UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Estudo de Amostra de Vidro de Fluoreto
Dopado com Cr^{3+} "

Paulo Roberto Colares Guimarães

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos, pa
ra obtenção do Título de Mestre em
Física Aplicada

Orientador: Prof.Dr. Michel André Aegerter

OK.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

São Carlos - 1988

86

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Paulo Roberto Colares Guimarães

APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

DADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE Agosto DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter

Orientador

Dr. Spero Penha Morato

Dr. Máximo Siu Li

RESUMO

Um espectrofotômetro de duplo feixe, especular, para medidas de absorção ótica em amostras sujeitas a controle de temperatura e campo magnético, foi projetado e construído. Com este aparelho obtivemos espectros de absorção de amostras de vidro de fluoreto dopado com Cr^{3+} com a seguinte composição ZrF_4 (54%), BaF_2 (35%), CaF_2 (7%), AlF_3 (2%), CrF_3 (2%), proveniente do "Laboratoire de Chimie Minerale, D (University de Rennes - France).

Deu-se ênfase ao estudo do efeito de antirressonância tipo Fano, Apresentado pela amostra.

ABSTRACT

We built a two channels totally reflective light spectrophotometer for measuring absorption and transmission of samples submitted to variable high magnetic field and temperature. With this equipment we measured the optical absorption of fluoride glasses of composition ZrF_4 (54%), BaF_2 (35%), CaF_2 (7%), AlF_3 (2%), CrF_3 (2%), prepared by the "Laboratoire de Chimie Minerale", D - University of Rennes - (France).

Fano type antiresonance has been studied both theoretically and experimentally.

Dedico esta obra a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a sua realização.

Em especial à minha Esposa pelo companheirismo nas horas difíceis, e estímulo ao trabalho.

À Pollyanna, filha que nasceu e cresceu, dando-me alegrias, e forças durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Michel André Aegerter, que com paciência e firmeza, guiou-me ao longo deste trabalho.

Ao colega Evandro Ferreira Passos, pelo incentivo e colaboração.

À secretária Neuza Teixeira Gomes, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, que tratou com carinho da datilografia.

Ao acadêmico Jarbas Peixoto Junior, pela colaboração na parte computacional.

À CAPES, pela bolsa que me foi concedida.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	6
-----------------------------------	---

CAPÍTULO II - MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1 Espectroscopia	8
2.1.1 Conceitos básicos	8
2.1.2 Características de um espectro de absorção	12
2.1.3 Características das bandas de absorção	17
2.2 Componentes básicos de um espectrofotômetro	20
2.2.1 Fonte	21
2.2.2 Monocromador	21
2.2.2.1 Rede de difração	22
2.2.2.2 Poder de resolução, dispersão e função de distribuição da intensidade do feixe	23
2.2.2.3 Outras características de uma rede de difração	32
2.2.3 Sistema colimador	33
2.2.4 Detector	34
2.2.5 O registrador	35
2.3 Tipos de espectrofotômetro	35

2.4	O efeito Fano	37 . . .
2.4.1	Breve histórico sobre o efeito Fano	38 . . .
2.4.2	Descrição do efeito Fano em gases	40 . . .
2.4.3	Descrição do efeito fano em sólidos	49 . . .
2.4.4	Transições em sólidos e em vidros devido ao Cr^{3+}	55 . . .

CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

	Introdução	58 . . .
3.1	Componentes mecânicos	58 . . .
3.1.1	Base do aparelho	59 . . .
3.1.2	Suporte para o banco Ótico	59 . . .
3.1.3	Suporte para espelhos	61 . . .
3.1.4	Estrutura para fixação das chapas que fecham o aparelho	67 . . .
3.1.5	Modulador	67 . . .
3.2	Componentes Óticos	67 . . .
3.2.1	Introdução	67 . . .
3.2.2	Caminho Ótico	72 . . .
3.2.3	Espelhos planos	72 . . .
3.2.4	Espelhos côncavos	72 . . .

3.2.5	Divisor de feixe	75 . . .
3.3	Componentes elétricos e eletrônicos	76 . . .
3.4	Alinhamento das peças do aparelho	77 . . .
3.4.1	Alinhamento mecânico	77 . . .
3.4.2	Alinhamento Ótico	77 . . .
3.5	Princípio de funcionamento	79 . . .
3.6	Descrição dos ensaios experimentais	82 . . .
3.6.1	Amostras estudadas	82 . . .
3.6.2	Preparação da amostra de vidro	84 . . .

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1	Estudo dos espectros obtidos	88 . . .
4.2	Obtenção dos valores numéricos da absorbância	90 . . .
4.3	Modelo utilizado	92 . . .
4.4	Metodologia empregada	104 . . .

