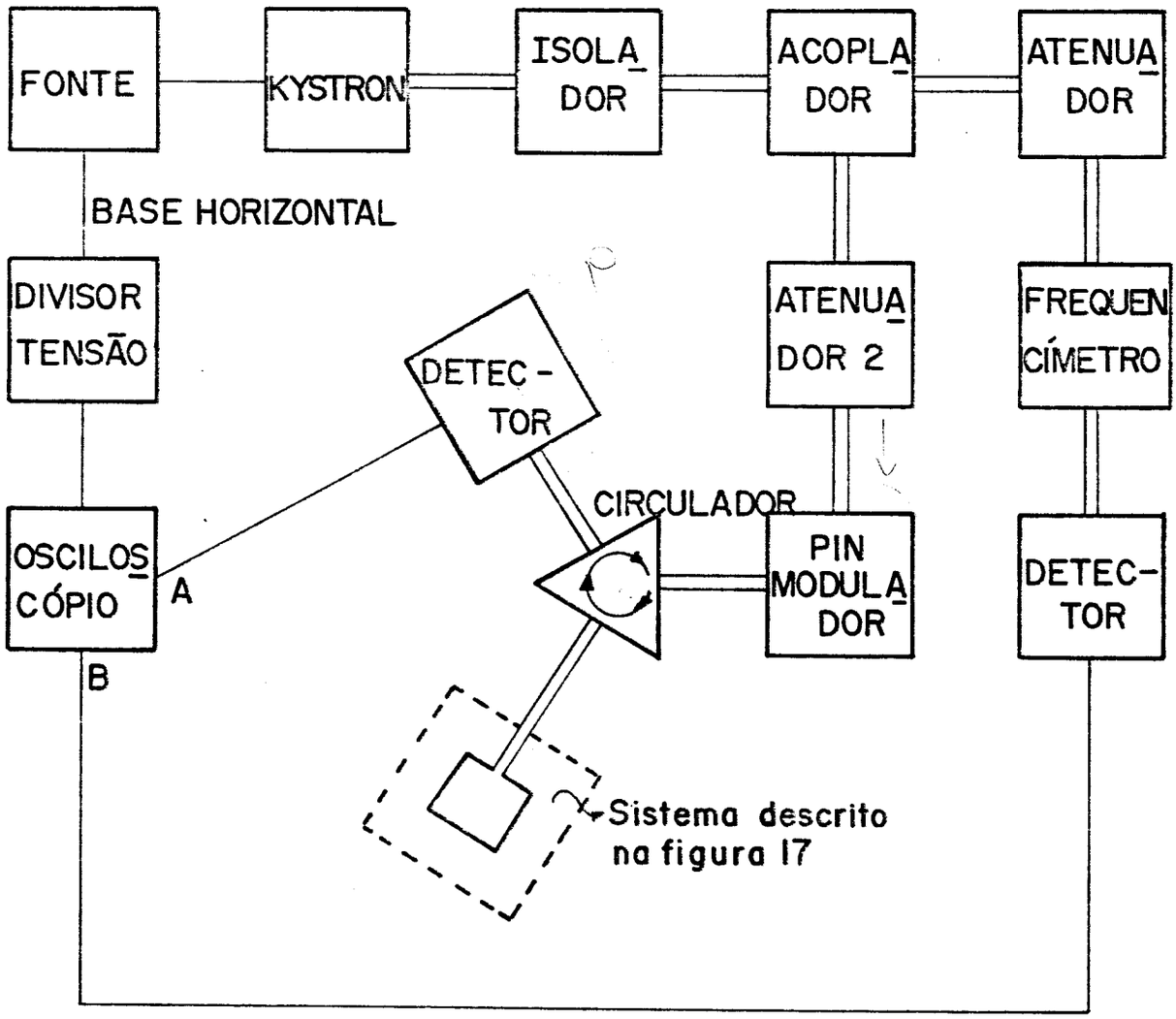


FIGURA 22 - ARRANJO EXPERIMENTAL DO EQUIPAMENTO DE GERAÇÃO E TRANSMISSÃO DE MICRO-ONDAS.

4.4 - MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE (T_1)

As medidas de tempo de relaxação spin-rede do estado fundamental foram obtidas, bombeando o sistema com micro-onda na ressonância. As micro-ondas foram moduladas com auxílio de um Pin modulador (HP-8735b) que as atenua em mais de 90dB. O pin modulador pode ser acionado manualmente ou por um gerador de função (TEKTRONIX FG501 (10^{-3} a 10^{5} Hz)). Simultaneamente, monitoramos a recomposição do DCM com uma constante de tempo menor que o tempo de relaxação a ser observado. A rápida monitorização do sinal do DCM, é efetuada observando somente a componente (I^{+} - I^{-}) através do lock-in Par-5204, cuja constante de tempo selecionada foi menor que 1ms. A relação sinal/ruido, é otimizada com o auxílio de um sinal averager, (PAR modelo 4202) que disparado pelo gerador modulador do PIN, faz a média do sinal de saida do lock-in. O sinal armazenado reflete o reestabelecimento do sinal do DCM ao valor inicial.

V - O MODELO SIMPLES DO CENTRO F_2^+

5.1 - INTRODUÇÃO

Em 1956, Herman, Wallis e Wallis [5], estudaram um modelo muito simples para o centro F_2^+ em halogenetos alcalinos. Eles consideraram o centro F_2^+, como sendo um íon molecular de hidrogênio imerso num meio dielétrico. Portanto este modelo consiste de um elétron movendo-se no campo de dois íons positivos imerso num meio dielétrico caracterizado por uma constante dielétrica k_D. A equação de Schrödinger satisfeita pela funções de ondas eletrônicas é dada por:

$$\nabla^2\Psi + (2/k_D)[1/r_A + 1/r_B]\Psi + E\Psi = 0 \qquad (18)$$

onde: r_A e r_B são as distâncias do elétron as cargas positivas A e B respectivamente, medidas em unidades de $a_D=\hbar^2/me^2$ e E é a energia medida em unidades de $e^2/2a_D$.

A energia $E(r_{AB},k_D)$ de um dado estado eletrônico do íon molecular de hidrogênio imerso num meio dielétrico, pode ser associada a energia $E'(R)$ do mesmo estado eletrônico da molécula de H_2^+ no espaço livre, por:

$$E(r_{AB},k_D) = k_D^{-2}E'(R) \qquad (19)$$

onde: $R = r_{AB}/k_D$

r_{AB} = distância entre as duas cargas positivas

Os dez primeiros níveis de energia para o íon molecular de hidrogênio no espaço livre, como função da distância internuclear R, foi tabelada por Bates, Ledsham e Stewart [24].

Utilizando este modelo para o KCl com k_0 = 2.33; r_{AB} = 3.96 Å (R = 1.70 Å), Aegerter e Lüty [6], descreveram as posições de energia das bandas de absorção, as forças de osciladores e o comportamento das, transições dipolares elétricas polarizadas (σ e π).

O estado fundamental e o primeiro estado excitado, foram identificados como sendo combinações lineares de orbitais atômicos do tipo do átomo de hidrogênio (tipos 1s e 2p respectivamente), posicionados nas vacâncias A e B (MOLCAO). Como se trata de orbitais tipo moleculares, a sua distinção é feita, analizando a simetria das sobreposições dos orbitais atômicos dos dois núcleos A e B, (no caso do centro F_2^+, das vacâncias). Se a sobreposição é simétrica por rotação entorno do eixo das vacâncias, dá-se o nome de orbitais moleculares tipo (σ), por exemplo: s-s; s-p_z; p_z-p_z; etc, (o subscrito indica a direção do orbital tipo p). Se a sobreposição apresenta simetria no plano nodal ao longo da conexão da linha p_x-p_x, p_Y-p_Y, diz-se que os orbitais são moleculares tipo (π).

As transições observadas [6], entre os estados fundamental (1s) e o primeiro excitado (2p), são transições dipolares elétricas linearmente polarizadas, e foram atribuidas à transições eletrônicas entre o estado fundamental e os seguintes orbitais moleculares:

direção da polarização linear nas coordenadas do defeito		transição correspondente (orbitais moleculares)
(z)	----------	$1s\sigma_g$ ---- $2p\sigma_u$
(x)	----------	$1s\sigma_g$ ---- $2p_y\pi_u$
(y)	----------	$1s\sigma_g$ ---- $2p_x\pi_u$

onde: (z) é o eixo principal das vacâncias

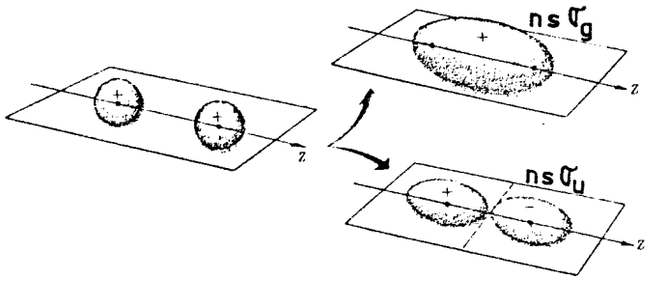
g = (gerade) - as funções de onda não sofrem mudança de sinal em operações de inversão de simetria (I).

u = (ungerade) - as funções de onda sofrem inversão de sinal em operações deinversão de simetria (I).

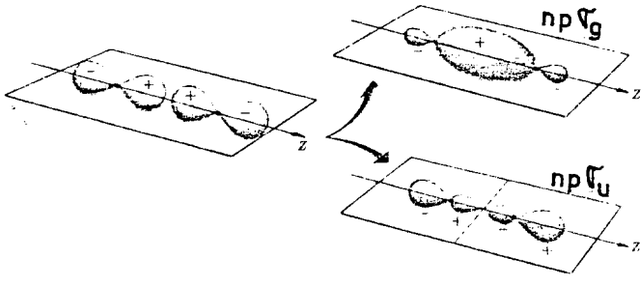
O centro F_2^+ numa rede cúbica de face centrada, possui seis orientações equivalentes. Sua esquematização já foi descrita no capítulo anterior, figura 16.

A figura 23, apresenta um desenho mostrando os resultados das combinações lineares dos orbitais atômicos que formam os orbitais moleculares em questão.

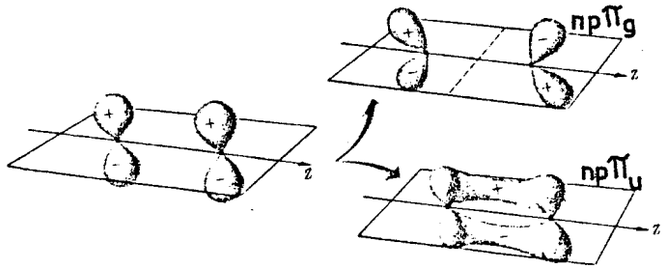
Utilizando a configuração dos orbitais moleculares ($1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$), descritos na figura 23, e as propriedades de simetria (teoria de grupos [25]) podemos estudar quanticamente os níveis de energia desses orbitais, e verificar entre quais orbitais moleculares as transições dipolares elétricas são permitidas. Limitamos nossos estudos somente as transições $1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$, $2p_x\pi_u$, $2p_y\pi_u$.



a) Orbitais Moleculares originados de combinações lineares de Orbitais Atômicos tipo (s).



b) Orbitais Moleculares originados de combinações lineares de Orbitais Atômicos tipo (p_z).



c) Orbitais Moleculares originados de combinações lineares de Orbitais Atômicos tipo (p_x) ou (p_y).

FIGURA 23: REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DOS ORBITAIS MOLECULARES ORIGINADOS DE COMBINAÇÕES LINEARES DE ORBITAIS ATÔMICOS TIPOS 1s E 2p.

5.2 - IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO AO QUAL O DEFEITO PERTENCE

Observando a simetria do defeito (figura 16), e dos orbitais moleculares (figura 23), podemos verificar que além da identidade e inversão (grupo C_I), o centro possue 3 rotações de 180°, entorno de eixos ortogonais (grupo D_2), que podem ser os eixos z,x,y do defeito (figura 16), referentes as transições dipolares elétricas linearmente polarizadas [6]. Fazendo o produto direto de C_I por D_2 obtemos o grupo ao qual o defeito pertence. Portanto temos:

$$C_I \times D_2 = D_{2h} \qquad (20)$$

5.3 - IDENTIFICAÇÃO DAS BASES DAS REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS CORRESPONDENTES AO GRUPO D_{2H}, SEGUNDO AS QUAIS OS ORBITAIS SE TRANSFORMAM.

Aplicando as operações de simetria do grupo (D_{2h}) aos orbitais moleculares correspondentes às transições eletrônicas observadas por [6], identificamos as bases das representações irredutíveis segundo as quais os orbitais moleculares se transformam.

Na tabela (2), apresentamos o carater de cada orbital molecular para as operações de simetria do grupo D_{2h}, e as funções bases das representações irredutíveis segundo as quais os orbitais moleculares se transformam.

orbitais moleculares	E	$\bar{E}$	C_2	C_2'	C_2''	I	$\bar{I}$	σ_v	σ_v'	σ_v''	funções base
			$\bar{C}_2$	$\bar{C}_2'$	$\bar{C}_2''$			$\bar{\sigma}_v$	$\bar{\sigma}_v'$	$\bar{\sigma}_v''$	
$1s\sigma_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
$2p\sigma_u$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z
$2p_x\pi_u$	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	Y
$2p_Y\pi_u$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	X

TABELA 2: TABELA DE CARATERES E FUNÇÕES BASES DOS ORBITAIS MOLECULARES $1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p_x\pi_u$, $2p_Y\pi_u$, NO GRUPO D_{2H}.

Portanto os orbitais moleculares em estudos, possuem as funções bases descritas na tabela 2 e se transformam de acordo com as seguintes representações irredutíveis:

$$1s\sigma_g \dashrightarrow \Gamma_1^+$$

$$2p\sigma_u \dashrightarrow \Gamma_3^-$$

$$2p_x\pi_u \dashrightarrow \Gamma_2^-$$

$$2p_y\pi_u \dashrightarrow \Gamma_4^-$$

5.4 - ESTUDOS DA TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS EM ABSORÇÃO

Identificadas as representações irredutíveis segundo as quais os orbitais moleculares se transformam, podemos aplicar operadores dipolares elétricos a essas representações, e verificar entre quais orbitais moleculares as transições são permitidas ou proibidas.

Utilizando a tabela de multiplicação para o grupo D_{2h} [25],encontramos três transições dipolares elétricas permitidas, cujos elementos de matrizes das representações irredutíveis podem ser dados por:

$\langle \Gamma_1^+ | Z | \Gamma_3^- \rangle \propto 1$

$\langle \Gamma_1^+ | X | \Gamma_4^- \rangle \propto 1$

$\langle \Gamma_1^+ | Y | \Gamma_2^- \rangle \propto 1$

onde: Z , X , Y , são funções bases de Γ_3^-, Γ_4^-, Γ_2^-, respectivamente.

No primeiro caso, o operador dipolar elétrico se transforma segundo a representação irredutível Γ_3^-, cuja função base é Z. Portanto uma transição dipolar elétrica entre os orbitais $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\sigma_u$, só será possível com a absorção de um foton linearmente polarizado na direção ⟨z⟩ do defeito.

De modo idêntico, encontramos que as transições entre os orbitais moleculares $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p_x\pi_u$, e $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p_y\pi_u$, só serão possíveis com a absorção de fotons linearmente polarizados nas direções ⟨y⟩ e ⟨x⟩ do defeito, respectivamente. Portanto, as transições permitidas acontecem entre os seguintes orbitais moleculares:

$1s\sigma_g$ ----→ $2p\sigma_u$ ------ transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção (z) do defeito.

$1s\sigma_g$ ----→ $2p_x\pi_u$ ------ transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção (y) do defeito.

$1s\sigma_g$ ----→ $2p_y\pi_u$ ------ transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção (x) do defeito.

Estes resultados confirman plenamente os resultados experimentais observados em absorção por Aegerter e Lüty [6].

5.5 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTO-ÓPTICAS EM ABSORÇÃO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM ABSORÇÃO

Com intuito de estudar as propriedades magnéto-ópticas do centro F_2^+, DCM, etc.), iremos tomar em conta a Hamiltoniana de interação spin-órbita e tratar o problema com teoria de perturbação de primeira ordem. As funções de onda dos orbitais moleculares, são obtidas utilizando combinações lineares de orbitais atômicos tipos 1s e 2p, (MOLCAO), portanto:

$$\Psi = C_A\Phi_A + C_B\Phi_B \qquad (21)$$

onde: Φ_A e Φ_B, são as funções de onda dos estados 1s e/ou 2p do átomo de hidrogênio, centradas sobre os protons (vacâncias) A e B. A simetria requer equivalência entre os dois centros, portanto:

$$|C_A| = |C_B| \Leftrightarrow C_B = \pm C_A \qquad (22)$$

normalizando temos:

$$1 = \int \Psi^*\Psi d\tau = \int (C_A^*\Phi_A^* + C_B^*\Phi_B^*)(C_A\Phi_A + C_B\Phi_B)d\tau =$$
$$\int (C_A^*\Phi_A^* \pm C_A^*\Phi_B^*)(C_A\Phi_A \pm C_A\Phi_B)d\tau \qquad (23)$$

Se Φ_A e Φ_B são normalizados e reais, temos:

$$1 = 2|C_A|^2 \pm 2|C_A|^2 \int \Phi_A^*\Phi_B d\tau$$
$$1 = 2|C_A|^2 \pm 2|C_A|^2 \; S_{AB} \qquad (24)$$

onde: $\int \Phi_A^*\Phi_B d\tau = S_{AB}$, que é chamada de integral de co-partilha ou sobreposição entre os Orbitais A e B. É também uma medida do grau de não ortogonalidade entre os orbitais A e B.

Resolvendo a equação para $|C_A|$ encontramos:

$$\Psi = [2(1 \pm S_{AB})]^{-1/2}[\phi_A \pm \phi_B] \qquad (25)$$

Desprezando a integral de co-partilha, obtemos:

$$\Psi(1s\sigma_g) = 1/\sqrt{2}[\phi_A(1s) + \phi_B(1s)] = \langle f| \qquad (26)$$

$$\Psi(1s\sigma_u) = 1/\sqrt{2}[\phi_A(1s) - \phi_B(1s)] = \langle z| \qquad (27)$$

$$\Psi(2p_x\pi_u) = 1/\sqrt{2}[\phi_A(2p_x) + \phi_B(2p_x)] = \langle y| \qquad (28)$$

$$\Psi(2p_y\pi_u) = 1/\sqrt{2}[\phi_A(2p_y) + \phi_B(2p_y)] = \langle x| \qquad (29)$$

Para o átomo de hidrogênio temos:

$$\phi(1s) = (1/\sqrt{\pi})(N/a_0)^{3/2} \exp(-Nr/a_0) \qquad (30)$$

$$\phi(2p0) = \phi(210) = (1/4\sqrt{2\pi})(N/a_0)^{5/2}\, r \exp(-Nr/2a_0)\cos\theta \qquad (31)$$

$$\phi(2p\pm1) = \phi(21\pm1) = (1/8\sqrt{\pi})(N/a_0)^{5/2} r \exp(-Nr/2a_0)\,\mathrm{sen}\theta \exp(\pm i\varphi) \qquad (32)$$

onde: $a_0 = \hbar^2/me^2$ = primeiro raio de Bohr no sistema de Gauss.

N = número atômico

r = distância do elétron ao centro do núcleo.

Como o eixo z é o eixo principal das vacâncias e p_x, p_y, p_z podem ser escritos por:

$$p_x = (p_+ + p_-)/2 \;;\quad p_y = (p_+ - p_-)/2i \;;\; p_z = p_0, \qquad (33)$$

As funções de ondas são expressas por:

$$\langle f| = \alpha\{\exp(-Nr_A/a_0) + \exp(-Nr_B/a_0)\}$$

$$\langle z| = \alpha\{\exp(-Nr_A/a_0) - \exp(-Nr_B/a_0)\}$$

$$\langle y| = \beta\{\exp(-Nr_A/2a_0) + \exp(-Nr_B/2a_0)\}y \qquad (34)$$

$$\langle x| = \beta\{\exp(-Nr_A/2a_0) + \exp(-Nr_B/2a_0)\}x$$

como $\alpha = (N^3/2\pi a_0)^{1/2}$ e $\beta = 8^{-1}(N^5/2\pi a_0^5)^{1/2}$

r_i = distância do elétron a vacância i, e pode ser dada por:

$$r_A = (x^2 + y^2 + (z + z_0)^2)^{1/2}$$

$$r_B = (x^2 + y^2 + (z - z_0)^2)^{1/2} \qquad (35)$$

onde: z_0 = distância média entre as vacâncias A e B.