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES 116

Referências bibliográficas	118 . . .
--------------------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 - Diagrama ilustrando transições em sólidos	13
2.2 - Formas dos espectros de absorção.....	16
2.3 - Coordenadas de configuração em sólidos.....	19
2.4 - Montagem simples de uma rede de transmissão.....	24
2.5 - Esquema de Rowland para montagem de uma rede.....	25
2.6 - Difração através de uma fenda simples.....	26
2.7 - Definição das variáveis na difração de Fraunhofer...	27
2.8 - Rede de difração.....	31
2.9 - Princípio de Frank-Condon.....	36
2.10 - Decomposição de uma banda assimétrica.....	39
2.11 - Esquema de energia do íon Cr^{3+} simples.....	57
3.1 - Banco Ótico.....	60
3.2 - Patins.....	62
3.3 - Suporte para espelhos.....	63
3.4 - Detalhe do fechamento do aparelho.....	68
3.5 - Modulador.....	69
3.6 - Esquema do aparelho.....	73

3.7 -	Pá do modulador.....	74
3.8 -	Circuito do aparelho.....	78
3.9 -	Linha de base.....	83
3.10 -	Dispositivo usado para preparação da amostra.....	86
3.11 -	Esquema da montagem experimental.....	87
4.1 -	Espectros obtidos.....	93
4.2 -	Espectro obtido com o Cary/17.....	94
4.3 -	Duplas gaussianas e pontos experimentais.....	95 - 102
4.4 -	Curvas de anti-ressonância.....	105 - 112

ÍNDICE DE TABELAS

IV-I -	Resumo dos parâmetros obtidos.....	115
--------	------------------------------------	-----

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A pesquisa em Ótica tem-se caracterizado pela contínua descoberta de novas fontes de luz, novos métodos de espectroscopia e uma grande variedade de aplicações. No Brasil, a pesquisa em Ótica está predominantemente voltada para a Física da Matéria Condensada. Áreas modernas como espectroscopia não linear com lasers, espectroscopia de pulsos ultra-rápidos, entre outras, vão aos poucos sendo estruturadas no país.

Paralelamente, em áreas mais convencionais como espalhamento de luz, absorção linear e luminescência, o interesse volta-se para o estudo das propriedades de simetria de sólidos, com vários trabalhos relacionados com transições de fase estruturais em certas famílias de sólidos.

O trabalho realizado pode ser dividido em duas partes: construção de um espectrofotômetro de alta resolução e análise da curva espectral de absorção de uma amostra de um vidro fluoreto dopado com cromo.

Na primeira parte, utilizamos o potencial técnico-científico do DFCM-IFQSC-USP, em especial as oficinas de Ótica, Mecânica e Eletrônica, bem como os instrumentos científicos existentes no Laboratório de Luminescência. Projetamos e construímos um espectrofotômetro de duplo feixe, especular, capaz de permitir a obtenção de espectros de absorção ótica de amostras, sujeitas a campos magnéticos e temperaturas controlados.

O espectrofotômetro foi construído em função dos equipamentos já existentes no laboratório a que se destinou, onde encontra-se funcionando desde o início de 1985.

Apesar das facilidades existentes no laboratório de luminescência do Instituto no que se refere à obtenção de espectros de luminescência, este laboratório não contava, naquela ocasião, com aparelhagem destinada à obtenção de espectros de absorção ótica das amostras. Como um espectro de luminescência está associado a um espectro de absorção, torna-se útil o conhecimento dos dois tipos de espectro.

Assim, a construção de um espectrofotômetro de alta resolução, para obtenção de espectros de absorção ótica, constituiu-se numa contribuição para este laboratório.

A segunda parte do trabalho consistiu no levantamento das curvas de absorção de um vidro fluoreto utilizando o espectrofotômetro construído. Para efeito de comparação, determinamos as curvas de absorção desta mesma amostra num espectrofotômetro comercial (Cary modelo 17). A análise destas curvas mostrou a ocorrência do efeito de anti-ressonância tipo Fano. Uma discussão deste efeito foi realizada com auxílio de análises numéricas dos dados experimentais.

CAPÍTULO II - MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1 - Espectroscopia

2.1.1 - Conceitos básicos

Os vários tipos de espectroscopia estão intimamente ligados aos fenômenos quânticos em estudo. Assim, paralelamente ao desenvolvimento da teoria quântica, encontra-se o desenvolvimento da espectroscopia.

De acordo com a teoria quântica [1] a descrição dos átomos, moléculas e núcleos é feita associando a estes uma função de onda ψ_n com as seguintes características:

$$1. \quad \psi_n \text{ é complexa} \quad (2.1)$$

$$2. \quad H\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.2)$$

$$3. \quad \int \psi_n \psi_m \, d\tau = 0, \quad \text{para } m \neq n \quad (2.3a)$$

$$\int \psi_n \psi_m \, d\tau = 1, \quad \text{para } m = n \quad (2.3b)$$

$$4. \quad \psi_n = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \varphi_n \quad (2.4)$$

$$5. \quad i\hbar \frac{\partial \psi_n(r,t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_n(r,t) + V(r) \psi_n(r,t) \quad (2.5)$$

As relações (2.3) nos afirma que duas funções de onda são ortogonais e normalizadas, ou seja ortonormalizadas.

Da relação (2.4) vemos que existe um conjunto de bases ortogonais φ_n no espaço em que descrevemos a função de onda, e ao combiná-la com (2.3) obtém-se os coeficientes C_n cuja interpretação física reflete a natureza probabilística da mecânica quântica, isto é, C_n^2 nos dá a probabilidade de que ψ_n seja idêntica a φ_n .

A equação (2.5) é a equação de Schrödinger, dependente do

tempo, não relativística, e não levando em conta os spins. A importância desta equação é fundamental, pois o problema enfrentado pela teoria quântica consiste em resolver esta equação de onda para situações distintas.

A equação (2.2) é a forma compacta de representarmos um problema quântico, onde H representa a Hamiltoniana do sistema, ψ_n uma função de onda correspondente a uma energia ϵ_n . Observemos que após a substituição de H , por $H = P + V$, onde P = energia cinética do sistema em estudo e V = energia potencial, e utilizando as relações de operação da mecânica quântica, cairemos na equação (2.5), cuja solução nos levará à resolução do problema. No formalismo utilizado a equação (2.2) é uma equação de autovalor.

Apesar do exposto acima a relação (2.2) nos mostra claramente que a solução de (2.5) não nos leva a uma única função, mas a um conjunto de soluções, fisicamente permitidas, obtidas a partir das condições de contorno impostas sobre (2.5), cada uma associada a um valor específico da energia, E , que caracterizam os estados quânticos acessíveis ao sistema. Estes valores de E constituem o "espectro de energias" da equação de Schrodinger. Este espectro pode ser constituído de pontos isolados, no caso de níveis discretos de energia, e porções contínuas. No caso do valor de E ser o menor possível então o estado estacionário definido por ψ_n , é denominado de estado fundamental do sistema e todos níveis discretos, com energia mais alta são classificados como estados excitados. Assim, podemos concluir que, do ponto de vista quântico, o contínuo representa o espectro de energia de uma partícula livre, em um campo uniforme, isto é $V(r) \rightarrow -\infty$, quando $r \rightarrow \infty$, sendo portanto o limite entre as soluções estacionárias discretas, do mais alto estado excitado ainda ligado ao sistema e a solução cuja energia de ligação é nula (o que caracteriza a partícula livre).

Quanticamente sabemos que uma energia E , é definida por:

$$E = \hbar W \quad (2.6)$$

onde $\hbar$ é constante de Planck/ $2\pi = h / 2\pi = 1,0545 \times 10^{-27}$ erg seg = 6.5919×10^{-22} MeV.Seg e W é a frequência característica da função de onda correspondente à energia E .

Em geral (2.6) pode ser escrita como:

$$E_n = \hbar W_n \quad (2.7)$$

Uma interpretação para W_n está relacionada com tempo de vida do estado. Se considerarmos o átomo de Bohr [2], o período associado aos estados atômicos é da ordem de 10^{-15} seg, tempo de revolução de um elétron em uma órbita de Bohr. Assim, se o tempo de vida associada a um dado estado for da ordem de 10^{-8} seg, temos:

$$T_b = 10^{-15} \text{ s (tempo de uma revolução)} \quad (2.8)$$

$$\bar{\tau} = 10^{-8} \text{ s (tempo médio de um estado)} \quad (2.9)$$

de (2.8) e (2.9) obtemos:

$$W = \frac{1}{T_b} \cdot \bar{\tau} = 10^7 \text{ revoluções} \quad (2.10)$$

de (2.10), (2.7) e (2.8), quanto mais excitado for o nível, menor será sua estabilidade e mais rapidamente decairá para um nível de energia inferior, emitindo um fóton, ou uma partícula, cuja energia é dada por:

$$\Delta E = h (W_n - W_{n-1}) \quad (2.11)$$

onde n é o número quântico principal, correspondente ao nível em estudo.

De maneira análoga, respeitadas as condições impostas pela mecânica quântica, um sistema físico pode mudar de estado, passando do nível n , para o nível $n + 1$, desde que lhe seja fornecida a diferença de energia.

$$\Delta E = h (W_{n+1} - W_n) \quad (2.12)$$

As relações (2.11) e (2.12) representam fenômenos físicos distintos: a primeira delas ocorre naturalmente, enquanto a segunda exige um agente externo, capaz de interagir com o sistema e levá-lo a um estado excitado, contudo a variável comum entre elas é a energia envolvida. Os valores destas energias são os dados experimentais, que, relacionados com os processos físicos envolvidos na interação sistema físico-vizinhança, permitem ao homem investigar o comportamento quântico da natureza.

Por exemplo, se desejamos investigar a carga elétrica de uma partícula desconhecida, o mais indicado é a aplicação de um campo elétrico sobre a amostra. Por outro lado, se a questão a ser investigada é a presença de spin, a montagem experimental indicada deve incluir a presença de um campo magnético, como foi o caso da experiência de Stern-Gerlach [3].

As propriedades óticas de um meio devem ser investigadas através da interação fóton-matéria, como nas medidas da reflectância, absorbância, índices de refração, constantes dielétricas, etc.

Como vemos, a informação desejada é fortemente dependente da faixa de energia envolvida e da interação a ser utilizada. Assim, os dados experimentais normalmente são dispostos em um gráfico onde os valores da abscissa correspondem as energias enquanto na ordenada estão os valores da grandeza física em estudo. Este gráfico assim obtido, denomina-se "espectro", e a "espectroscopia" constitui a parte da ciência responsável pelo desenvolvimento de métodos e técnicas para obtenção dos espectros. Daí os vários subtópicos em que está dividida, por exemplo:

- espectroscopia de absorção ótica
- espectroscopia de massa
- espectroscopia de luminescência
- espectroscopia de raios x
- espectroscopia nuclear, etc.

Qualquer que seja a espectroscopia desejada, a técnica utilizada constitui-se essencialmente das seguintes partes [4]:

- 1) Uma fonte de energia primária, para excitação da amostra cujo espectro deseja-se obter.
- 2) Uma amostra.
- 3) Um sistema analisador.
- 4) Um sistema de detecção.

A absorção ótica é o método mais fácil e rico de informações de que dispomos para investigação das transições eletrônicas em sólidos. [5]. Do estudo e análise de espectros de absorção, é possível obter as propriedades relacionadas às transições eletrônicas assim como formas das bandas de absorção com seus respectivos picos, caracterizando as energias dos diversos níveis eletrônicos. Estes picos ocorrem quando a frequência da radiação incidente está em ressonância com a energia do

nível em questão. A pesquisa dos espectros de luminescência e do tempo de vida dos estados excitados mostra uma grande semelhança com as bandas de absorção: se uma transição no espectro de absorção é altamente provável, então, espera-se que a emissão tenha uma característica semelhante, de forma que a eficiência quântica para a emissão é também próxima da unidade.