Como a interação spin-órbita é dada por:

$$H_{SO} = \sum_i \xi_i L_i . S_i \qquad (36)$$

onde: i são os eixos x, y, z do defeito, e tratando o problema com teoria de perturbação de primeira ordem, as funções de onda dos estados, agora perturbados, podem ser dadas por:

$$\Psi_i = \Psi_{i0} + \sum_{i \neq j} [\langle i|H_{SO}|j\rangle/(E_{0i} - E_{0j})]\, \Psi_j \qquad (37)$$

onde: i,j = x,y,z.

As interações Spin-Orbita, na presença de campo magnético, misturam os estados $\langle x,\pm|$ e $\langle y,\pm|$ da seguinte maneira:

$$\Psi(x,+) = \langle x,+| + (\pounds_z/2D)\langle y,+|$$

$$\Psi(x,-) = \langle x,-| - (\pounds_z/2D)\langle y,-|$$

$$\Psi(y,+) = \langle y,+| - (\pounds_z/2D)\langle x,+|$$

$$\Psi(y,-) = \langle y,-| + (\pounds_z/2D)\langle x,-| \qquad (38)$$

$$\Psi(z,+) = \langle z,+| \quad ; \quad \Psi(z,-) = \langle z,-|$$

$$\Psi(f,+) = \langle f,+| \quad ; \quad \Psi(f,-) = \langle f,-|$$

onde D é a diferença de energia dos estados $\langle x\rangle$ e $\langle y\rangle$.

Dessa forma, a matriz Hamiltoniana devido a interação spin-órbita pode ser dada por:

	$\|x,+\rangle$	$\|y,+\rangle$	$\|x,-\rangle$	$\|y,-\rangle$	$\|z,+\rangle$	$\|z,-\rangle$
$\langle x,+\|$	$E(x,+)$	$1/2\ \pounds_z$	0	0	0	0
$\langle y,+\|$	$1/2\ \pounds_z$	$E(y,+)$	0	0	0	0
$\langle x,-\|$	0	0	$E(x,-)$	$-1/2\ \pounds_z$	0	0
$\langle y,-\|$	0	0	$-1/2\ \pounds_z$	$E(y,-)$	0	0
$\langle z,+\|$	0	0	0	0	$E(z,+)$	0
$\langle z,-\|$	0	0	0	0	0	$E(z,-)$

Diagonalizando obtemos:

	$\Psi(x,+)$	$\Psi(x,-)$	$\Psi(y,+)$	$\Psi(y,-)$	$\Psi(z,+)$	$\Psi(z,-)$
$\Psi(x,+)$	$E(1,+)$	0	0	0	0	0
$\Psi(x,-)$	0	$E(1,-)$	0	0	0	0
$\Psi(y,+)$	0	0	$E(2,+)$	0	0	0
$\Psi(y,-)$	0	0	0	$E(2,-)$	0	0
$\Psi(z.+)$	0	0	0	0	$E(z,+)$	0
$\Psi(z,-)$	0	0	0	0	0	$E(z,-)$

Se incluirmos o termo Zeeman eletrônico à Hamiltoniana de interação e supondo que a interação Zeeman efetiva ($\beta S.g.H$) é uma perturbação à Hamiltoniana spin-órbita ($\Sigma\, \pounds_i L_i.S_i$), a matriz Hamiltoniana pode ser escrita por:

	$\Psi(x,+)$	$\Psi(x,-)$	$\Psi(y,+)$	$\Psi(y,-)$	$\Psi(z,+)$	$\Psi(z,-)$
$\Psi(x,+)$	$E(1,+)+G_z$	G_x-iG_Y	G_z	G_x-iG_Y	0	0
$\Psi(x,-)$	G_x+iG_Y	$E(1,-)-G_z$	G_x+iG_Y	$-G_z$	0	0
$\Psi(y,+)$	G_z	G_x-iG_Y	$E(2,+)+G_z$	G_x-iG_Y	0	0
$\Psi(y,-)$	G_x+iG_Y	$-G_z$	G_x+iG_Y	$E(2,-)-G_z$	0	0
$\Psi(z,+)$	0	0	0	0	$E(z,+)$	0
$\Psi(z,-)$	0	0	0	0	0	$E(z,-)$

onde G_i é o termo Zeeman na direção i.

Para os defeitos nas posições 1 e 2 (figura 16), o campo magnético está orientado na direção do vetor $\vec{y}$, portanto o termo Zeeman, torna-se:

$$H_z = \beta g_Y S_Y H_Y \qquad (39)$$

então, as novas funções de onda para os defeitos nas posições 1 e 2 podem ser escritas por:

$$\zeta(x,+) = \Psi(x,+) - i\beta g_Y S_Y H_Y [\Psi(x,-) + \Psi(y,-)$$

$$\zeta(x,-) = \Psi(x,-) + i\beta g_Y S_Y H_Y [\Psi(x,+) + \Psi(y,+)$$

$$\zeta(y,+) = \Psi(y,+) - i\beta g_Y S_Y H_Y [\Psi(x,-) + \Psi(y,-) \qquad (40)$$

$$\zeta(y,-) = \Psi(y,-) + i\beta g_Y S_Y H_Y [\Psi(x,+) + \Psi(y,+)$$

$$\zeta(z,+) = \Psi(z,+)$$

$$\zeta(z,-) = \Psi(z,-)$$

Para os defeitos nas posições 3,4,5,6, (figura 16), o campo magnético está orientado na direção do vetor $(\vec{x} + \vec{z})$, portanto o termo Zeeman torna-se:

$$H_z = \beta(g_x S_x H_x + g_z S_z H_z)/\sqrt{2} \qquad (41)$$

Deste modo as novas funções de onda para os defeitos nas posições 3,4,5,6 podem ser escritas por:

$$\xi(x,+) = \Psi(x,+)+\beta g_z S_z H_z[\Psi(x,+)+\Psi(y,+)]+\beta g_x S_x H_x[\Psi(x,-)+\Psi(y,-)]$$

$$\xi(x,-) = \Psi(x,-)-\beta g_z S_z H_z[\Psi(x,-)+\Psi(y,-)]+\beta g_x S_x H_x[\Psi(x,+)+\Psi(y,+)]$$

$$\xi(y,+) = \Psi(y,+)+\beta g_z S_z H_z[\Psi(x,+)+\Psi(y,+)]+\beta g_x S_x H_x[\Psi(x,-)+\Psi(y,-)]$$

$$\xi(y,-) = \Psi(y,-)-\beta g_z S_z H_z[\Psi(x,-)+\Psi(y,-)]+\beta g_x S_x H_x[\Psi(x,+)+\Psi(y,+)]$$

$$\xi(z,+) = \Psi(z,+)+\beta g_z S_z H_z \Psi(z,+) + \beta g_x S_x H_x \Psi(z,+)$$

$$\xi(z,-) = \Psi(z,-)-\beta g_z S_z H_z \Psi(z,-) + \beta g_x S_x H_x \Psi(z,-) \qquad (42)$$

Em ambos os casos, (defeitos [1,2] ou [3,4,5,6]), os termos envolvendo S_x, S_y, S_z, misturam os estados $\langle x|$ e $\langle y|$, dando novas funções de ondas, que são combinações lineares de $\Psi(x,\pm)$; $\Psi(y,\pm)$; $\Psi(z,\pm)$. Os coeficientes destas combinações, dependem somente do campo magnético, portanto podem ser ignorados pois estamos considerando somente os efeitos paramagnéticos,isto é, (proporcionais à $g\beta H/2kT$). Portanto obtemos:

$$\xi(x,+) \cong \Psi(x,+)$$

$$\xi(x,-) \cong \Psi(x,-)$$

$$\xi(y,+) \cong \Psi(y,+)$$

$$\xi(y,-) \cong \Psi(y,-) \qquad (43)$$

$$\xi(z,+) = \Psi(z,+)$$

$$\xi(z,-) = \Psi(z,-)$$

Se os elementos de matrizes das transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções x, y, z, forem dados por:

$$\langle x | d_x | f \rangle = d_x$$

$$\langle y | i d_Y | f \rangle = d_Y \qquad (44)$$

$$\langle z | d_Z | f \rangle = d_Z$$

com : $d_x^2 = d_Y^2$

Então, para os defeitos nas posições [1,2], a luz circularmente polarizada propaga-se na direção y do defeito, com o campo elétrico girando no plano formado pelos vetores $\vec{x}$ e $\vec{z}$. Nestas condições, o operador dipolar elétrico pode ser dado por:

$$E^{\pm}_{1,2} = (d_Z \pm i d_x)/\sqrt{2} \qquad (45)$$

onde: (+) polarização circular à direita

(-) polarização circular à esquerda

Se $P_i^+(\sigma^{\pm})$ é a probabilidade da transição dipolar elétrica do estado fundamental ao estado $\langle i,+|$, quando a excitação é feita com luz circularmente polarizada à direita (+) ou à esquerda (-), e propagando na direção [100], temos para os defeitos [1,2] que:

$$P_{x^+}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(x,+)|E^\pm_{12}|\Psi(g,+)\rangle|^2 =$$

$$= |\langle x,+|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,+\rangle + (\pounds_z/2D)\ \langle y,+|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,+\rangle|^2 =$$

$$= (d_x)^2/2$$

$$P_{x^-}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(x,-)|E^\pm_{12}|\Psi(g,-)\rangle|^2 =$$

$$= |\langle x,-|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,-\rangle - (\pounds_z/2D)\ \langle y,-|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,-\rangle|^2 =$$

$$= (d_x)^2/2$$

(46)

$$P_{z^+}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(z,+)|E^\pm_{12}|\Psi(g,+)\rangle|^2 =$$

$$= |\langle z,+|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,+\rangle|^2 = (d_z)^2/2$$

$$P_{z^-}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(z,-)|E^\pm_{12}|\Psi(g,-)\rangle|^2 =$$

$$= |\langle z,-|(d_z \pm id_x)/\sqrt{2}|g,-\rangle|^2 = (d_z)^2/2$$

Para os defeitos nas posições [3,4,5,6], a luz circularmente polarizada propaga-se na direção do vetor $(\vec{x} + \vec{z})$, com o campo elétrico girando no plano formado pelos vetores $(\vec{x} - \vec{z})$ e $(\vec{y})$. Portanto o operador dipolar elétrico pode ser dado por:

$$E^\pm_{3456} = [(d_x - d_z)/2 \pm id_y/\sqrt{2}] \qquad (47)$$

Então as probabilidades das transições dipolares elétricas quando excitadas com luz circularmente polarizada, são proporcionais a:

$$P_{x^+}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(x,+)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,+)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle x,+|d_x/2|g,+\rangle \pm (\pounds_z/2D)\langle y,+|id_y/\sqrt{2}|g,+\rangle|^2 =$$
$$= (d_x)^2/4 \pm \pounds_z/(2\sqrt{2}D)d_x d_y$$

(48)

$$P_{x^-}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(x,-)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,-)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle x,-|d_x/2|g,-\rangle \mp (\pounds_z/2D)\langle y,-|id_y/\sqrt{2}|g,-\rangle|^2 =$$
$$= (d_x)^2/4 \mp \pounds_z/(2\sqrt{2}D)d_x d_y$$

$$P_{y^+}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(y,+)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,+)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle y,+|id_y/\sqrt{2}|g,+\rangle \mp (\pounds_z/2D)\langle x,+|d_x/\sqrt{2}|g,+\rangle|^2 =$$
$$= (d_y)^2/2 \mp \pounds_z/(2\sqrt{2}D)d_x d_y$$

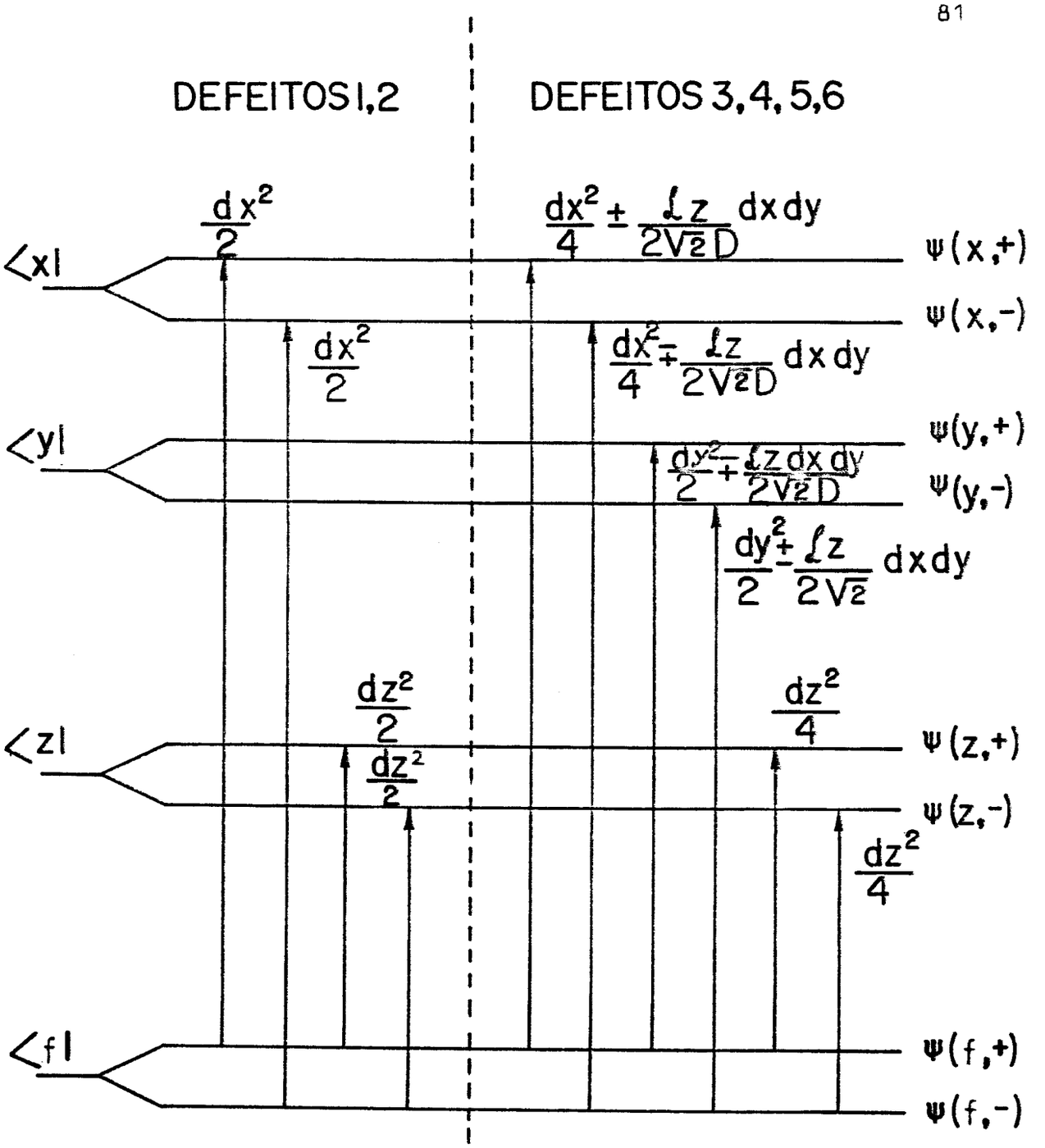
$$P_{y^-}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(y,-)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,-)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle y,-|id_y/\sqrt{2}|g,-\rangle \pm (\pounds_z/2D)\langle x,-|d_x/\sqrt{2}|g,-\rangle|^2 =$$
$$(d_y)^2/4 \pm \pounds_z/(2\sqrt{2}D)d_x d_y$$

(48)

$$P_{z^+}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(z,+)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,+)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle z,+|-d_z/\sqrt{2}|g,+\rangle|^2 = (d_z)^2/2$$

$$P_{z^-}(\sigma^\pm) \propto |\langle\Psi(z,-)|E^\pm_{3456}|\Psi(g,-)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle z,-|-d_z/\sqrt{2}|g,-\rangle|^2 = (d_z)^2/2$$

A figura 26, apresenta o diagrama de energia com as transições dipolares elétricas permitidas com luz circularmente polarizada, propagando-se na direção [100] figura 16.



esquerda: transições para os defeitos nas posições 1,2

direita:: transições para os defeitos nas posições 3,4,5,6.

FIGURA 24 - DIAGRAMA DE ENERGIA EM ABSORÇÃO, APRESENTANDO AS TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS LINEARMENTE POLARIZADAS PERMITIDAS COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA, PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100], PARA O CENTRO F_2^+ EM KCl, NÃO ALINHADO, NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO NA DIREÇÃO [100].

Denotando a distribuição de equilíbrio térmico de spins no estado fundamental por:

$$N^{+} = \exp(-g\beta H/kT)/(1 + \exp(-g\beta H/kT))$$

$$N^{-} = 1/(1 + \exp(g\beta H/kT) \qquad (49)$$

Devido a anisotropia do sistema: eixo principal na direção [110]), e campo magnético na direção [100], o valor do fator de Landé utilizado é uma combinação dos valores de g quando observado com campo magnético à 90° (g_{YY} - defeitos [1,2]) e à 45° (g_{45} - defeitos [3,4,5,6]) com o eixo principal do defeito.

Portanto temos:

$$N^{+} + N^{-} = 1 \qquad (50)$$

$$N^{-} - N^{+} = (1 - \exp(g\beta H/kT))/(1 + \exp(g\beta H/kT)) =$$
$$= \tanh(g\beta H/2kT) \qquad (51)$$

As probabilidades das transições dipolares elétricas com luz circularmente polarizada à esquerda [$P(\sigma^{-})$] ou à direita [$P(\sigma^{+})$], podem ser dadas por:

a) Para as transições dipolares elétricas lineramente polarizada na direção x temos:

$$P_x(\sigma^{\pm}) = ((3/4\ d_x^2 \pm \pounds_z/(2\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_Y)\ F_x(E-E_x) \qquad (52)$$

b) Para as transições dipolares elétricas linearmente polarizada na direção y temos:

$$P_y(\nabla^{\pm}) = ((3/4)d_Y^2 \pm \mathcal{L}_Z/(2\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_Y)\ F_Y(E-E_x) \qquad (53)$$

onde: $F_x(E-E_x)$, $F_Y(E-E_Y)$ são as funções forma de linha das absorções linearmente polarizadas nas direções x e y respectivamente.

A normalização requer que:

$$\int F_i(E-E_i)dE = 1 \qquad (54)$$

Assumimos aqui, que a função largura de linha para as transições $|x\rangle$ e $|y\rangle$, não se alteram com o campo magnético, isto é:

$$F_i(E-E_i-\Delta E_i) = F_i(E-E_i) \quad \text{para } i=x,y \qquad (55)$$

com ΔE_i = a variação da energia devido ao campo magnético.

Nas equações (52) e (53), o primeiro termo, refere-se à transição dipolar elétrica linearmente polarizadas nas direções x e y do defeito. O segundo termo, é o responsável pelo Dicroísmo Circular Magnético das transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções x e y do defeito, e só existem para os defeitos nas posições [3,4,5,6]. Portanto pode-se concluir que a Detecção óptica de EPR, apresentará somente uma banda de ressonância, onde g_{45} é o termo responsável. A ressonância para a determinação de g_{YY} não será observada pois os defeitos nas posições [1,2], não apresentam DCM.

Portanto, as amplitudes do Dicroísmo Circular Magnético das transições ⟨x⟩ e ⟨y⟩ podem ser dadas por:

-para a transição ⟨x⟩:

$$S_{DCMx} = - \pounds_z/(\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_y\ F_x(E-E_x) \qquad (56a)$$

-para a transição ⟨y⟩:

$$S_{DCMy} = + \pounds_z/(\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_y\ F_y(E-E_x) \qquad (56b)$$

e o sinal do DCM total é dado por:

$$S_{DCMT} = \pounds_z/(\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_y\ [F_y(E-E_x)-F_x(E-E_x)] \qquad (57)$$

onde: g é o fator de Landé quando observado com campo magnético à 45 graus com o eixo principal do defeito (g_{45}).