No estudo da luminescência de centros F, a baixas temperaturas, encontra-se uma eficiência quântica da ordem de 1, conforme o esperado [6]. Como, num espectro, a largura das linhas é proporcional à probabilidade de transição do estado fundamental ao estado excitado, através dos espectros de absorção esta informação pode ser obtida.

Um sumário destes processos eletrônicos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (via fonon) é mostrado na (Figura 2.1) [7].

2.1.2 - Características de um espectro de absorção

Quando incidimos um feixe de radiação eletromagnética de intensidade I_0 e frequência w , sobre uma amostra (sólida, líquida, ou gasosa), o efeito inicial constitui a excitação dos elétrons de valência para níveis de energias mais altas. Nos sólidos cristalinos iônicos, estes níveis excitados podem estar localizados como, por exemplo, no caso da excitação de uma impureza, ou dopante. A radiação incidente pode ionizar os elétrons para um estado característico de uma banda de condução mais alta [6]. Em qualquer dos casos a energia do campo eletromagnético é absorvida, de forma que podemos escrever, para o fluxo de energia, à medida que este penetra a amostra, a seguinte relação:

$$dI/dx = -\alpha I = -I_0 \alpha e^{-\alpha x} \quad (2.13)$$

onde:

$I(w)$ = intensidade do feixe transmitido

$I_0(w)$ = intensidade do feixe incidente

$\alpha(w)$ = coeficiente de absorção

x = espessura do material, medida a partir do ponto de incidência.

Pela equação (2.13), vemos que o fluxo de energia depende fortemente do produto da distância percorrida pelo feixe, dentro do

FIGURA 2.1 - Diagrama de Coordenadas de Configuração Ilustrando os Vários Processos Radioativos em Sólidos. O Sentido das Setas Indicam os Sentidos do "Transporte" da Energia

material, x , pelo coeficiente de absorção α .

Por sua vez, o coeficiente $\alpha = \alpha(w)$, é uma função fortemente dependente da energia do fóton incidente, de formas que, para um feixe monocromático, o coeficiente de absorção total, para uma distância x , é dado por:

$$\alpha(w) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(w) \quad (2.14)$$

onde α_i constitui cada contribuição atômica do meio, de forma que a energia absorvida pelo meio torna-se uma função complicada de x [6].

Para o caso particular de um meio homogêneo, no qual as componentes absorvedoras são distribuídas uniformemente, a absorção da energia do campo irradiante segue a lei de Beer-Lambert [6]:

$$I(w) = I_0(w) e^{-\alpha(w)x} \quad (2.15)$$

Caso a luz esteja polarizada na direção x , então a interpretação para $\alpha(w)$ é:

$$\int \sigma^x(w) dW = \frac{1}{N} \int \alpha^x(w) dW \quad (2.16)$$

onde N = número de centros de absorção.

Definamos $\alpha'(w)$ tal que:

$$10^{\alpha'x} = e^x \quad (2.17)$$

então

$$\alpha' = \log e \quad (2.18)$$

Substituindo (2.18) em (2.15) obtemos:

$$I(w) = I_0(w) 10^{-\alpha'(w)x} \quad (2.19)$$

Experimentalmente o parâmetro medido é a relação $I(w)/I_0(w)$ e o espectro de absorção é plotado de formas que o eixo y corresponda aos valores de $\log I_0(w)/I(w)$ e o eixo dos x corresponda aos valores da energia. O termo $\log I_0(w)/I(w)$ é denominado densidade ótica ou absorbância da amostra em estudo.

Uma análise mais detalhada do espectro nos permite dividi-lo em:

a) Caso de absorbância nula - o material em estudo é

completamente transparente à radiação incidente ou seja: $I(w) = I_0(w)$ e independe da espessura da amostra, neste caso o espectro toma a forma da (Figura 2.2a) e tem-se:

$$\log \left[I_0(w) / I(w) \right] = 0 \Rightarrow I_0(w) / I(w) = 1 \quad (2.20)$$

b) Absorbância entre zero e 1 - Banda larga. Utilizando a definição de absorbância devemos esperar um gráfico como o mostrado na (Figura 2.2b). Neste caso pode-se notar a dependência com a frequência da radiação incidente e com a espessura da amostra.

c) Quando a frequência da radiação é próxima da frequência de ressonância da excitação eletrônica da amostra, obtém-se um pico estreito e bem localizado - (Figura 2.2c).

d) A baixas temperaturas aparecem as transições denominadas "transições de zero fonon", além das transições "multifonons" - (Figura 2.2d).

Observemos que, em nenhuma hipótese, podemos ter pontos negativos, em relação ao eixo y, como ilustrado na (Figura 2.2e). Caso isto acontecesse o meio estaria fornecendo energia ao campo eletromagnético. Da forma como está definida, vemos através da relação (2.20) que a densidade ótica é uma grandeza física cujas características não permitem tal comportamento. Assim, se obtivermos um espectro onde aparecem tais valores negativos, devemos procurar erros na metodologia e instrumentação empregados.

Exemplos típicos de espectros podem ser observados em [8], onde uma descrição das transições de "zero fonon" é apresentada.