É interessante notar que o DCM possue <u>sinais contrários</u> para as transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções x e y, e <u>só existe para as duas transições simultaneamente</u>, pois a amplitude do sinal é proporcional ao produto dos elementos de matrizes das transições linearmente polarizadas nas direções x e y ($d_x d_y$).

5.6 - TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS EM EMISSÃO

No processo de emissão, Aegerter e Lüty [7], observaram experimentalmente que a qualquer temperatura a excitação em 1.4um, (transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção (z), $1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$), a emissão era linearmente polarizada na mesma direção ($2p\sigma_u^*$ ---→ $1s\sigma_g^*$),(onde os (*) significam estados excitados relaxados). Por outro lado, fazendo a excitação dos altos estados de mesma energia ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$), a baixa temperatura (T<30K), a energia de excitação era primeiramente transferida, sem emissão de radiação, para um estado excitado relaxado ($2p_y\pi_u$), e a partir daí, havia uma emissão linearmente polarizada na direção (x) ($2p_y\pi_u^*$ ---→ $1s\sigma_g^*$ (luminescência em 600 nm). Observaram também, que a temperatura poderia ativar um novo processo de decaimento ($2p\pi_u^*$---→ $2p\sigma_u^*$), sem emissão de radiação (com energia de ativação de ΔE=0.063eV), sendo completado por um processo radiativo no infravermelho (luminescência em 1.67um), ($2p\sigma_u^*$ ---→ $1s\sigma_g^*$).

A figura 25, mostra os resultados obtidos para a eficiência quântica relativa das luminescências em 600 nm e 1.67 um, como função da temperatura [6].

Se assumirmos que os estados excitados relaxados se transformam segundo as mesmas representações irredutíveis segundo as quais os estados excitados correspondentes se transformam, isto é, possuem funções de onda de mesma simetria, o diagrama de energia em absorção e emissão pode ser dado pela figura 26.

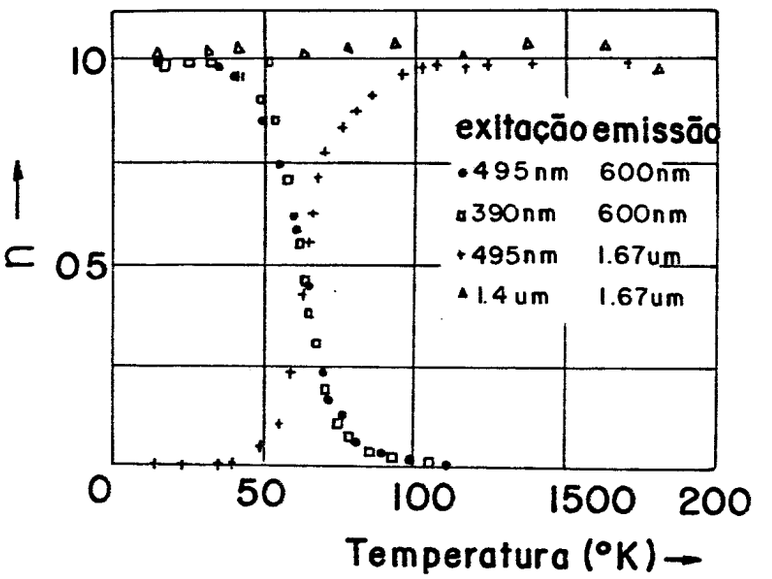


FIGURA 25 - EFICIÊNCIA QUÂNTICA RELATIVA DAS EMISSÕES EM 600nm E 1.67um DOS CENTROS F_2^+ EM KCl, QUANDO EXCITADOS EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA, COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA [7].

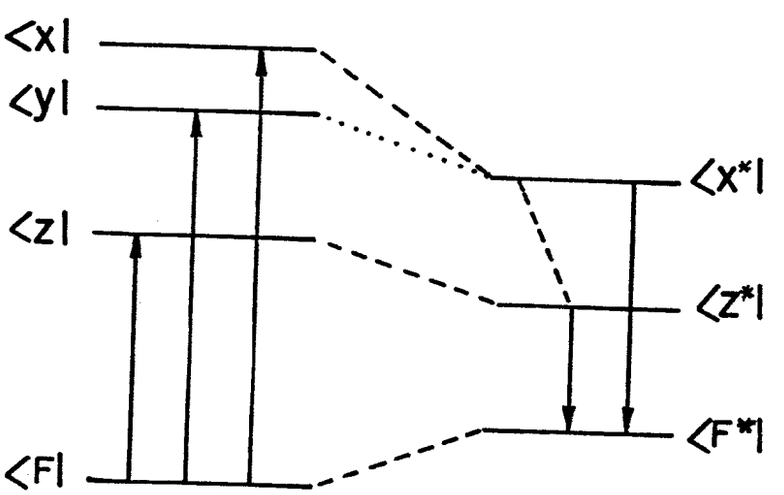


FIGURA 26 - DIAGRAMA DE ENERGIA EM ABSORÇÃO E EMISSÃO PARA AS TRANSIÇÕES DIPOLARES ELÉTRICAS LINEARMENTE POLARIZADAS NAS DIREÇÕES X, Y, Z DOS DEFEITOS.

5.7 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTO-ÓPTICAS EM EMISSÃO

Supondo que os estados excitados e os estados excitados relaxados possuem funções de onda com mesmas simetria, as propriedades Magnéto-ópticas do centro F_2^+ em emissão, podem ser estudadas utilizando as funções de onda obtida para os estados $1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$.

De maneira idêntica ao efetuado em absorção, as funções de onda dos estados excitados relaxados podem ser dadas por:

$$\Psi^*(x,+) = \langle x^*,+| + \pounds_z^*/(2D^*)\ \langle y^*,+|$$

$$\Psi^*(x,-) = \langle x^*,-| - \pounds_z^*/(2D^*)\ \langle y^*,-|$$

$$\Psi^*(y,+) = \langle y^*,+| - \pounds_z^*/(2D^*)\ \langle x^*,+|$$

$$\Psi^*(y,-) = \langle y^*,-| + \pounds_z^*/(2D^*)\ \langle x^*,-| \qquad (58)$$

$$\Psi^*(z,+) = \langle z^*,+|$$

$$\Psi^*(z,-) = \langle z^*,-|$$

onde: D^* é a diferença de energia entre os estados excitados relaxados $|x^*\rangle$ e $|y^*\rangle$

$\pounds_z^*$ é a constante de acoplamento spin-órbita

Portanto as probabilidades das transições são proporcionais a:

$$|\langle\Psi^*(g,+)|E|\Psi^*(x,+)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle f^*,+|E|x^*,+\rangle + \pounds_z^*/(2D^*)\langle f^*,+|E|y^*,+\rangle|^2 =$$
$$= |d_x^* + \pounds_z^*/(2D^*)\ d_Y^*|^2$$

$$|\langle\Psi^*(g,-)|E|\Psi^*(x,-)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle f^*,-|E|x^*,-\rangle - \pounds_z^*/(2D^*)\langle f^*,-|E|y^*,-\rangle|^2 =$$
$$= |d_x^* - \pounds_z^*/(2D^*)\ d_Y^*|^2$$

$$|\langle\Psi^*(g,+)|E|\Psi^*(y,+)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle f^*,+|E|y^*,+\rangle - \pounds_z^*/(2D^*)\langle f^*,+|E|x^*,+\rangle|^2 =$$
$$= |d_Y^* - \pounds_z^*/(2D^*)\ d_x^*|^2$$

(59)

$$|\langle\Psi^*(g,-)|E|\Psi^*(y,-)\rangle|^2 =$$
$$= |\langle f^*,-|E|y^*,-\rangle + \pounds_z^*/(2D^*)\langle f^*,-|E|x^*,-\rangle|^2 =$$
$$= |d_Y^* + \pounds_z^*/(2D^*)\ d_x^*|^2$$

$$|\langle\Psi^*(g,+)|E|\Psi^*(z,+)\rangle|^2 = |\langle f^*,+|E|z^*,+\rangle|^2 = (d_z^*)^2$$

$$|\langle\Psi^*(g,-)|E|\Psi^*(z,-)\rangle|^2 = |\langle f^*,-|E|z^*,-\rangle|^2 = (d_z^*)^2$$

onde: d_i^* é o elemento de matriz da transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção i.

E é um operador dipolar elétrico que possibilite uma transição dipolar elétrica , podendo esta ocorrer em quaisquer das direções x, y, z.

De modo análogo que em absorção, a amplitude do DCM pode ser dada por:

$$S_{DCM} = (\pounds_z^*/D^*)d_x d_y \; [(N_y^- - N_y^+)F_y(E-E_y) - (N_x^- - N_x^+)F_x(E-E_x)]$$

onde: $(N_i^- - N_i^+) = \tanh(g^*\beta H/2kT)$ (60)

A figura 27, apresenta o diagrama de energia do centro F_2^+ em KCl, na presença de campo magnético, quando a excitação é feita com luz circularmente polarizada à direita (+) e/ou à esquerda (-). Neste diagrama está descrito o ciclo efetuado por um elétron após absorver um foton, atingir o estado excitado, relaxar e regressar ao seu estado original.

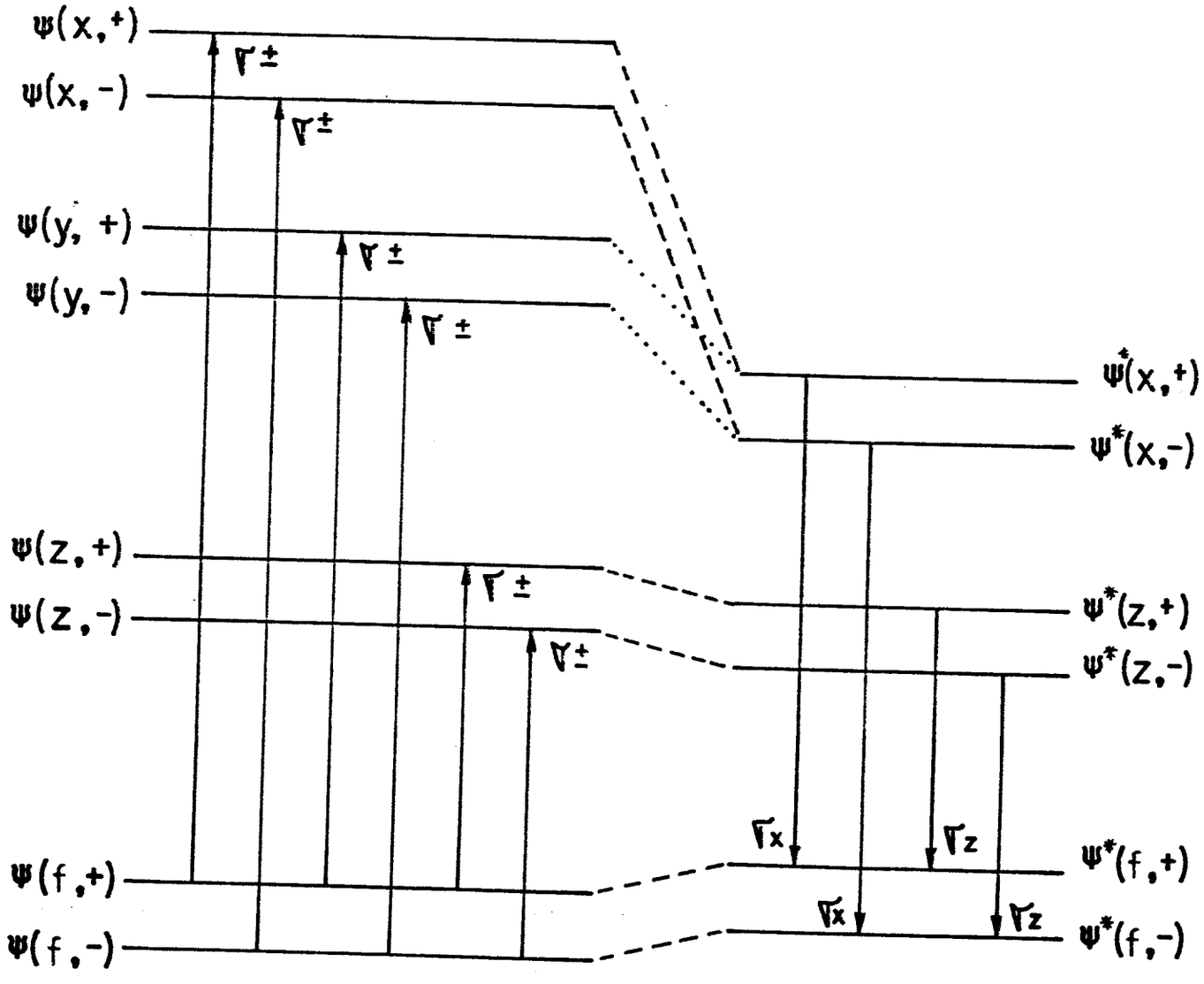


FIGURA 27 - DIAGRAMA DE ENERGIA APRESENTANDO O CICLO COMPLETO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO QUANDO O SISTEMA F_2^+ EM KCl É EXCITADO COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100](figura 16), NA PRESENÇA DE CAMPOS MAGNÉTICOS.

5.8 - DISCUSSÃO DO SINAL DO DCM, DEVIDO A MUDANÇA DA POPULAÇÃO NOS SUBNÍVEIS FUNDAMENTAIS.

A mudança de população nos subníveis fundamentais com spins (±1/2), normalmente pode ser efetuada de duas maneiras:

5.8.1 - BOMBEIO POR MICRO-ONDAS

Utilizando micro-ondas com energia igual a separação Zeeman dos subníveis fundamentais, podemos aumentar a população do subnível (+1/2) e consequentemente diminuir a população do subnível (-1/2). Como a polarizabilidade eletrônica do estado fundamental é definida por: (capítulo VI)

$$P = (n^+ - n^-)/(n^+ + n^-), \qquad (63)$$

onde : n^+ e n^- são as populações dos estados com spins (+1/2) e (-1/2) respectivamente

Podemos monitorar o sinal do DCM ($S=(I^+-I^-)/(I^++I^-)$) pois este é uma medida direta da polarizabilidade eletrônica do estado fundamental [18]. Portanto o sinal do DCM deverá decrescer, após o sistema ser bombeado com micro-ondas. Nestas Condições podemos obter o valor efetivo do fator de Landé. pois $h\nu = g\beta H$. Se as micro-ondas são desligadas, o sinal do DCM, deverá se recompor com uma constante de tempo T_1, que é o tempo necessário para o sistema atingir a configuração de equilíbrio de Boltzman,(tempo de relaxação spin-rede).

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

5.8.2 - BOMBEIO ÓPTICO

Se a luz com energia referente as transições dipolares elétricas linearmente polarizadas na direções ‹x› ou ‹y›, incide na amostra paralelamente ao campo magnético, com polarização circular à direita ($\sigma+$) e/ou à esquerda ($\sigma-$), haverá uma absorção. elétron excitado, será transferido para uma órbita com maior energia, mas seu estado de spin não será alterado, (figura 27). Um processo semelhante ocorre na emissão, isto é, a emissão é linearmente polarizada nas direções x e/ou z do defeito, mas seus estados de spins não sofrem alterações. Portanto a configuração inicial da população do estado fundamental não será alterada, ou melhor, a polarizabilidade eletrônica do estado fundamental não poderá ser alterada por meio de bombeio ótico (perfeita memória de spin).

5.9 - CONCLUSÕES DO MODELO

1 -- O Dicroísmo Circular Magnético em Absorção, somente será observado <u>simultaneamente</u> nas transições dipolares elétricas linearmente polarizadas nas direções perpendiculares a direção principal do defeito, (transição $1s\sigma_g$---- $2p\pi_u$), para os defeitos nas posições [3,4,5 e 6]. A transição dipolar elétrica ($1s\sigma_g$--→ $2p\sigma_u$) não apresenta Dicroísmo Circular Magnético, independendo da posição dos defeitos.

2 -- A transição dipolar elétrica linearmente polarizada na direção (z), ($1s\sigma_g$--→ $2p\sigma_u$) não apresenta Dicroísmo Circular Magnético em emissão.

3 -- Podemos concluir também que: o grau de alinhamento dos defeitos não altera a posição do primeiro momento (centro de gravidade) do Dicroísmo Circular Magnético em absorção, pois a razão do número de transições dipolares elétricas linearmente polarizada nas direções x e y, observadas para os defeitos nas posições [3,4,5,6] serão sempre constante (N_X/N_Y = 1/2), independendo do alinhamento dos defeitos. O gráu de alinhamento, poderá afetar somente a intensidade do DCM em absorção, pois apesar da razão do número de transições dipolares elétricas linearmente polarizada nas direções x e y serem constantes, o número de transições efetuadas difere para diferentes estados de alinhamento.

4 -- A inversão de população nos subníveis fundamentais não poderá ocorrer por bombeio óptico, pois o sistema possue perfeita memória de spin.

5 -- Em condição de ressonância, obter o fator de Landé efetivo (g), e o tempo de relaxação spin-órbita do estado fundamental, com função da temperatura, poderá ser obtido analizando a recomposição do sinal do DCM em absorção, após cessar o bombeio de micro-ondas.

VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão expostos os principais resultados experimentais obtidos neste trabalho.

6.1 - RESULTADOS DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO

Para testar o conjunto de equipamentos utilizados para as medidas de Dicroísmo Circular magnético, utilizamos um cristal de KCl puro dopado com centros F por irradiação X (40KV - 20mA) à temperatura ambiente. O espectro do Dicroísmo Circular observado com campo magnético igual a 9.83 KGauss a temperatura de 4.2K é mostrado na figura 28, e apresenta boa concordância com os resultados apresentados pela literatura [26].

Na figura 29, apresentamos a título de exemplo preliminar, o sinal do DCM juntamente com o espectro de absorção visível, para a mesma amostra citada nas figuras (11-c) e (12-a). Uma pequena banda de absorção óptica e de DCM e observado para os centros F à temperatura de 6K. Como a banda de absorção dos centros F apresentam Dicroísmo Circular Magnético [26], nossos resultados aparecem como uma sobreposição do DCM dos centros F e F_2^+. Estudando o DCM dos centros F, como função dos parâmetros, Campo Magnético, Temperatura e Concentração, é possível obter a componente do DCM dos centros F_2^+. Diversos cálculos desta natureza, foram realizados no início do trabalho, pois tinhamos dificuldades em conseguir centros F_2^+ na ausência de centros F. A figura 30-a, apresenta o sinal do DCM observado para um sistema misto de centros F e F_2^+ à temperatura de 1.5K e campo magnético de 43.2 KGauss. Os estudos do DCM dos centros F, possibilitou a obtenção do DCM dos centros F (figura 30-b) e por subtração,

obtemos o DCM dos centros F_2^+ isolados ($1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$), (figura 30-c).

Não foi observada variações de posição ou amplitude do sinal do DCM dos centros F_2^+, devido a presença de centros F em até concentrações cujo sinal do DCM dos centros F, eram da ordem de 50% do sinal do DCM dos centros F_2^+.