Os espectros de absorção obtidos com espectrofotômetros de duplo feixe caracterizam-se pela presença de duas curvas, uma semelhante à (Figura 2.2a), caracterizada por $I(w) = I_1(w)$ à qual se superpõe o espectro da amostra, cuja função é própria da absorbância do material em estudo (veja Figura 2.2b). A "linha de base" carrega consigo todas as imperfeições do sistema, além, eventualmente, do espectro de uma amostra padrão com a qual desejamos comparar o espectro da amostra em estudo. No caso particular deste padrão ser o ar, então $I_1(w) = I_0(w)$.

A segunda linha, correspondente à curva de absorção da amostra, carrega também consigo as imperfeições do sistema.

FIGURA 2.2 - Formas dos Espectros de Absorção, para os casos descritos no texto.

a) $I = I_0$; b) Banda larga; c) Banda estreita; d) Linhas de Zero-phonon; e) Presença de erros

Assim, com estas duas curvas, podemos obter o espectro "limpo" da amostra em estudo, subtraindo da curva de absorção a linha de base.

No caso particular de estarmos comparando duas amostras, onde uma é padrão, a diferença entre as duas curvas obtidas fornece, também, o espectro "limpo". Este método é muito utilizado, por exemplo, em laboratório de análises clínicas [15].

Em resumo podemos escrever:

"Espectro limpo" = "Espectro obtido" - "linha de base".

2.1.3 - Características das Bandas de Absorção

Uma característica marcante dos espectros de absorção de várias amostras, em especial os tão bem estudados centros F, de haletos alcalinos, e outros defeitos pontuais em sólidos, é a simetria que apresentam. De forma predominantemente gaussiana, sua posição, largura e intensidades bem definidas, dependem da banda de absorção que estão representando (F,K,B, etc.) [6].

Toyozawa [9], estudando as formas de linhas de absorção de um exciton, desenvolve uma teoria geral a respeito das mesmas, obtendo duas formas básicas: A *GAUSSIANA*, presente quando o acoplamento exciton-fonon é forte e resultantes do princípio de Frank-Condon aplicada a excitons localizados sujeitos a potenciais adiabáticos, e A *LORENTZIANA*, característica dos picos assimétricos, presentes quando o acoplamento exciton-fonon é fraco, resultante dos termos de interferência, obtida a partir da teoria de perturbação de segunda ordem. A lorentziana assimétrica representa um produto de termos de interferência.

De forma análoga Crawford (pg 409)[6] discute formas de bandas e propriedades vibracionais, colocando o problema da assimetria de algumas bandas de absorção: segundo este autor, ainda não foi encontrada uma explicação satisfatória e sem controvérsias para estas assimetrias. Como Toyozawa, sugere que algumas destas bandas possam ser explicadas considerando a superposição entre duas ou mais bandas. Contudo, evidências experimentais mostram que o problema não é assim tão simples, refletindo propriedades mais básicas e intrínsecas dos centros F+. Fica a indicação de que uma simples banda estaria envolvida no processo. Medidas de meia largura em função da temperatura têm sido investigadas em haletos alcalinos [6,10].

Seja uma transição ocorrendo entre A e B, onde A pertence ao

estado de mais baixa energia (estado fundamental) e B ao conjunto de estados excitados. No caso específico de um potencial parabólico, (MHS), as forças que atuam sobre o sistema são diretamente proporcionais ao deslocamento, tendo o sistema a propriedade de um oscilador harmônico simples. Se a transição entre A e B ocorre verticalmente, então a posição do núcleo na rede não muda apreciavelmente durante a quase instantânea transição eletrônica. Esta é a aproximação de Frank-Condon. Como B varia rapidamente em energia, se A sofre variações devido a vibrações da rede, isto leva a uma banda larga de absorção [6].

Esta aproximação pode ser ilustrada com ajuda do diagrama de níveis mostrado na (Figura 2.3), onde a envoltória dos níveis é uma parábola. O ponto A corresponde ao estado fundamental, B a um estado excitado e o sistema comporta-se como um oscilador harmônico simples.

Admitindo-se válida a aproximação de Frank-Condon, temos [1,6]:

a) Se ocorrer uma transição eletrônica de A para B, através de absorção da energia incidente, então durante o tempo gasto por esta transição, o núcleo situado em A praticamente não se desloca, pois a força restauradora é proporcional a este deslocamento (pelo modelo do oscilador harmônico).

b) Pequenas variações em A, devido a oscilações da rede, provocam deslocamentos rápidos em B, gerando desta forma uma banda de absorção larga com um considerável espalhamento de energias (como é observado experimentalmente).

c) Como as vibrações da rede são proporcionais à temperatura, os desvios de A da sua posição de equilíbrio são bastante sensíveis a esta grandeza.

Admitindo-se a aproximação de Frank-Condon, fica explicada a forma gaussiana das bandas de absorção para os movimentos de fonon-zero nos estados fundamentais. Do ponto de vista da mecânica quântica, e admitindo válida a aproximação de Born-Oppenheimer [20] a probabilidade de uma transição do nível vibracional do estado fundamental $n = 0$ para qualquer estado excitado $n = m$ é dada, para $T = 0$ K, pela distribuição de Poisson:

$$P_{0m} = e^{-S} S^m / m! \quad (2.21)$$

FIGURA 2.3 - Esquema de Coordenadas de Configuração em Sólidos. Na Figura, o estado de mais baixa energia de um centro corresponde à parábola inferior. As coordenadas representam a distância aos vizinhos

Onde:

$$S = A^2 / 2M \hbar^2 \omega^3 \quad (2.22)$$

é o fator de Huang-Rhys - uma medida adimensional do coeficiente de acoplamento A , entre o modo vibracional Q_0 e Q , isto é:

$$\Delta Q = Q - Q_0 \quad (2.23)$$

Sendo M a massa efetiva envolvida no modo Q (como está mostrado na fig. 2.9).