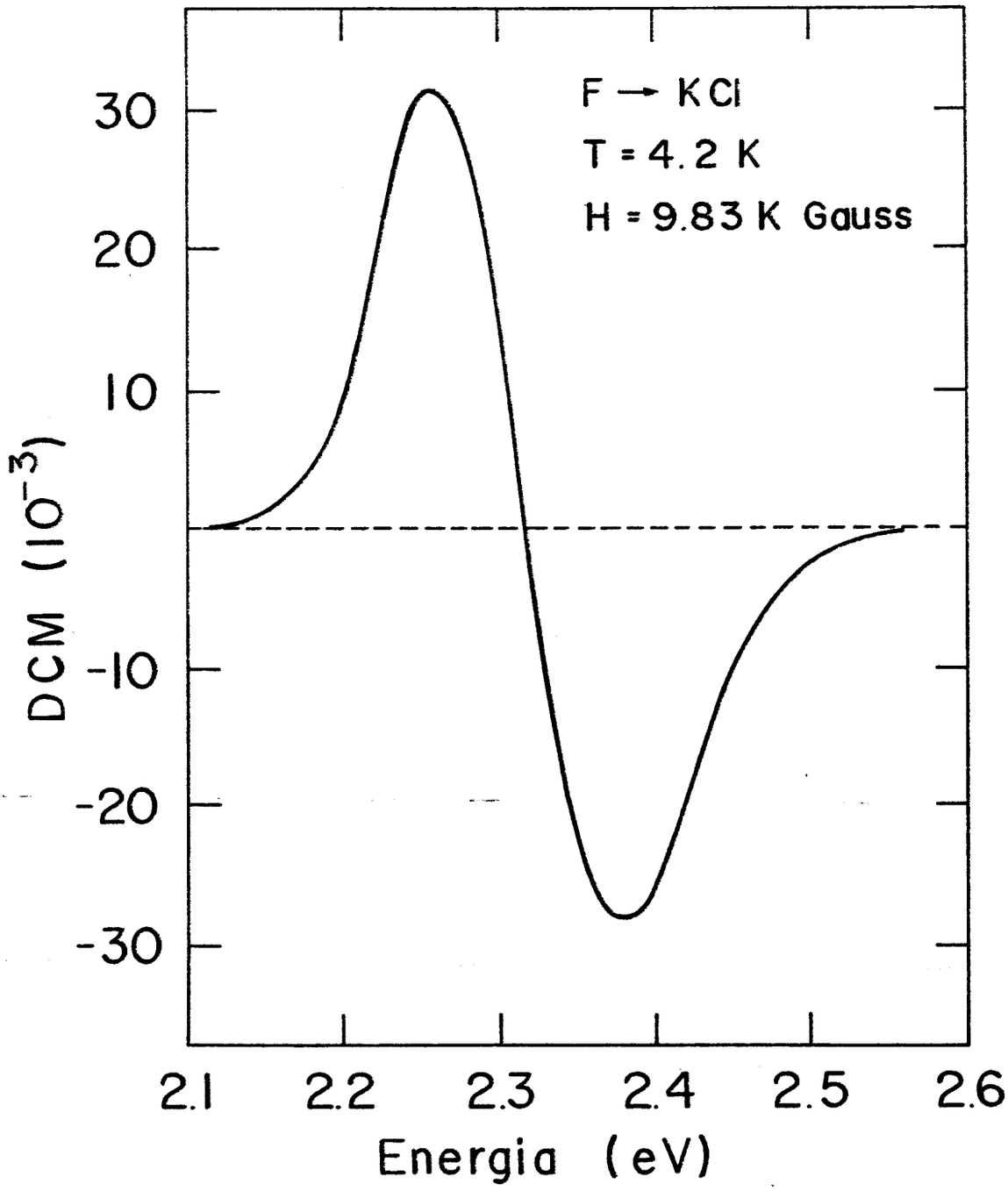


FIGURA 28 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTRO F EM KCl PURO OBSERVADO À 4.2K E 9.3KGauss.

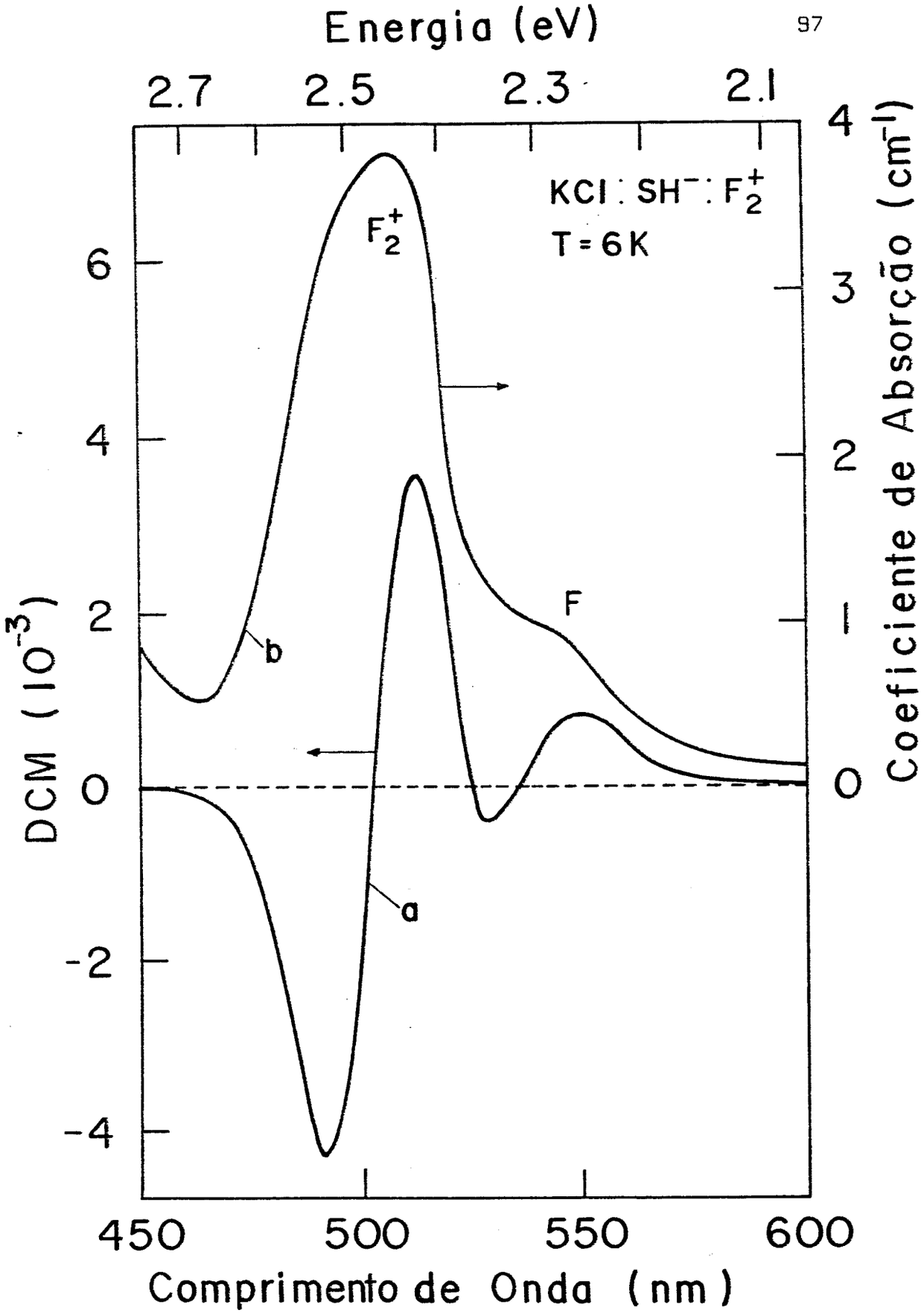


FIGURA 29 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA E DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DE UM SISTEMA MISTO DE CENTROS F E F_2^+ EM KCl:SH⁻, OBSERVADOS À 6K E 19.7 KGauss.

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

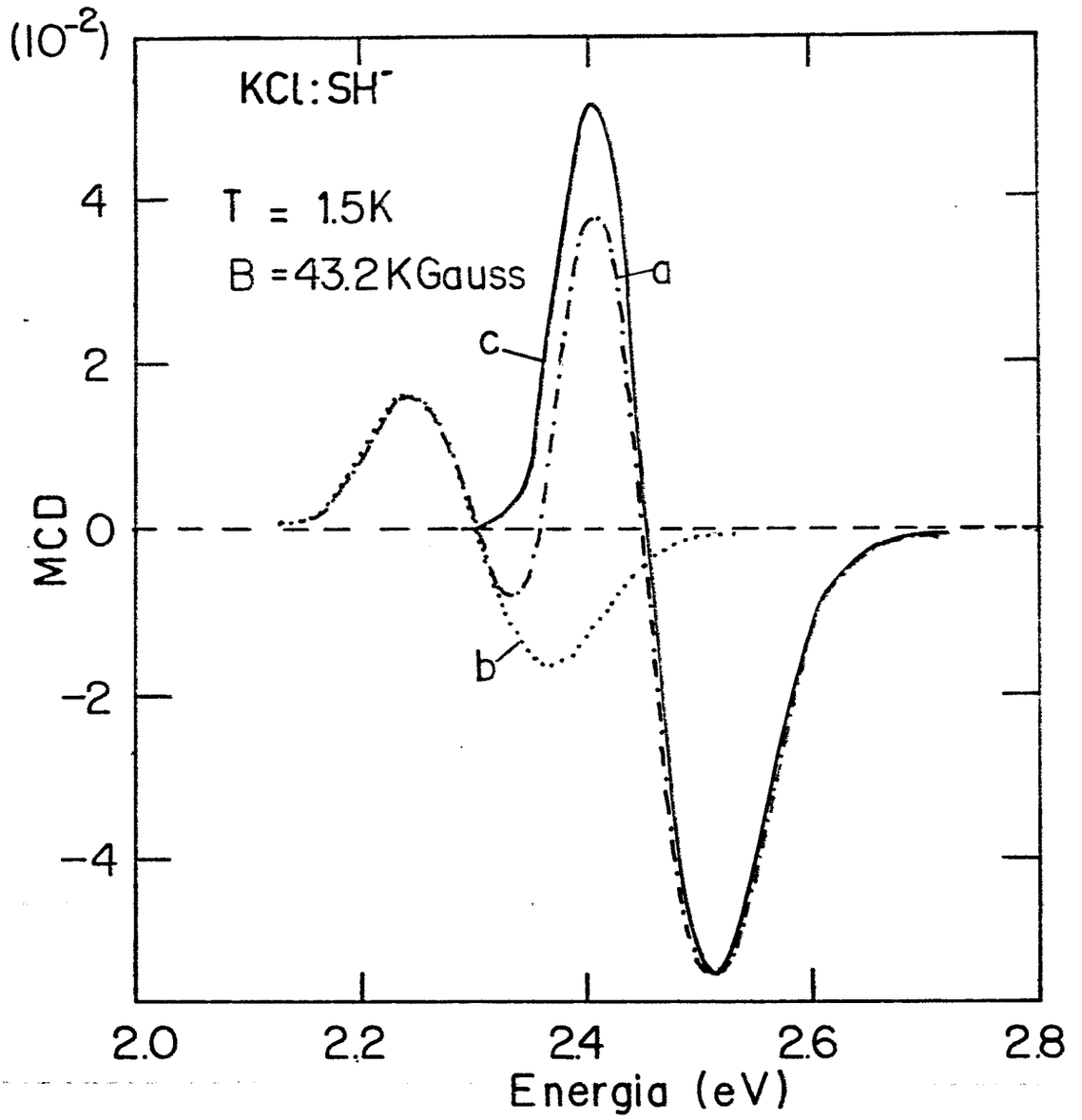


FIGURA 30 :

a - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE UM SISTEMA MISTO DE CENTROS F E F_2^+ EM KCl:SH-, OBSERVADOS À 1.5K E 43.2 KGauss.

b - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F.

c - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ OBTIDO A PARTIR DA SUBTRAÇÃO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F (b) DO DICROÍ SMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE.

Após o domínio perfeito das técnicas de preparação dos centros F_2^+ em KCl:SH$^-$, foi possível produzir centros F_2^+, relativamente estáveis no escuro, para temperaturas superiores à -40ºC e isolados de outros centros perturbadores. A figura 31, mostra o espectro de absorção visível das transições perpendiculares ao eixo do defeito ($1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$), juntamente com o DCM a temperatura de 4.2K e campo magnético de 19.7 KGauss, para um sistema de centros F_2^+ em KCl:SH$^-$, não alinhados. A amostra acima citada, recebeu os seguintes tratamentos: Raio-X (W, 40 KV; 20 mA; -40ºC; 10 horas), e em seguida 1 hora de luz branca à -40ºC. O espectro do sinal do DCM do centro F_2^+ em KCl:SH$^-$ (mesma amostra da figura 31), para diversos valores de campo magnético é apresentado na figura 32.

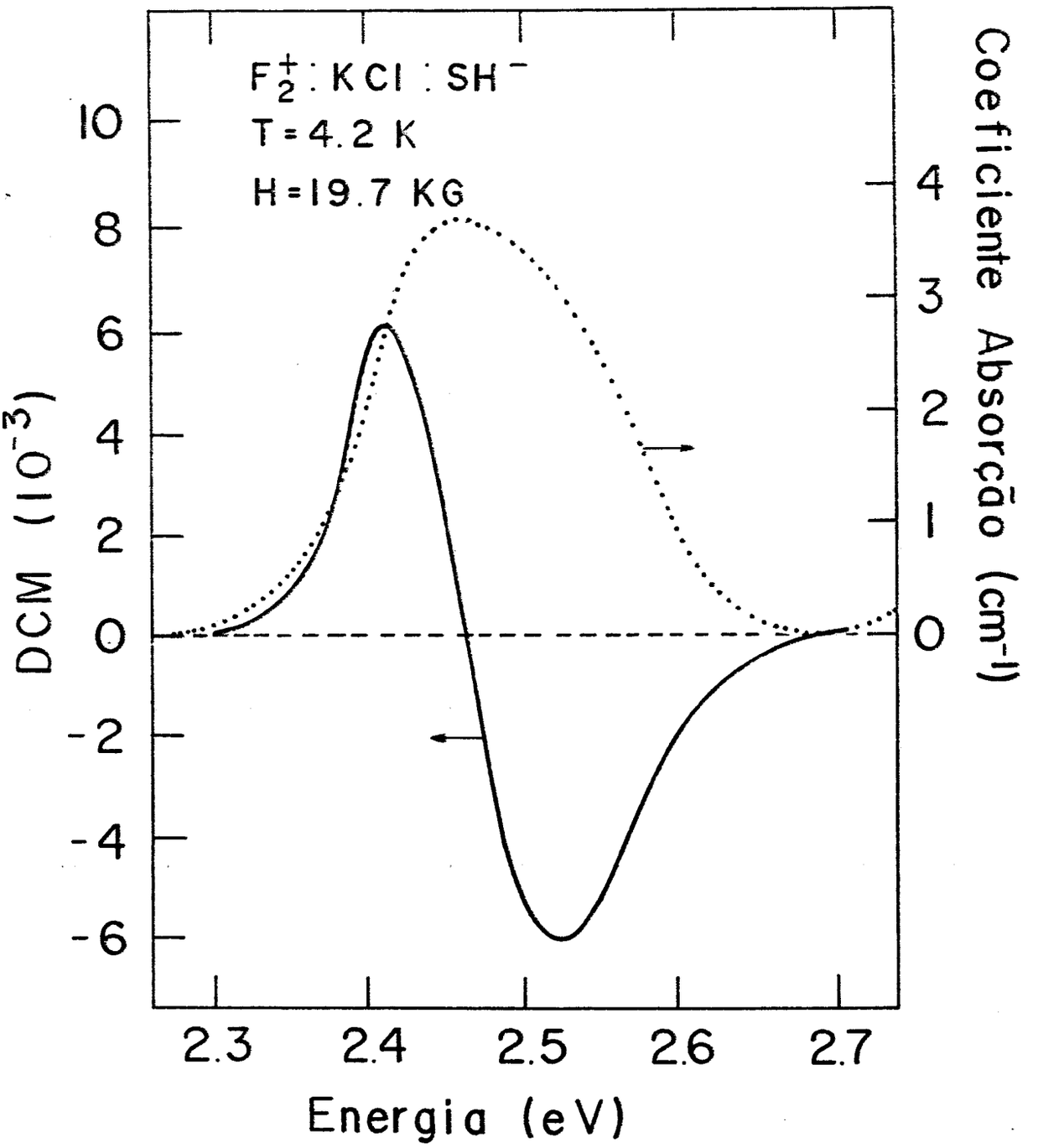


FIGURA 31 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO VISÍVEL E DE DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO À 4.2K E 19.7 KGauss, PARA UM SISTEMA DE CENTROS F_2^+ EM KCl:SH- NÃO ALINHADOS.

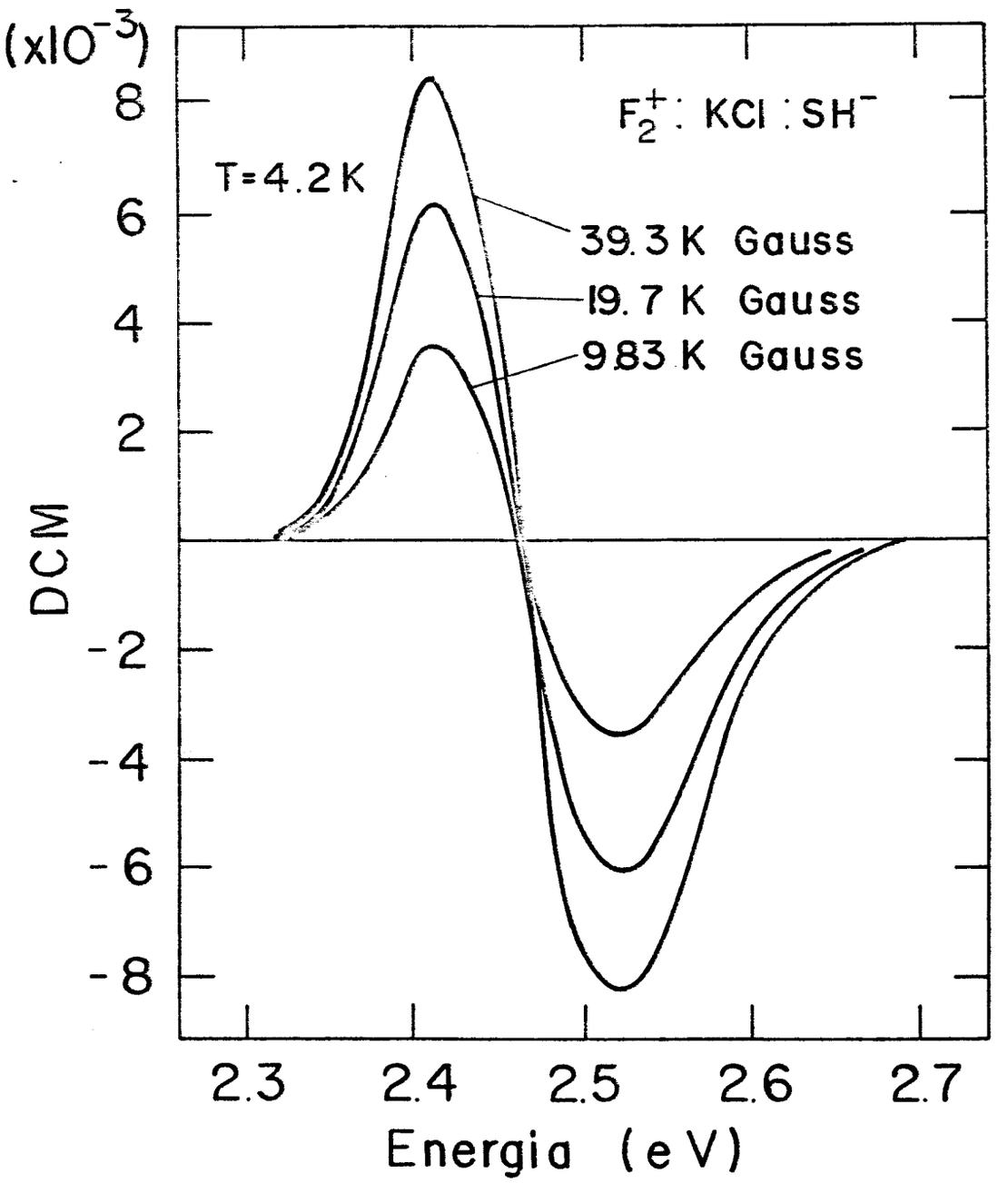


FIGURA 32 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO PARA DIVERSOS VALORES DE CAMPO MAGNÉTICO DE UM SISTEMA DE CENTROS F_2^+ EM KCl:SH$^-$, NÃO ALINHADOS.

A figura 33, apresenta o comportamento do sinal do DCM em 2.515 eV como função do campo magnético para a temperatura de 1.5K, e a figura 34, o comportamento do sinal do DCM em 2.515eV como função do inverso da temperatura para um campo magnético de 34.4 KGauss. Em ambos os casos, observa-se uma tendência de saturação do sinal dicróico para baixas temperatura ou altos campos.

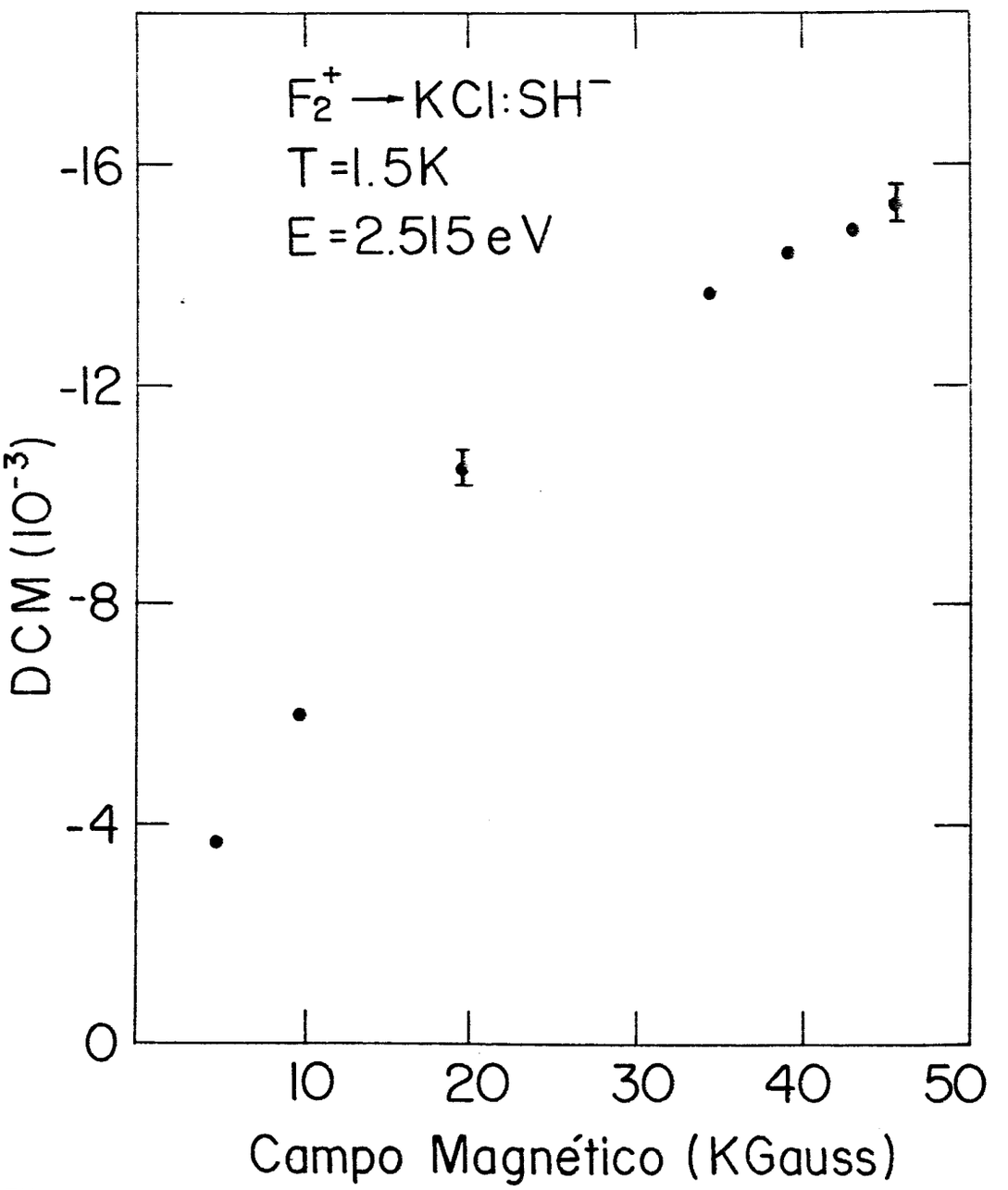


FIGURA 33 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO OBSERVADO EM 2.515 eV À 1.5K, COMO FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO, PARA OS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH$^-$.

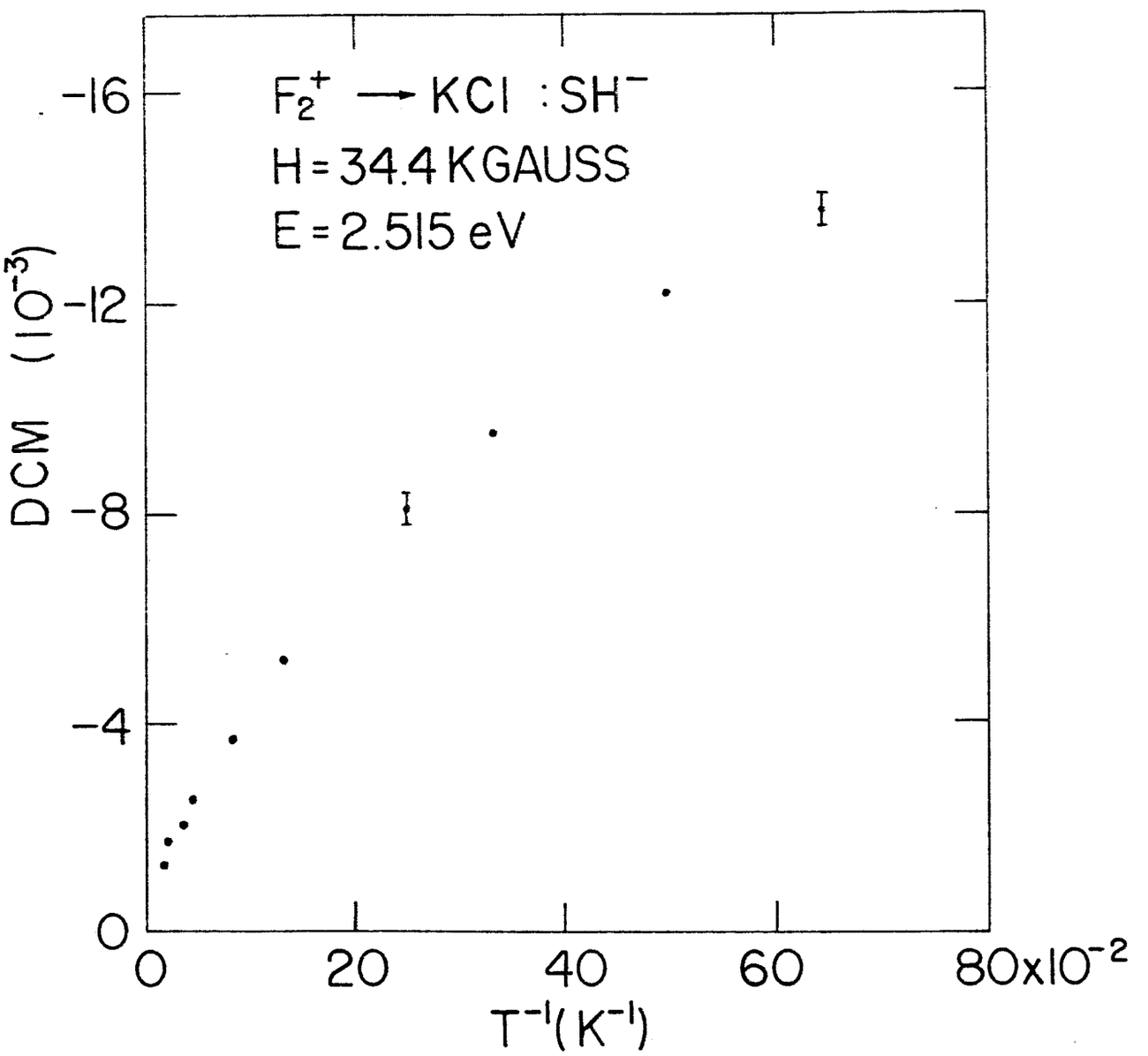


FIGURA 34 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM 2.515 eV À 34.4 KGauss COMO FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA, PARA OS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-.

No modelo proposto para os centros F_2^+ (capitulo V), o sinal do Dicroísmo Circular Magnético referente a transição ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$), aparece devido somente a diferença de população nos subníveis Zeeman do estado fundamental, sendo portanto igual a :

$$S_{DCM} = (\mathcal{L}_z/\sqrt{2}D)\ \tanh(g\beta H/2kT)\ d_x d_y\ [F_y(E-E_y) - F_x(E-E_x)] \quad (64)$$

A figura 35, comprova o comportamento linear do sinal do DCM como função de tanh(gβH/2kT).

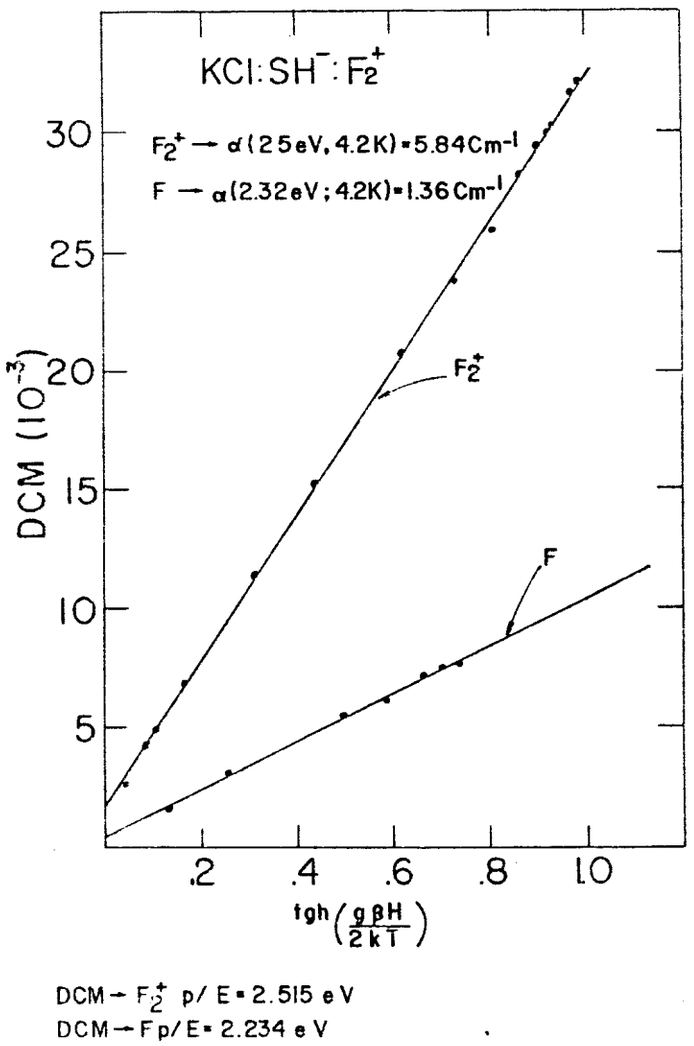


FIGURA 35 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROISMO CIRCULAR MAGÉTICO EM 2.515 eV COM FUNÇÃO DA TANH(gβH/2kT).

Podemos estudar agora a função forma de linha do sinal do DCM, e calcular a constante de acoplamento spin-órbita ($\pounds_z$) do estado fundamental. Na equação (64), os elementos de matrizes (d_x e d_y) das transições linearmente polarizadas nas direções ‹x› e ‹y› podem ser obtidas a partir das bandas de absorção pois:

$$\alpha(E) = \sum_i C_i E F_i(E - E_i) \qquad (65)$$

onde: C é uma constante

E o valor de energia

$F_i(E - E_i)$ é a função forma de linha da transição i.

Utilizando as funções forma de linha das transições linearmente polarizadas nas direções ‹x› e ‹y› obtidas a partir da figura 15 [6], e resolvendo a equação (65), para diversos valores da energia da banda de absorção da figura 31, obtemos:

$$d_x . d_y = 0.13$$

Para T = 4.2K, H = 19.7 KGauss, e D = 85 meV, o sinal do DCM é dado por:

$$S_{DCM} = 0.32\ \pounds_z\ [F_y(E-E_y) - F_x(E-E_x)] \qquad (66)$$

Utilizando o valor do sinal do DCM medido experimentalmente para as mesmas condições (figura 31), o melhor ajuste é obtido quando $\pounds_z$ = 3.6 meV. A figura 36, apresenta para as condições acima citadas, os espectros do DCM observado experimentalmente e o previsto pelo modelo quando $\pounds_z$ = 3.6 meV. Levando-se em conta a simplicidade do modelo proposto, os resultados previstos

satisfazem plenamente a concordância com os resultados experimentais.

No caso dos centros F em KCl, o valor da constante de acoplamento spin-órbita observada por Margerie [27] é de 9 meV. Apesar dos modelos propostos para os centros F e F_2^+ serem diferentes, é de se esperar uma redução na constante de acoplamento spin-órbita para os centros F2+, devido ao sinal do DCM observado, ser menor no caso dos centros F_2^+.

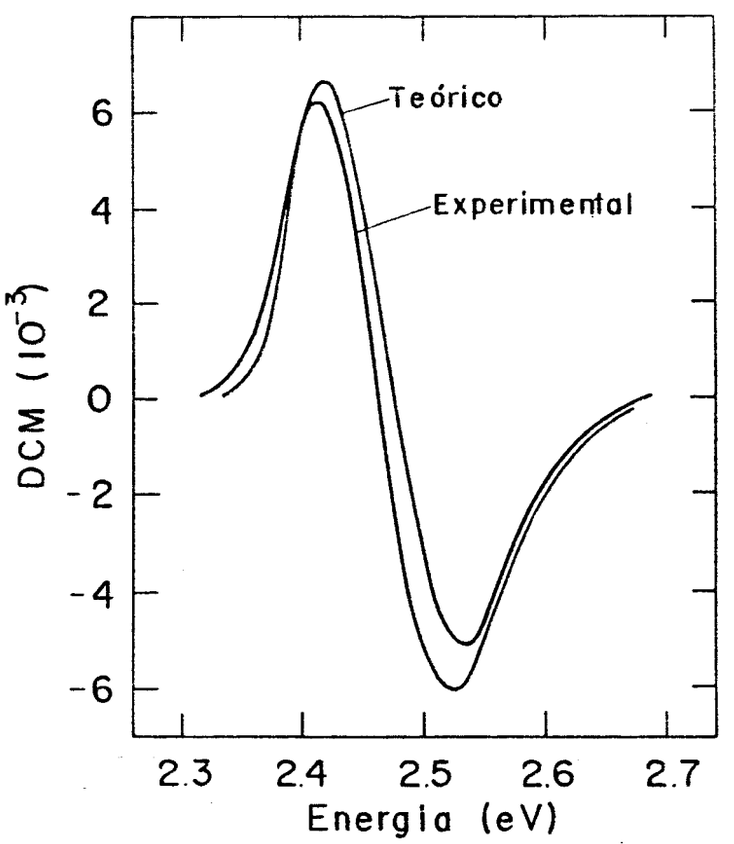


FIGURA 36 - ESPECTRO DO DICRÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH⁻: (a) - OBSERVADO À 4.2K E 19.7 KGauss. (b) - PREVISTO PELO MODELO SOB AS MESMAS CONDIÇÕES, QUANDO A CONSTANTE DE ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA É DE $\pounds_z$ = 3.6 meV.

Afim de comparar a grandeza do DCM dos centros F_2^+ com o DCM dos centros F, a figura (35). expõe o comportamento do DCM dos centros F_2^+ em KCl:5H$^-$ em função da tanh(gβH/2kT) para uma banda de absorção dos centros F_2^+ não alinhados, com coeficiente de absorção em 2.5 eV igual à 5.84 cm^{-1}, e o DCM dos centros F em KCl:5H$^-$ em função da tanh(gβH/2kT), para uma banda de absorção dos centros F, com coeficiente de absorção em 2.32 eV igual à 1.36 cm^{-1}. Fazendo uma extrapolação linear, podemos concluir que para um mesmo coeficiente de absorção nas posições indicadas (2.32 eV para os centros F e 2.5 eV para os centros F_2^+ não alinhados), o sinal do DCM dos centros F_2^+ é aproximadamente 70% do sinal do DCM dos centros F.

Iremos estudar agora, a contribuição da orientação de cada defeito para o DCM total. No estudo do Dicroísmo Circular Magnético em absorção, as medidas foram realizadas com luz circularmente polarizada no plano dos defeitos 1 e 2, (figura 16) e propagando-se na mesma direção do campo magnético externo (perpendicular a face dos defeitos 1 e 2. Sendo assim, pela simetria concluimos que os centros em posição 1 e 2, contribuem de forma idêntica para o dicroísmo total. O mesmo acontece com os defeitos em posição 3, 4, 5 e 6. Portanto, medindo-se o DCM dos centros alinhados e seu respectivo grau de alinhamento, podemos equacionar o problema da seguinte maneira:

$$(n_1+n_2).a(\lambda) + (n_3+n_4+n_5+n_6)[b(\lambda) + c(\lambda)] = DCM(\lambda)/N_T \qquad (67)$$

onde: n_i = fração do número de defeitos na posição i.

$a(\lambda)$ = [DCM(x_0^{90})] = DCM das transições dipolares elétricas na direção (x) que estão à 90° com o campo magnético e à 0° com o plano de polarização da luz. (Os defeitos nas posições 1 e 2, são os responsáveis por este termo).

$b(\lambda)$ = [DCM(y_{45}^{45})] = DCM das transições dipolares elétricas na direção (x) que estão à 45° com o campo magnético e à 45° com o plano de polarização da luz.(Os defeitos nas posições 3, 4, 5, 6, são os responsáveis pelo termo $b(\lambda)$).

$c(\lambda)$ = [DCM(y_0^{90})] = DCM das transições dipolares elétricas na direção (y) que estão à 90° com o campo magnético e à 0° com o plano de polarização da luz.(Os defeitos nas posições 3, 4, 5, 6, são os responsáveis pelo termo $c(\lambda)$).

$DCM(\lambda)$ = DCM observado experimentalmente em função do comprimento de onda.

N_T = Número total de defeitos por unidade do coeficiente de absorção à 2.5 eV (496 nm)

Portanto, medindo-se o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda, (como descrito no capítulo 3.2), para diferentes graus de alinhamentos e resolvendo graficamente a equação (3), e a (4) analiticamente, temos para cada situação que:

situação	N_T	n_1+n_2	$n_3+n_4+n_5+n_6$
$2D_5$	2.43	0.688	0.313
$3D_5$	2.33	0.592	0.408
$4D_5$	2.19	0.261	0.739
$6D_5$	1.99	0.607	0.396

Medindo-se agora o sinal do DCM de cada situação de alinhamento, como função do comprimento de onda e resolvendo a equação (67), obtemos para cada situação o valor das constantes $a(\lambda)$ e $[b(\lambda) + c(\lambda)]$. A figura 37 mostra o comportamento dos valores médios das constantes $a(\lambda)$ e $[b(\lambda) + c(\lambda)]$, quando as medidas do DCM são efetuadas à 4.2K e 29.5 KGauss.

Uma análise da figura 37, mostra que dentro dos erros experimentais, a constante $a(\lambda)$ é nula em todos os casos, confirmando que os defeitos nas posições 1 e 2 não apresentam sinal de DCM. O termo $[b(\lambda) + c(\lambda)]$, possui um comportamento semelhante ao do sinal do DCM, implicando que as transições dipolares na direções $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ dos defeitos em posição (3,4,5,6), são os responsáveis pelo sinal do DCM. Convém ressaltar que as amplitudes dos máximos das constantes $[b(\lambda) + c(\lambda)]$, possuem módulos diferentes. Esta diferença vem do fato dos centros F_2^+ estarem parcialmente alinhados, tornando o cristal birrefringente (ver apêndice A). Como as medidas de DCM foram realizadas com um sistema foto-elástico, que modula a polarização da luz em circularmente polarizada à direita e a esquerda, na transição esquerda-direita ou direita-esquerda, existe instantaneamente um estado de luz linearmente polarizada na mesma frequência da modulação. Como o sistema F_2^+ esta parcialmente alinhado, isto é, possue uma birrefringência, o

sinal detectado é uma soma do DCM e do efeito da birrefringência, que aparece até com campo zero. Foi observado em alguns casos, dependendo do grau de alinhamento, que o sinal do efeito da birrefringência é até 5 vezes maior do que o sinal do DCM. Afim de minimizar os efeitos perturbadores, os resultados obtidos foram subtraídos dos resultados de `dicroísmo circular'obtido com campo zero.