No limite $S \rightarrow \infty$, (2.21) aproxima-se de uma gaussiana.

Do exposto, somos levados a concluir que as assimetrias apresentadas pelas bandas de absorção constituem um problema cuja solução não é tão óbvia quanto a soma de duas ou mais bandas simétricas. Vários são os autores que à procura de uma boa explicação para o fenômeno utilizam o modelo conhecido como antiressonância tipo Fano.

2.2 - Componentes Básicos de um Espectrofotômetro

Na seção anterior discutimos alguns conceitos básicos, que envolvem os problemas relacionados com obtenção e análise dos espectros, entre os quais ressaltamos a dificuldade na interpretação das formas de linhas assimétricas, apresentadas por alguns espectros de absorção, o que nos levará ao estudo do Efeito de antiressonância tipo Fano. Entretanto, antes de prosseguir em nosso estudo, é interessante conhecermos com maiores detalhes o aparelho utilizado para determinação de um espectro de absorção.

Como insistimos anteriormente, a espectroscopia, apesar de suas subdivisões, pode ser representada pelo diagrama de blocos abaixo.

onde :

- 1 - perturbação dos estados quânticos da amostra
- 2 - amostra
- 3 - detecção da resposta dada pela amostra devido aos agentes perturbadores.

Assim podemos concluir que um espectrofotômetro deve ser constituído de componentes capazes de satisfazerem o mesmo diagrama de

blocos anterior. A descrição destes componentes é o objetivo desta seção.

Podemos de maneira simples resumir um espectrofotômetro nos seguintes componentes:

- I. uma fonte
- II. um monocromador
- III. um sistema colimador
- IV. uma foto multiplicadora
- V. um registrador

Desde a escolha da fonte até a do registrador, devemos ser cuidadosos, pois qualquer destes componentes pode ser um fator limitante do tipo e qualidade do espectro obtido.

2.2.1 - Fonte

Atualmente existem vários tipos de fontes, tais como lâmpadas de Xenônio, Argônio e Mercúrio, assim como os lasers, sendo que a característica espectral de cada uma destas fontes nos fornece resultados diferentes. Assim é que, se desejarmos trabalhar no ultravioleta, as lâmpadas de mercúrio deutério são indicadas.

Para a faixa espectral infravermelho (IV) - visível as mais indicadas são as de kriptônio e xênonio. As pesquisas de propriedades óticas da matéria que exigem um feixe intenso, polarizado e monocromático recorrem a lasers como fonte.

Para obtenção de nossos espectros utilizamos como fonte uma lâmpada de xênonio de 150 Watts

2.2.2 - Monocromador

É utilizado para isolar pequenas porções do espectro. Nestes aparelhos o espectro de uma fonte luminosa é obtido através de um prisma ou rede de difração, e uma fenda de saída seleciona a faixa desejada de comprimentos de onda. Através do movimento angular do prisma ou da rede pode-se variar a faixa espectral incidente na fenda.

Do exposto acima vemos que o componente ótico mais importante e sensível do monocromador é a rede de difração.

2.2.2.1 - Rede de difração

Uma rede de difração usada para espectroscopia ótica constitui-se de um conjunto de sulcos sobre uma superfície transparente (denominada rede de transmissão) ou sobre uma superfície onde se deposita um filme refletor metálico (redes de refração refletoras). Uma rede típica tem da ordem de 600 linhas/mm sobre uma superfície de aproximadamente 10 cm de largura, o que fornece uma potência de resolução da ordem de $60000n$, onde n é a ordem de difração utilizada. Na prática, redes com 90% desta potência teórica são obtidas. A condição essencial para obtenção de uma rede altamente eficiente é garantir a uniformidade entre o espaçamento dos sulcos, dentro da ordem de frações de comprimento de onda, o que exige um equipamento e técnica de construção altamente apurados.

Feita a matriz, normalmente em vidro, réplicas de plástico podem ser produzidas, reduzindo desta forma o custo. A maioria das redes utilizadas em espectroscopia são do tipo refletoras com uma superfície côncava, eliminando desta maneira espelhos ou lentes colimadoras do feixe, pois elas mesmas dispersam, focalizam e colimam a luz em um espectro, o que não acontece com as redes planas.

Conforme a região do espectro a que se destinam as redes de difração podem ser cobertas por filmes refletores especiais, como Al + MgF_2 para a faixa de 1100 Å - 1700 Å, e Pt + Au (platina + ouro) para 300 Å - 1100 Å.

De um modo geral as redes são revestidas com filme de Al, devido à alta refletância deste metal na região IV - visível; contudo devemos estar atentos para a sensibilidade deste filme, pois trata-se de uma superfície desprotegida. como dizemos: todo cuidado é pouco. Experiências tem demonstrado que uma limpeza do filme de Al seguida de nova evaporação não recupera de maneira satisfatória a rede de difração. A inspeção visual nem sempre é um bom indicador da qualidade da rede, após receber um novo filme de Al. Contudo, quando usadas com o devido cuidado, possuem longo tempo de vida

Ao colocarmos uma rede de difração em seu lugar, devemos fazê-lo seguindo a regra básica usada para qualquer instrumento ótico de precisão, como por exemplos evitar pressões, colocá-la na posição correta, etc.

São várias as montagens com redes de difração por transmissão e por reflexão [11], desde sistemas mais simples (Figura 2.4), até sistemas mais complexos, envolvendo redes de difração côncavas, como por exemplo a montagem da rede de difração no círculo de Rowland (Figura 2.5).

Com o surgimento dos lasers tornou-se possível o desenvolvimento da holografia, cujos princípios básicos foram desenvolvidos em 1948, entretanto com as fontes luminosas da época não foi possível, a realização experimental, o que ocorreu a partir de 1963. Com esta técnica surgiram também as redes de difração, obtidas pelo método holográfico. São, feitas sobre um filme holográfico como é o caso das redes de "difração sinusodais" obtidas através da transformada de Fourier do holograma de um objeto pontual [14].

Na obtenção dos espectros da amostra estudada, com o aparelho construído (Figura 4.1), foi utilizada uma rede de difração plana, refletora, com 1180 linhas/mm, cuja dispersão linear, em primeira ordem é de 16 Å/mm, com dimensões 52mm x 52mm, colocada sobre um suporte de 58mm x 58mm, permitindo uma varredura espectral, em primeira ordem, correspondente à região de 1900 Å (52631.58 cm⁻¹) a 9100 Å (10989.01 cm⁻¹).

2.2.2.2 - Poder de resolução, dispersão e função de distribuição da intensidade do feixe.

De acordo com as teorias de difração - (Figura 2.6) - a de Fraunhofer [12,13,14] é a mais aplicada no caso das redes de difração em seus diversos usos, pois ambas as ondas incidente e refratada são planas.

Consideremos o caso de uma única fenda, ilustrado na (Figura 2.7), onde S representa a fonte, b a largura da fenda e L a espessura da fenda, r_0 o valor de r para $y = 0$. Podemos escrever:

$$r = r_0 + y \tan \theta \Rightarrow r_0 + y \sin \theta \quad \{\lim \theta \rightarrow 0\} \quad (2.24)$$

→

$$da = L dy \quad (2.25)$$

Da fórmula integral de Kirchhoff, em sua forma simplificada, obtém-se:

FIGURA 2.4 - Montagem Simples utilizando uma Rede de Transmissão

- 1 - Fonte de luz
- 2 - Cartão com um furo
- 3 - Rede de transmissão
- 4 - Observador

FIGURA 2.5 - Esquema de Montagem para Redes de Difração Refletoras, Côncavas desenvolvidas por Rowland; conhecido como Círculo de Rowland

1 - Fenda de Entrada; 2 - Rede de Difração; 3 - Espelho Côncavo

FIGURA 2.6 - Difração através de uma Fenda Simples (a) Difração de Fraunhofer, (b) Difração de Fresnel

FIGURA 2.7 - Definição das Variáveis, para o estudo da Difração de Fraunhofer por uma Fenda Simples

$$U_p = \frac{-i k U_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \iint \frac{e^{ik(r+r')}}{rr'} \left[\cos nr - \cos nr' \right] dA \quad (2.26)$$

onde n é a normal à fenda, r e r' definem as direções de propagação da onda em relação à fenda.

A equação (2.26) é a expressão matemática do princípio de Huygens, obtida através da equação de onda

$$\nabla^2 U = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \quad (2.27)$$

Do teorema de Green:

$$\iint (V \nabla n U - U \nabla n V) dA = \iiint (V \nabla^2 U - U \nabla^2 V) dV \quad (2.28)$$

Com a hipótese de U e V representarem uma onda esférica cujas expressões são:

$$U = \frac{U_0 e^{i(k \cdot r' - \omega t)}}{r'} \quad (2.29)$$

$$V = \frac{V_0 e^{i(k \cdot r + \omega t)}}{r} \quad (2.30)$$

A relação de Kirchhoff (2.26) pode ser simplificada desprezando-se os termos radiais no denominador, comparados aos termos exponenciais no numerador, resultando na fórmula simples de Fresnel-Kirchhoff:

$$U_p = C \iint A e^{ik \cdot r} da \quad (2.31)$$

Utilizando a relação (2.31) para a fenda simples obtemos:

$$U = C \iint_{-b/2}^{b/2} e^{ik(r_0 + y \sin \theta)} L dy = C L e^{ikr_0} \iint_{-b/2}^{b/2} e^{iky \sin \theta} dy \quad (2.32)$$

$$U = 2C e^{ikr_0} L \frac{\sin(1/2 kb \sin \theta)}{k \sin \theta} = C' \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{2} k b \sin \theta, \quad C' = e^{ikr_0} C b L \quad (2.34)$$

Como a intensidade da luz refratada é dada por:

$$I = |U|^2 = I_0 \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2 \quad (2.34)$$

Obtemos as franjas de interferência através de uma fenda simples, tais que:

$$\theta = 0 \rightarrow \text{MÁXIMO PRINCIPAL (CENTRAL)} \quad (2.35)$$

$$\beta = \pm \pi, \pm 2\pi, \dots, \pm n\pi \rightarrow \text{MÍNIMOS} \quad (2.36)$$

Outros valores de máximos com intensidade caindo rapidamente, ocorrem para $\beta = (2n + 1)\pi/2$ e são denominados máximos secundários.