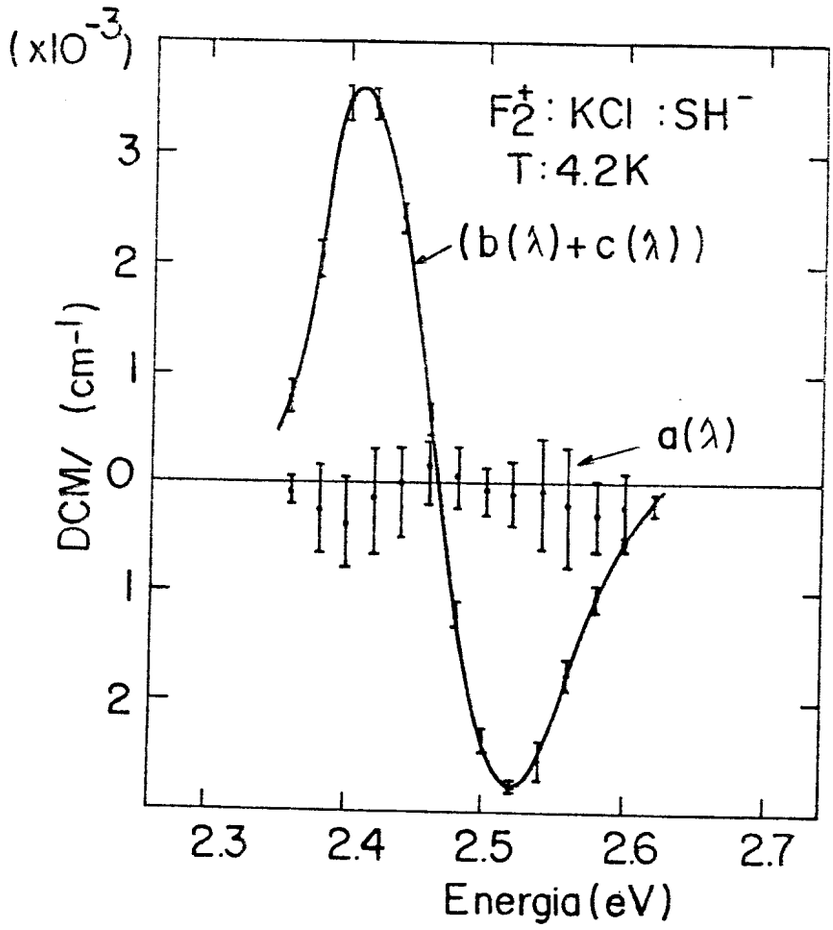


FIGURA 37 :

a(λ) - COMPORTAMENTO DO DCM DAS TRANSIÇÕES ‹x› DOS DEFEITOS NAS POSIÇÕES [1,2].

[b(λ) + c(λ)] - COMPORTAMENTO DO DCM DAS TRANSIÇÕES ‹x› E ‹y› DOS DEFEITOS NAS POSIÇÕES [3,4,5,6].

Na figura 38, apresentamos os espectros de absorção óptica da situação $3D_s$ (defeitos parcialmente alinhados) medidas com luz linearmente polarizada à (-45º; 0º; +45º; 90º) com à vertical (direção [001] figura 16. Em cada caso esta exposto o ajuste obtido a partir das bandas de absorção das transições linearmente polarizadas nas direções ⟨x⟩, ⟨y⟩, obtidas por Aegerter e Lüty [6] à 15K, figura 15. Apesar da diferença de temperatura entre as bandas de absorção observadas (4.2K) e utilizadas no ajuste (15K), um bom ajuste é obtido em todos os casos, quando utiliza-se as frações das transições ⟨x⟩ e ⟨y⟩ indicadas pelas equações (4).

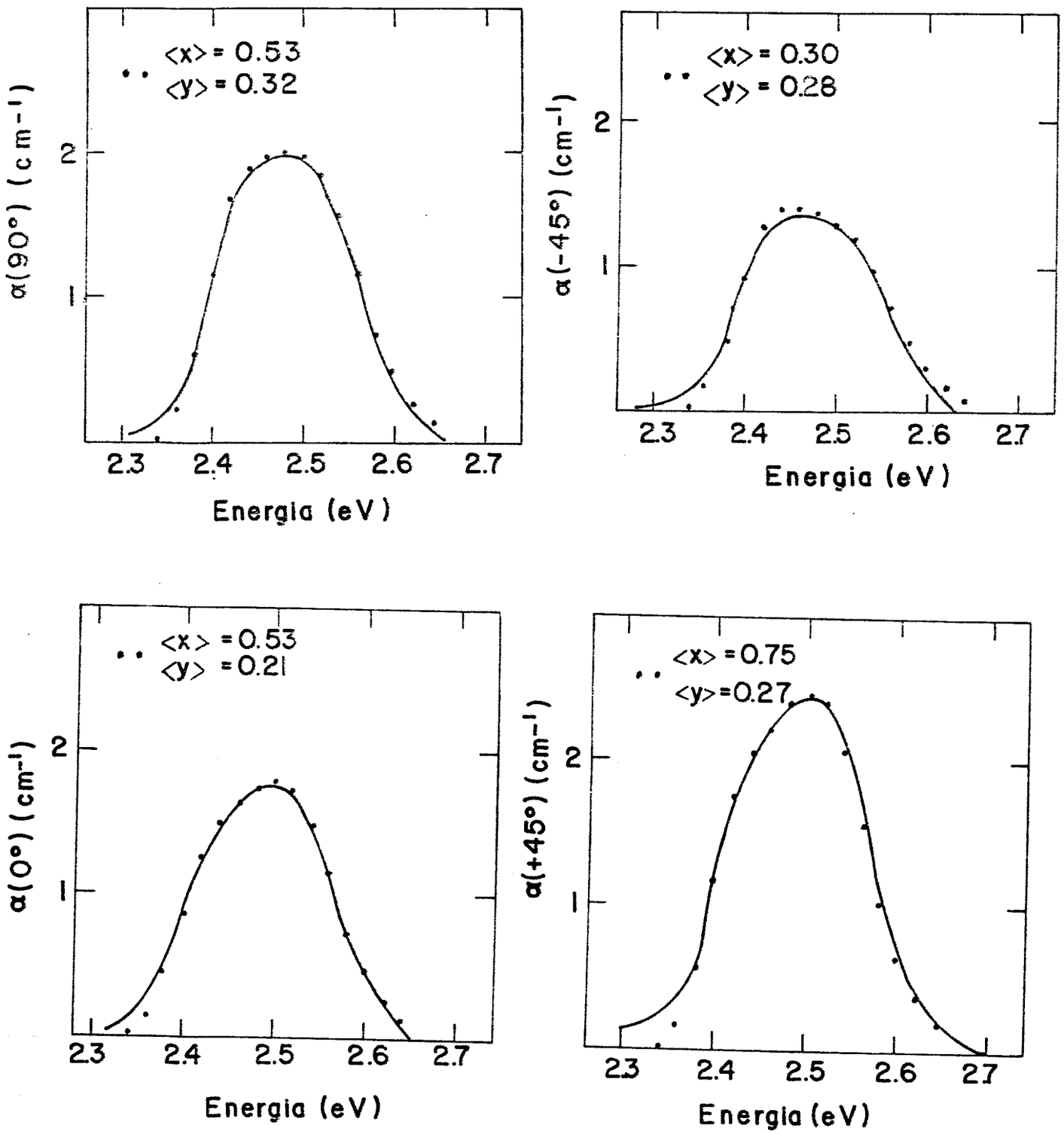


FIGURA 38 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-, REFERENTE AS TRANSIÇÕES ⟨x⟩, E ⟨y⟩, QUANDO MEDIDAS À 4.2K, COM LUZ LINEARMENTE POLARIZADA À -45°; 0°; +45°; 90° COM RELAÇÃO À DIREÇÃO [001] E PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100].

A figura 39, expõe os espectros do DCM para a temperatura de 4.2K e campo magnético de 29.7 KGauss para diversos sistemas de centros F_2^+ parcialmente alinhados, isto é, sistemas com diferentes números de defeitos em posição (3,4,5,6) figura 16. O deslocamento obtido no espectro 39-d, é devido aos efeitos da birrefringência (ver apêndice A), que apesar das correções não foi possível eliminá-lo totalmente. Neste caso o efeito da birrefringéncia é 5 vezes maior do que o sinal do DCM.

Definindo o DCM médio de pico à pico por:

$$DCM = (DCM_{max}(x) + (DCM_{max}(y))/2 \qquad (68)$$

o comportamento do DCM como função do número de defeitos em posição (3,4,5,6), observado à 4.2K e 29.7 KGauss é dado na figura 40. Seu comportamento linear, novamente confirma que o DCM da transição ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$) é devido somente aos defeitos em posição (3,4,5,6), figura 16.

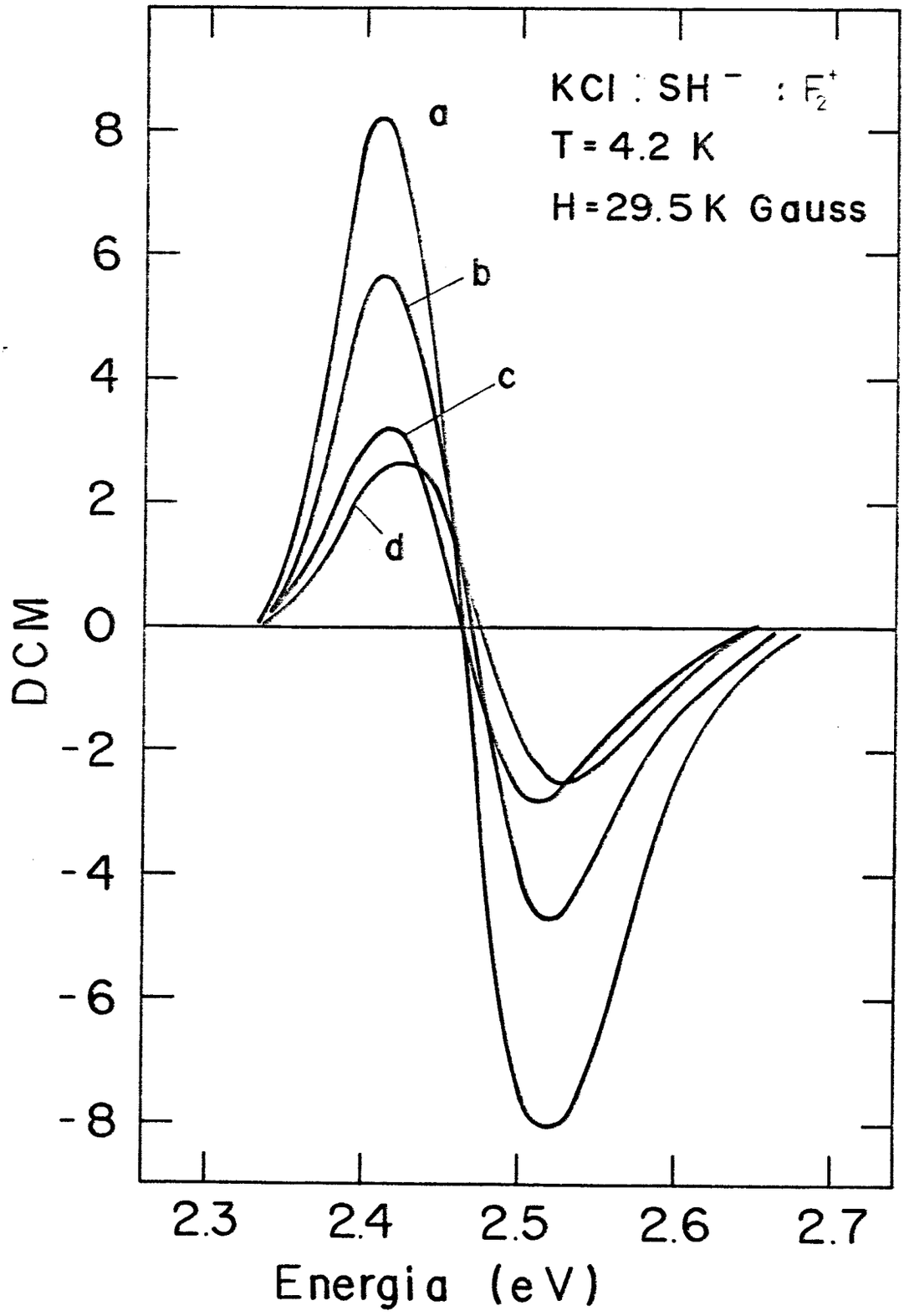


FIGURA 39 - ESPECTRO DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DOS CENTROS F_2^+ EM KCl:SH-, PARA DIFERENTES GRAUS DE ALINHAMENTO, QUANDO OBSERVADOS À 4.2K E 29.6 KGauss.

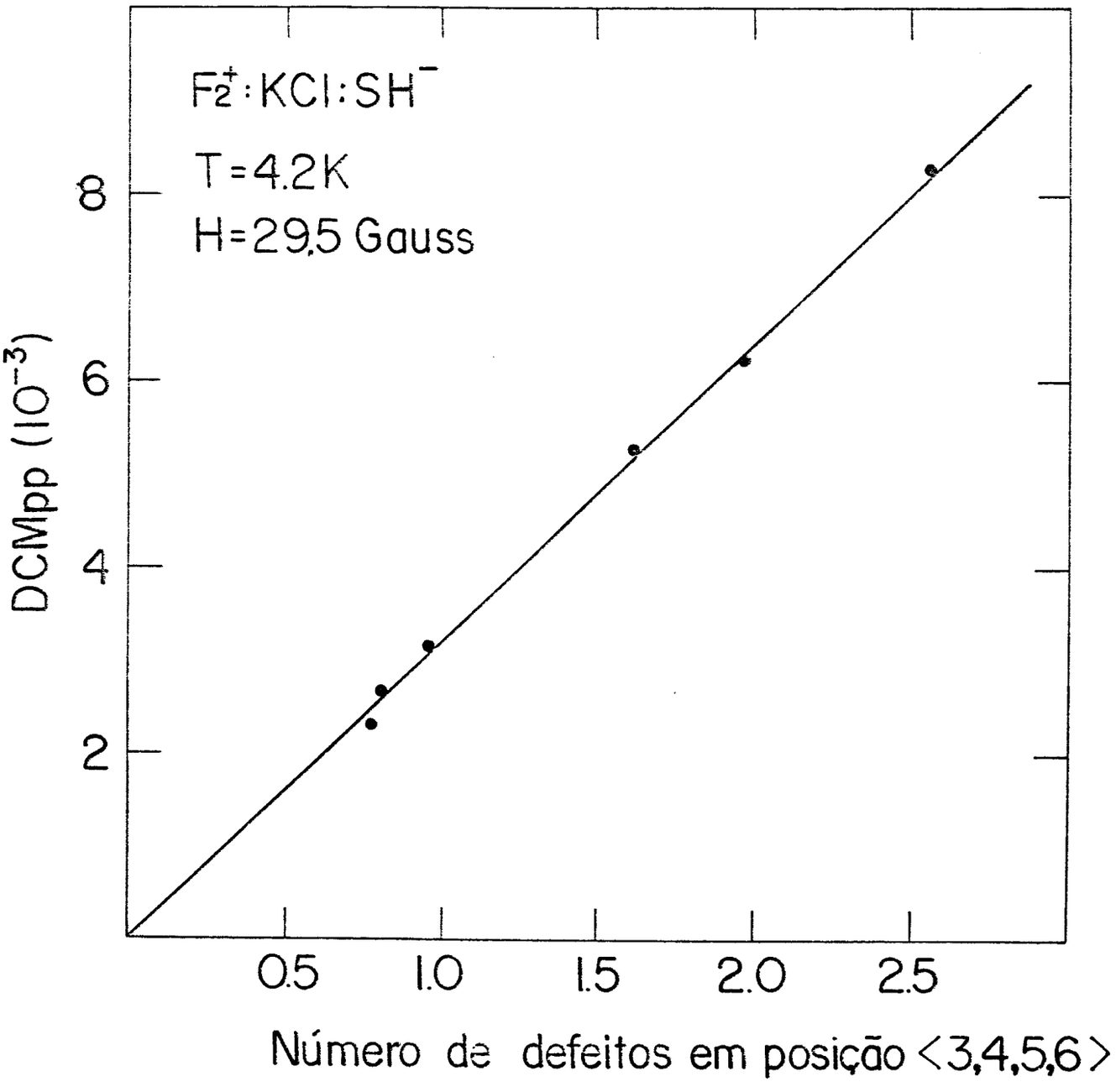


FIGURA 40 - COMPORTAMENTO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO MÉDIO DE PICO A PICO, COMO FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEFEITOS EM POSIÇÃO [3,4,5,6], QUANDO OBSERVADOS À 4.2K E 29.7 KGauus.

A transição na direção (z) ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$), não apresenta sinal de DCM maior que 1.2×10^{-4} (relação sinal/ruido = 1), quando T = 4.2K e H = 19.7 KGauss. Sob as mesmas condições, as mesmas amostras apresentaram DCM referente as transições (x) e (y) de até 5.2×10^{-3}.

Para as condições experimentais: H = 30KGauss, T = 4.2K não é possivel observar sinais de DCM em emissão ($2p\pi_u^*$ ---→ $1s\sigma_g^*$) menores que 2×10^{-4}, pois já estamos com relação sinal ruido igual à 1. Supondo $g^* = 2$ e que o sinal do DCM é menor que 2×10^{-4}, obtemos da equação (60) que:

$$(\pounds_z^*/D^*)\, d_x^* d_y^* \,[F_x^* - F_y^*] < 4.2 \times 10^{-4} \qquad (69)$$

Experimentalmente Aegerter [6] e nós, não observamos dentro de 1%, e em temperaturas de até 50K, transições dipolares elétricas linearmente polarizadas na direção (y) em emissão, mesmo quando o bombeio é praticamente todo realizado sobre a transição $1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$.

Supondo que $d_x^* = d_y^*$, temos:

$$d_x^* d_y^* \; F_x^*(E-E_x) = |d_x^*|^2 F_x^*(E-E_x) \qquad (70)$$

Substituindo na equação (70) o valor de máximo da banda de emissão, dividido pelo valor da energia (2.06 eV), isto é, o valor máximo de $|d_x^*|^2 F_x^*(E-E_x)$, obtemos:

$$\pounds_z^*/D^* < 5.8 \times 10^{-5}$$

No caso dos centros F em KCl, $\pounds_z^*$ = 0.4 meV [28], havendo portanto uma redução de aproximadamente 20 vezes, quando comparado com absorção. No caso dos centros F_2^+, a redução poderá ser ainda maior, dependendo somente da separação de energia entre os estados excitados relaxados $\langle x^* \rangle$ e $\langle y^* \rangle$.

Não observamos variações do sinal do Dicroísmo Circular Magnético, referente a transição ($1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\pi_u$) maiores do que 1×10^{-5}, quando o sistema era bombeado opticamente com luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda, de comprimento de onda igual à 514,5 ou 496,5 ou 488,0 nm à temperaturas de 77K à 4.2K e sob ação de campos magnéticos de até 30 KGauss.

6.2 - RESULTADOS DA DETECÇÃO ÓPTICA DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Utilizando a técnica descrita no capítulo 4.3.1, monitoramos o sinal do DCM sob bombeio de micro-ondas (banda-X) à temperatura de 4.2K, quando varia-se o campo magnético de 0 até 5.0 KGauss, na velocidade de 59 Gauss/min. Foi observado somente uma variação no sinal do DCM em aproximadamente 3.2 KGauss,(uma banda de ressonância) com meia largura de aproximadamente 80 Gauss. Como o eixo principal do defeito é paralelo à uma das seis orientações [110], deveriamos observar duas ressonâncias, correspondendo a:

-- g_{YY} -- campo magnético à 90 graus com o eixo principal do tensor, sendo os defeitos nas posições [1,2] (figura 16), os responsáveis pela observação.

-- g_{45} -- campo magnético à 45 graus com o eixo principal do tensor, sendo os defeitos nas posições [3,4,5,6], os responsáveis pela observação.

Como a detecção da ressonância é feita pela variação do sinal do DCM, e os defeitos nas posições [1,2] não apresentam DCM, a ressonância será observada devioo somente aos defeitos nas posições [3,4,5,6], permitindo somente a medida de g_{45}.

Não foram observadas variações significativas, quando a DORPE é efetuada com campo magnético na direção [110]. Nestas condições, deveriamos observar 3 bandas de ressonância, correspondentes a g_{zz}, g_{xx} e g_{60}. Devido a técnica utilizada, a ressonância referente à g_{xx} não é observada, pois nestas condições o sistema não apresenta sinal de DCM. Os valores observados (g_{zz} e g_{60}) aparecem sobrepostos e não apresentam variações significativas em relação à g_{45}.

Após diversas medidas em diferentes amostras, com o Campo Magnético paralelo a [100] e [110] encontramos: g = 1.965 ± 0.007. A figura 41, apresenta a variação do sinal do DCM entorno da condição de ressonância.

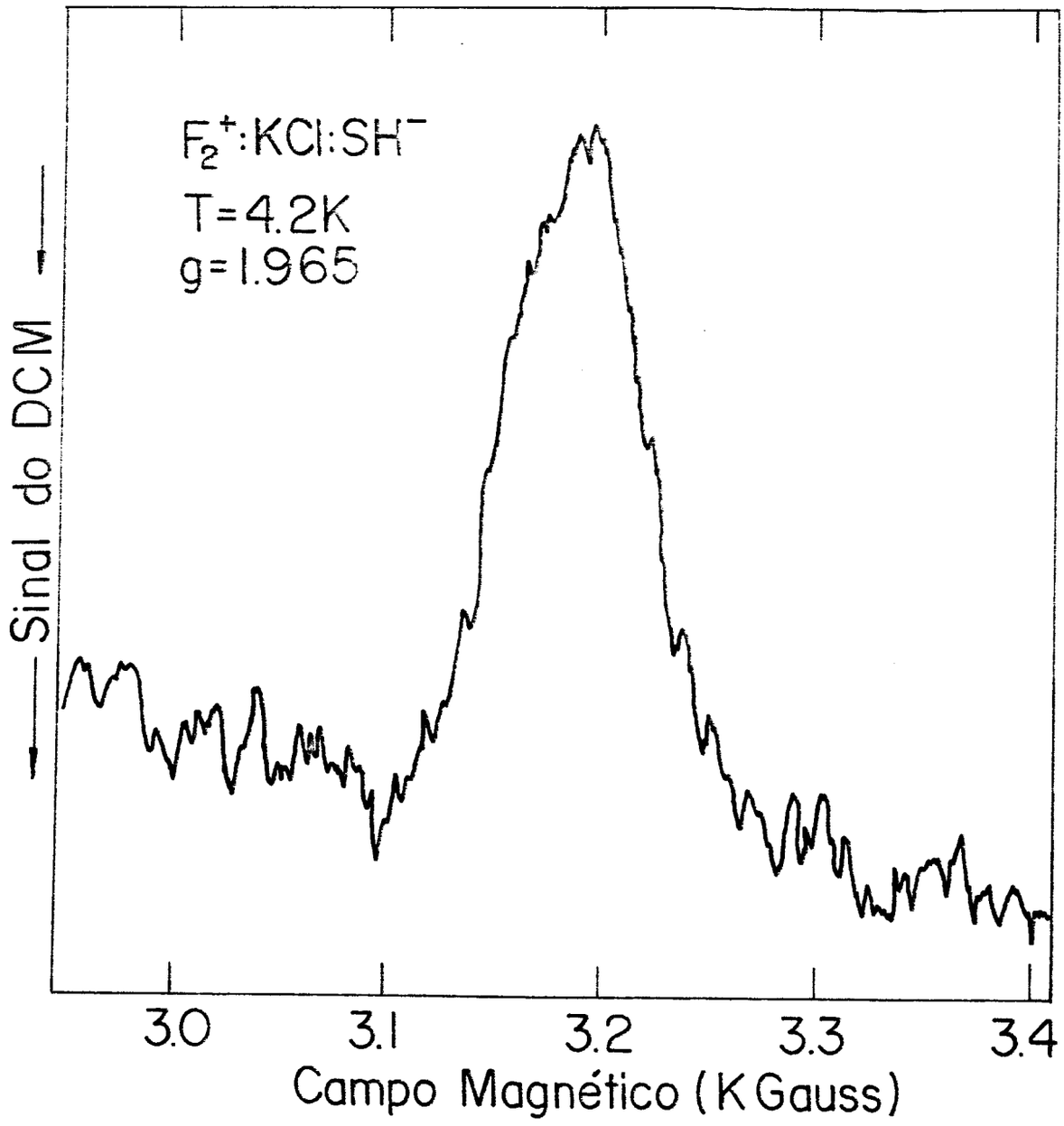


FIGURA 41 - VARIAÇÃO DO SINAL DO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO EM 2.515 eV, QUANDO VARIA-SE O CAMPO MAGNÉTICO NA VELOCIDADE DE 59 Gauss/min, ENTORNO DA CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA À 4.2 K.

6.3 - RESULTADOS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE

A figura 42, apresenta a recomposição do sinal do DCM após as micro-ondas serem desligadas em condição de ressonância. Medidas realizadas em diversas temperaturas, mostraram que a recomposição do sinal do DCM em 2.515 eV pode ser ajustada por uma função exponencial do tipo $S_{DCM} = a \cdot \exp(T_1 t)$. Linearizando esta equação, e com a ajuda dos métodos dos minimos quadrados obtemos, a partir dos resultado experimentais, os coeficientes "a" e "T_1", como função da temperatura. Não foi observado diferença entre os tempos de relaxação medidos em 2.515 eV e em 2.41 eV. A figura 43, apresenta o comportamento do inverso do tempo de relaxação como função da temperatura para um campo magnético de 3.2 KGauss. No intervalo de 3K à 11K, um bom ajuste é obtido para:

$$T_1^{-1} = 4.31 \times 10^{-2} \cot gh(g\beta H/2kT)$$

implicando na dependência linear de T_1^{-1} com a $\cot gh(g\beta H/2kT)$. (Processo direto: absorção ou emissão de um fonon com energia $h\nu = g\beta H$), [29].

Não foi possível estudar a dependência de T_1 como função do campo magnético devido as seguintes dificuldades:

a- Impossibilidade de variações rápidas do campo magnético gerado pela bobina do criostato Supermag.

b- A pequena dimensão da cavidade da amostra do mesmo criostato, impediu a construção de um dedo frio dotado de uma bobina supercondutora, que possibilitasse a rápida variação do campo magnético.

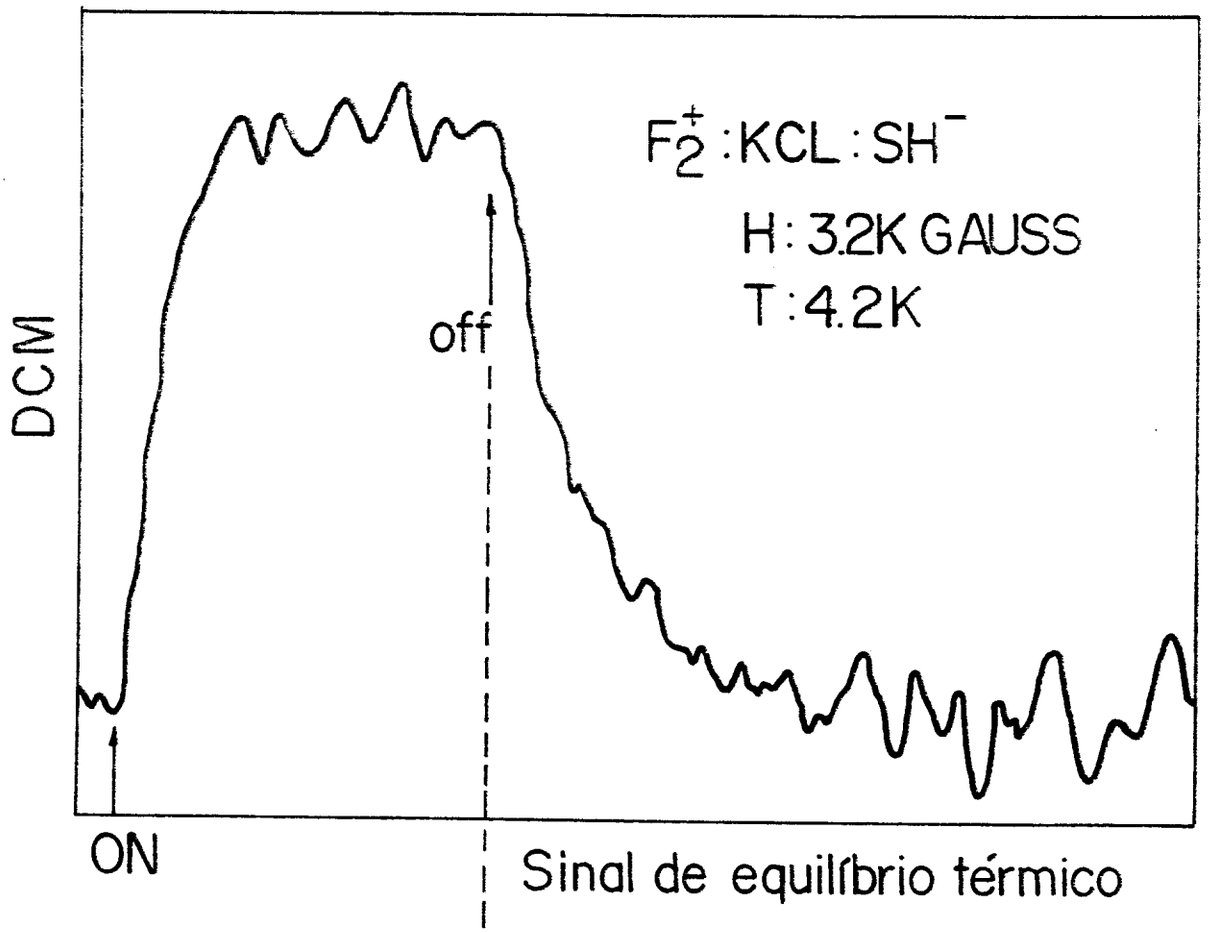


FIGURA 42 - RECOMPOSIÇÃO DO SINAL DO DCM EM 2.515 eV, QUANDO SE APLICA E/OU RETIRA-SE O BOMBEIO DE MICRO-ONDAS.

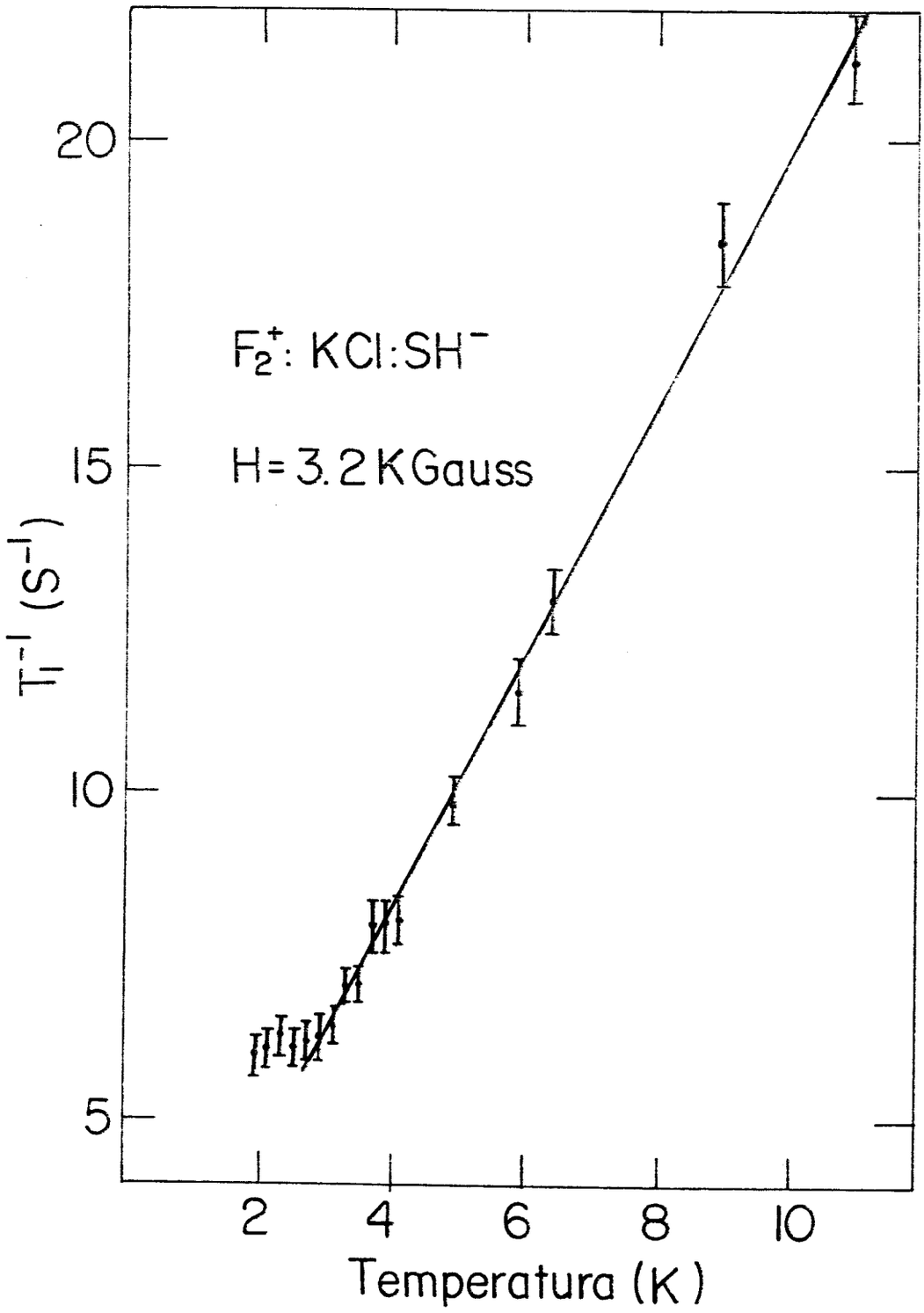


FIGURA 43 - COMPORTAMENTO DE INVERSO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA UM CAMPO MAGNÉTICO DE 3.2 KGauss NO INTERVALO DE 3K À 11K.

VII - CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudamos as PROPRIEDADES MAGNÉTO-ÓPTICAS DO CENTRO F_2^+ em KCl:SH^-.

Utilizando um modelo para o centro F_2^+, baseado no ion molecular de Hidrogénio imerso num meio dielétrico, conseguimos prever satisfatoriamente os seguintes resultados de Dicroísmo Circular Magnético observados:

1 - Que o sinal do DCM em absorção, só é observado simu tameamente para as transições perpendiculares ao eixo dos defeitos nas posições [3,4,5,6] da figura 16. (transição $1s\sigma_g$ ---→ $2p\pi_u$).

2 - Que os defeitos nas posições [1,2] (figura 16), não apresentam DCM em absorção.

3 - Que a transição dipolar elétrica ($1s\sigma_g$ ---→ $2p\sigma_u$) não apresenta DCM maior que 1.2 X 10^{-4}.

4 - Que as transições perpendiculares ao eixo do defeito ($2p\pi_u$* --→ $1s\sigma_g$) não apresentam DCM em emissão maior que 2 X 10^{-4}.

5 - Que o grau de alinhamento não altera a posição (em energia) do DCM, podendo alterar somente sua intensidade.

6 - Que a inversão de população nos subníveis fundamentais não pode ocorrer por bombeio óptico, (perfeita memória de spins).

7 - Utilizando os resultados experimentais de DCM das bandas de absorção óptica, o modelo preve um espectro de DCM satisfatório, quando a constante de acoplamento spin-órbita é de 3.6 meV.

Os resultados experimentais de Deteção óptica da Ressonância Paramagnética Eletrônica permitem:

1 - Medir o fator de Landé do estado fundamental. O fator de Landé obtido, mostrou ser isotrópico e igual à:

$$g = 1.965 \pm 0.007$$

2 - Medir o tempo de relaxação spin-rede do estado fundamental como função da temperatura, sendo que:

$$T_1^{-1} = 4.3 \times 10^{-2} \cot gh(g\beta H/2kT)$$

entre 3 e 11K para um campo magnético de 3.2 KGauss.

VII - SUGESTÕES FUTURAS

--DORPE com banda K, numa tentativa de observar alguma estrutura no espectro de ressonância paramagnética, podendo trazer resultados quanto a anisotropia do defeito.

--Medidas de EPR convencional com variação angular em banda X e K

--Medidas de tempo de relaxação em função do campo magnético e da temperatura.

--Estudo da "luminecência quente" (hot luminescence) da transição $2p\pi_u^* \dashrightarrow 2p\sigma_u^*$ e da cinética para obter informações sobre o fenómeno da relaxação dos níveis $2p\pi_u$ excitados e sobre o cruzamento dos níveis $2p_x\pi_u$ e $2p_y\pi_u$ (em andamento no grupo dos Prof. Y.Mori, H.Okhara e T.Iida, na Universidade de Osaka, Japão.

APÊNDICE - 1

A.I - DISPERSÃO ÓPTICA DEVIDO A ANISOTROPIA DO CENTRO F_2^+ EM KCl:SH-

A dispersão da luz é um fenômeno da dependência do índice de refração n em relação a frequência da luz. Diz-se que a dispersão da luz é normal quando o índice de refração aumenta regularmente com a frequência da luz. Para o caso contrário, diz-se que a dispersão é anômala. A dispersão normal, é geralmente observada ao redor das bandas de absorção, enquanto que a anômala, no interior das bandas. Os centros de cor em cristais iônicos, são a priori, bons candidatos para o estudo, pois apresentam-se em grandes variedades com bandas de absorção bem conhecidas desde a região ultra-violeta até a infra-vermelha.

A contribuição na dispersão devido as redes hospedeiras, são relativamente pequenas e consequentemente, difíceis de medir por métodos diretos. A dispersão devido a anisotropia do defeito é de fácil acesso, desde que seja possível a utilização das propriedades de polarização. No momento, a anisotropia dos centros F_2 e F_2^+ são de grande interesse tecnológico, pois permitem serem utilizados como laser de centros de cor e no armazenamento de informações fotográficas, onde a variação da fase e a eficiente difração originadas deste defeito, tornan-o ainda mais atrativos.

Os centros F_2^+, foram obtidos pela técnica apresentada no capítulo 2.3, (Raio-X + luz branca à -40°C). A anisotropia foi obtida excitando as transições $1s\sigma_g \dashrightarrow 2p\pi_u$, com luz de 496nm, propagando-se na direção [100] e linearmente polarizada ao longo de [011] (figura 16).

A.2 - EXPERIMENTO DE MEDIDA DA DISPERSÃO ÓPTICA

A dispersão óptica do centro F_2^+ na banda de absorção da transição linearmente polarizada na direção (z)($1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$), foi determinada utilizando uma técnica elipsométrica [30] muito bem conhecida, a qual também foi utilizada para medir as propriedades de dispersão do centro F_2 em NaF [31].

Se assumirmos que os defeitos estão parcialmente alinhados ao longo da direção $[0\bar{1}1]$, e temos luz incidente referente a transição (z) propagando-se na direção [100] e polarizada na direção na direção [001], haverá uma absorção seletiva da componente (z) do centro F_2^+. A luz emergente terá amplitude $a_{//} = [0\bar{1}1]$ e $a_{\perp} = [011]$, que será analizada através de um polarizador orientado ao longo das direções $[0\bar{1}1]$ e [011], respectivamente, figura 44. Se os defeitos estão parcialmente alinhados ao longo da direção $[0\bar{1}1]$, essas amplitudes ($a_{//}$ e $a_{\perp}$) são diferentes ($a_{//} < a_{\perp}$) e possuem diferença de fase dada por:

$$\delta = (2\pi d/\lambda)(n_{//} - n_{\perp}) \qquad (71)$$

onde: n e n são os índices de refração para a luz polarizada ao longo das direções $[0\bar{1}1]$ e [011], respectivamente.

λ o comprimento de onda da luz no vácuo.

d a espessura da amostra.

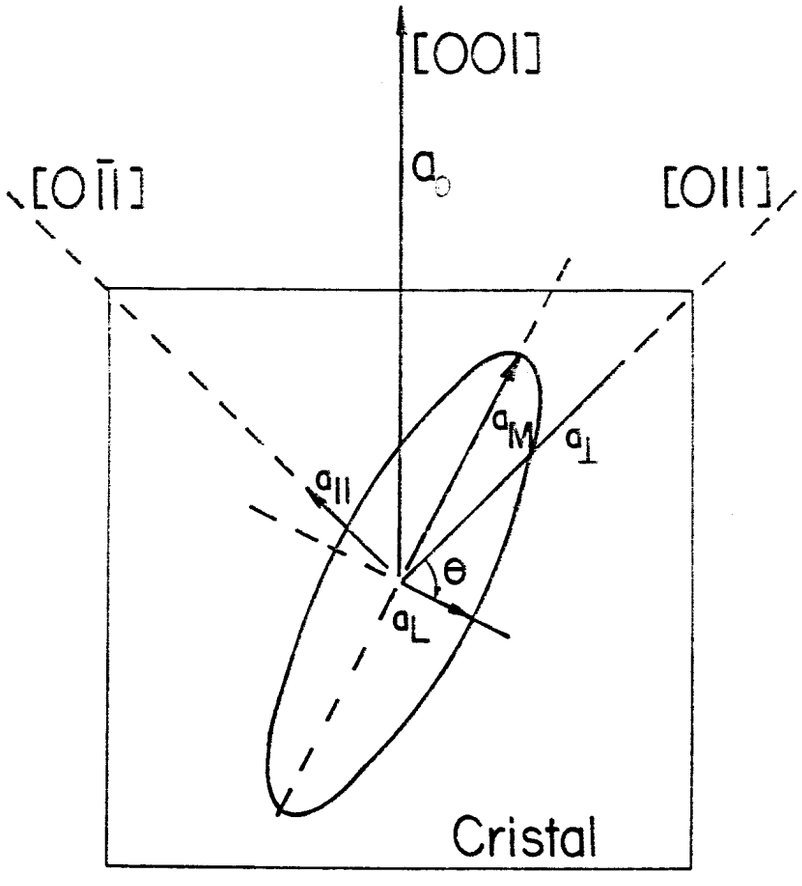


FIGURA 44 - ARRANJO ESQUEMATICO PARA ANALISE DA LUZ ELIPTICAMENTE POLARIZADA

A recombinação destas componentes resulta numa luz elipticamente polarizada. O semi-eixo maior a_M, o menor a_L e a orientação da elipse, são determinados pela medida das intensidades transmitida I_M e I_L, rodando adequadamente o analisador. Se θ é o ângulo entre $a_\perp$ e a_L, nos temos:

$$I_M = a_M^2 = (a_\perp \operatorname{sen}\theta)^2 + (a_{//} \cos\theta)^2 + 2\, a_{//}\, a_\perp \operatorname{sen}\theta . \cos\theta . \cos\delta$$

$$I_L = a_L^2 = (a_\perp \cos\theta)^2 + (a_{//} \operatorname{sen}\theta)^2 - 2\, a_{//}\, a_\perp \operatorname{sen}\theta . \cos\theta . \cos\delta \qquad (72)$$

Resolvendo as equações (72a) e (72b) para δ e substituindo na equação (71), nos temos:

$$n_{//} - n_\perp = \frac{\lambda}{2\pi d} \arccos\left\{ \frac{1 + \left[\frac{a_{//}}{a_\perp} tg\theta\right]^2 - \left[tg^2\theta + \left(\frac{a_{//}}{a_\perp}\right)^2\right] \left(\frac{a_L^2}{a_M^2}\right)}{2\, \frac{a_{//}}{a_\perp} \left[1 + \frac{a_L^2}{a_M^2} tg\theta\right]} \right\} \qquad (73)$$

Os parâmetros da elipse, $a_{//} = \sqrt{I_{//}}$, $a_\perp = \sqrt{I_\perp}$, $a_M = \sqrt{I_M}$, $a_L = \sqrt{I_L}$ e , foram medidos na região espectral compreendida entre 1.0 e 1.8 um, na temperatura de 1.5K, para diferentes graus de orientação dos defeitos F_2^+, utilizando polarizadores de quartzo de alta qualidade com 20mm de diâmetro (B.Halle) e um detector de PbS tipo 2417 da IR. Uma ótima relação sinal ruido é obtida quando a intensidade da luz incidente era modulada por um chopper (150Hz), e o sinal analizado por um lock-in (PAR 5204) (sistema idêntico ao de medida de absorção por um único feixe). A saida do lock-in (0 à 1 volts) é monitorada por multímetro digital (4 dígitos) da Keitley modelo 160 B.

Esta técnica, permite também a medida do valor absoluto da mudança do índice de refração. O sinal da curva é obtido independetemente, inserindo entre o cristal e o analisador, uma lâmina de $\lambda/4$, que corretamente alinhada, converte a luz elipticamente polarizada em plano polarizada, e o sentido de rotação do analisador dá o sinal de $(n_{//} - n_{\perp})$ [30].

A.3 - RESULTADOS

A figura 45, mostra um resultado típico de um cristal com 1.8mm de espessura, onde os defeitos foram parcialmente alinhados. O aumento da dispersão com o grau de alinhamento, é uma típica anomalia do defeito isolado. $(n_{//} - n_{\perp})$ é nulo próximo ao pico da banda de absorção do centro F_2^+ e possui valores máximos de sinais opostos, para cada lado do centro da banda. Os valores máximos são diferentes, devido a assimetrica [6] na banda de absorção. A variação da máxima diferença no índice de refração $(n_{//} - n_{\perp})_{max}$, é linear com a constante de absorção dicróica, $\alpha_d = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_{max}$, por mais de uma década na concentração dos centros F_2^+, (figura 46).

$$(n_{//} - n_{\perp})_{max} = (7.83 \pm 0.2) \times 10^{-6}\, \alpha_d \,, \qquad \text{para} \quad E = 0.85\ eV$$

$$(n_{//} - n_{\perp})_{max} = (5.41 \pm 0.2) \times 10^{-6}\, \alpha_d \,, \qquad \text{para} \quad E = 0.94\ eV$$

Esta linearidade, como no caso do centro F_2 em NaF, o centro F_2^+ indica ser um sistema diluido de osciladores harmônicos não interagindo [31].

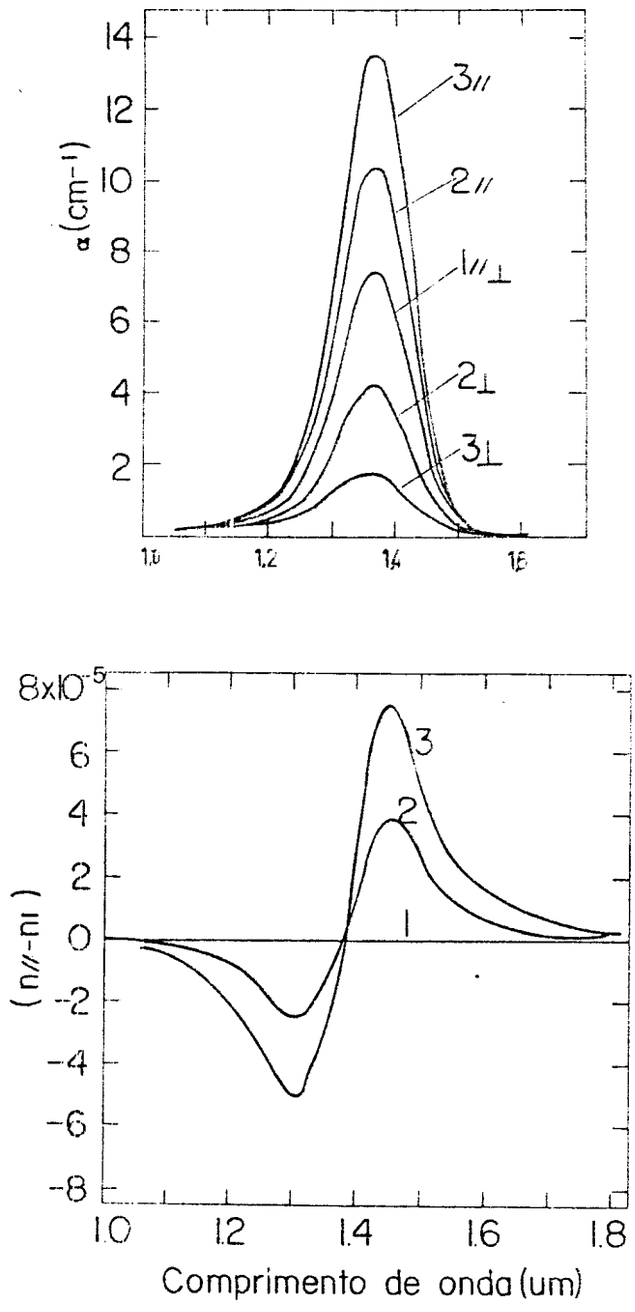


FIGURA 45 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CENTRO F_2^+ (TRANSIÇÃO $15\sigma_g \rightarrow 2P\pi_u$) MEDIDO À 1.5K, PARA TRÊS DIFERENTES GRAUS DE ALINHAMENTO (desenho superior). LUZ PROPAGANDO-SE NA DIREÇÃO [100] E É POLARIZADA NA DIREÇÃO [0$\bar{1}$1] (//) E [011] (⊥). DESENHO INFERIOR MOSTRA OS ESPECTROS DE DISPERSÃO CORRESPONDENTE.

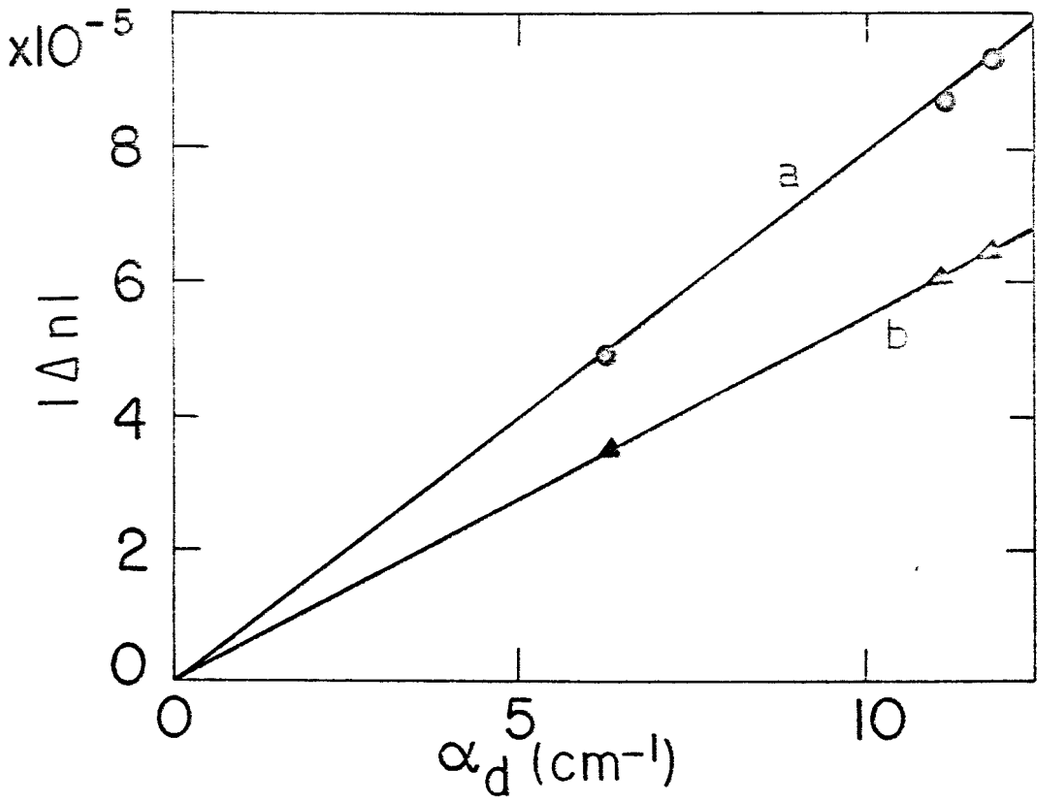


FIGURA 46 - VARIAÇÃO MÁXIMA DA DIFERENÇA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMO FUNÇÃO DA CONSTANTE DE ABSORÇÃO DICRÓICA MÁXIMA. OS VALORES DE $(n_{//} - n_{\perp})$, FORAM MEDIDOS PARA 0.85 eV (curva a) E 0.94 eV (curva b) E α_d(cm⁻¹) PARA 0.92 eV. A LINHA CHEIA REPRESENTA OS VALORES CALCULADOS PELA TEORIA DE DEXTER.

A contribuição dos centros F_2^+ sobre a variação total do índice de refração é pequena, mas no entanto dá uma substâncial variação de fase. A mudança do índice de refração ocasionado por defeitos em cristais, foram estudadas por Dexter [32]. Ele assumiu que a influência do cristal sobre os osciladores é aproximadamente equivalente ao campo local de Lorentz e que a lei de Lorentz-Lorenz são aplicáveis. Portanto a mudança no índice de refração é aproximadamente dada por:

$$n = n_d + n_I \qquad (74)$$

onde: n_d representa a diminuição do índice de refração, como consequência da remoção das partes dos átomos da rede. Em geral este efeito é pequeno.

n_I é o efeito dos defeitos, dado por:

$$n_I(E) = (\hbar c/\pi) \int_0^{\infty} \frac{\alpha(E')\,dE'}{E'^2 - E^2} \qquad (75)$$

A figura 47, mostra a comparação dos resultados calculados com base na equação (75), e observados experimentalmente. O pequeno deslocamento em energia (0.007 eV) pode ser devido a calibração dos instrumentos de medidas.

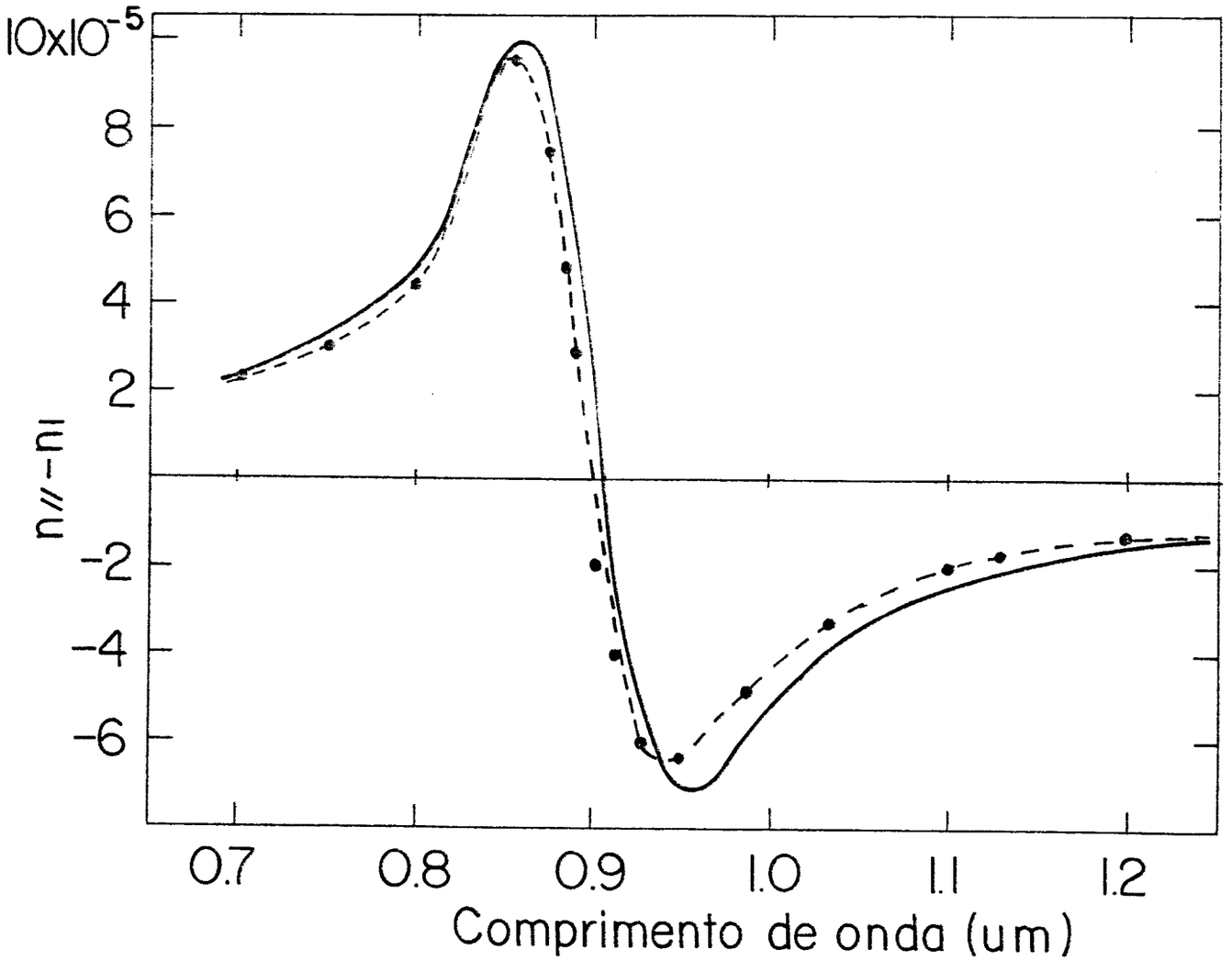


FIGURA 47 - ESPECTRO DA DISPERSÃO DOS CENTROS F_2^+ MEDIDO À 1.5K (•) E O CALCULADO PELA TEORIA DE DEXTER (curva cheia).

BIBLIOGRAFIA

[1] - W. GELLERMANN, K.KOCH, F.LÜTY
Laser Focus - 71 (1982)

[2] - B.FOWLER
Physics of Color Center, Cap II, B.Fowler ed.,
Academic Press, New York, (1968)

[3] - H.BLUME, T.BADER, F.LÜTY
Optics Communications, 12, 147, (1974)

[4] - D.B.FITCHEN
Physics of Color Center, Cap V, B.Fowler ed.,
Academic Press, New York, (1968)

[5] - R.HERMAN, MC.WALLIS, R.F.WALLIS
Phys.Rev.103, 87, (1956)

[6] - M.A.AEGERTER, F.LÜTY
Phys.Stat.Sol.(b), 43, 227 e 245 (1971)

[7] - S.VOELKER, R.M.MACFARLENE, A.Z.GENACK, H.P.TRONNSDORFF,
J.H.VAN DER WAALS
J.Chem.Phys., 67, 1959, (1977)

[8] - L.F.MOLLENAUER, D.H.OLSON
J.Appl.Phys., 46, 3109, (1974)

[9] - F.LÜTY
Physics of Color Center, Cap III, B.Fowler ed.,
Academic Press, New York, (1968)

[10] - M.A.AEGERTER, F.LÜTY
International Conference Reading, U.K.
Abstract 47, (1971)

[11] - W.GELLERMANN, F.LÜTY, K.P.KOCH, G.LITFIN
Phys.Stat.Sol.(a), 57, 411, (1980)

[12] - W.GELLERMANN, F.LÜTY, K.P.KOCH AND H.WELLING
Optics Communications, 35, 430, (1980)

[13] - L.LÜTY
Z.Phys, 160, 1, (1960)

[14] - T.MAURING, K.REBANE
Phys.Stat.Sol.(b), 67, 379, (1975)

[15] - IRWIN SCHNEIDER
Phys.Rev.Lett., 24, 1296, (1970)

[16] - J.MORT, F.LÜTY, F.C.BROWN
Phys.Rev., 137, A566, (1965)

[17] - C.H.HENRY, S.E.SCNATTERLY, C.P.SLICHTER
Phys.Rev., 137, 2A, A583, (1965)

[18] - H.C.PANEPUCCI

Tese de Doutorado - CBPF - (1971)

[19] - F.VARSANYI, D.L.WOOD, A.L.SCHAWLOW

Phys.Rev.Letters, 3, 544, (1959)

[20] - S.GESCHWIND, R.J.COLLINS, A.L.SCHAWLOW

Phys.Rev.Letters, 3, 545, (1959)

[21] - J.BROSSEL, S.GESCHWIND, A.L.SCHAWLOW

Phys.Rev.Letters, 3, 548, (1959)

[22] - S.GESCHWIND, G.E.DEVLIN, R.L.COHEN, S.R.CHINN

phys.Rev., 137, A 1087, (1965)

[23] - L.F.MOLLENAUER, S.PAN, YNGVESSON

Phys.Rev.Letters, 23, 689, (1969)

[24] - D.R.BATES, K.LEDSHAM, A.L.STEWART

Phil.Trans.Roy.Soc.(London), A246, 215, (1953)

[25] - G.F.KOSTER, J.O.DIMMOCK, R.G.WHEELER, H.STATZ

Properties of the thirty-two point groups

Published 1963, M.I.T. press, Cambridge, Massachusetts

[26] - L.F.MOLLENAUER, S.PAN

Phys.Rev.B, 6, 3, 772, (1972)

[27] - J.MARGERIE

J.Phys.(Paris) suppl.28, C_4-103, (1967)

[28] - G.BALDACCHINI, U.M.GRASSAMO, A.TANGA

Phys.Rev.B, 16, 12, (1977)

[29] - M.C.TERRILE

Tese de Doutorado - I.F.U.N.Cuyo - (1976)

[30] - G.BRUHAT

Optique, p.43 e 445, Masson ed., Paris (1959)

[31] - I.SCHNEIDER

Phys.Rev.Lett., 32, 412, (1974)

[32] - D.L.DEXTER

Phys.Rev., 111, 119, (1958)

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