Note-se que o primeiro mínimo ocorre para:

$$\beta = \pi \Rightarrow \sin \theta = \frac{2\pi}{kb} \frac{1}{b} = \frac{\lambda}{b} \quad (2.37)$$

A relação (2.37) nos mostra que a distância angular na figura de difração, para um dado comprimento de onda, varia inversamente com a largura da fenda. Assim, para cada comprimento de onda que incide sobre uma mesma fenda, teremos valores diferentes de θ para o primeiro mínimo. Este é o princípio que nos permite separar os diversos comprimentos de onda existentes em um feixe luminoso.

Lembrando que uma rede de difração não passa de um conjunto de fendas igualmente espaçadas e de mesma largura - (Figura 2.8) - podemos escrever no lugar de (2.32) a integral:

$$\begin{aligned} \int_A e^{iky \sin \theta} dy &= \int_0^b + \int_h^{h+b} + \int_{2h}^{2h+b} + \int_{(N-1)h}^{(N-1)h+b} e^{iky \sin \theta} dy = \\ &= 2be^{i\beta} e^{i(N-1)\gamma} \left[\frac{\sin \beta}{\beta} \right] \left[\frac{\sin N\gamma}{\sin \gamma} \right] \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{2} kb \sin \theta, \quad \gamma = \frac{1}{2} kh \sin \theta$$

De (2.38) obtemos a função de distribuição da intensidade para o feixe difratado pela rede:

$$I = I_0 \left[\frac{\sin \beta}{\beta} \right]^2 \left[\frac{\sin N\gamma}{N \sin \gamma} \right] \quad (2.39)$$

de maneira análoga ao caso anterior $\left[\frac{\sin \beta}{\beta} \right]^2$ é o envelope da figura de difração e os máximos principais ocorrem para $n = 0, 1, 2, \dots$

Combinando esta condição com a definição de γ , obtemos a relação:

$$h \sin \theta = n\lambda \quad (2.40)$$

FIGURA 2.8 - Rede de Difração

que é a fórmula da rede de difração que nos fornece a relação entre o comprimento de onda e o ângulo de difração correspondente.

Um cálculo importante é a determinação da separação angular entre a franja principal e o mínimo adjacente. Para isto fazemos:

$$N\gamma = \pi \rightarrow \Delta\gamma = \pi/N \rightarrow \Delta\theta_N = \frac{\lambda}{N h \cos\theta} \quad (2.41)$$

Utilizando (2.40) obtemos:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{n(\lambda + \Delta\lambda)}{\Delta\lambda} &= \\ = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{h(\sin\theta + \Delta\theta)}{\Delta\theta} &\rightarrow \Delta\theta_\lambda = \frac{n\Delta\lambda}{h \cos\theta} \end{aligned} \quad (2.42)$$

De (2.41) e (2.42) obtemos:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n N \quad (2.43)$$

As relações (2.42) e (2.43) merecem especial atenção. A primeira delas fornece a separação angular entre duas linhas espectrais, λ e $\lambda + \Delta\lambda$, ou seja, o "coeficiente de dispersão" da rede. A relação (2.43) é o "poder de resolução" da rede, ou seja, "quais comprimentos de ondas mínimos a rede pode separar". Como vemos, o poder de resolução é função do número de sulcos por milímetro (N) e da ordem do máximo de difração considerado (n).

2.2.2.3 - Outras características de uma rede de difração

Além do poder de resolução e dispersão de uma rede de difração, outros fatores que influem na escolha deste instrumento óptico, tão sensível e sem o qual não podemos obter um monocromador de alta qualidade, devem ser considerados, destacando-se:

a) região espectral - este parâmetro define o tipo de rede a ser utilizada - uma rede plana ou uma rede côncava¹.

- b) velocidade de varredura ou razão focal - determina as distâncias focais bem como as dimensões dos componentes óticos (espelhos, redes de difração, lentes, etc.) a serem utilizados².
- c) região espectral livre³.
- d) sistema de saída⁴.
- e) limitações quanto às dimensões do sistema⁵.

2.2.3 - Sistema Colimador

Normalmente a luz emitida por uma fonte é formada por um conjunto de ondas esféricas que se propagam em todas as direções. Os aparelhos óticos utilizam um feixe luminoso bem definido quanto ao diâmetro e à direção de propagação, de preferência com frentes de ondas planas. A um feixe de luz com estas características denominamos de "feixe colimado" e para conseguí-lo a partir das fontes existentes, sistemas óticos envolvendo fendas e prismas

1 De acordo com (2.40) a cada valor de λ da luz incidente sobre uma rede de difração, apenas os máximos centrais são coincidentes, mas em geral isto não ocorre para os outros. Desta forma a cada valor de n associa-se um espectro completo. Entretanto o que interessa são os valores de λ , cujos máximos selecionados pela rede correspondam aos de maior intensidade, ou seja os máximos de primeira ordem. Os valores dos comprimentos de onda para os quais $n = 1$, em (2.40), definem a região espectral de uma rede de difração.

2 A velocidade de varredura define o tempo a ser utilizado para que passemos por todos os máximos de primeira ordem, da região espectral de uma rede de difração, estando desta forma associada a velocidade angular da rede de difração.

3 A região espectral livre corresponde à faixa espectral da rede de difração que será realmente utilizada, característica da montagem da rede.

4 Normalmente depois de serem gerados máximos de difração, a sua seleção é feita através de uma fenda colimadora e limitadora do feixe luminoso.

5 A dimensão e forma da rede deve ser coerente com as dimensões do sistema. Por exemplo: distância focal, área etc.

(para desvios angulares do feixe) foram e atualmente ainda são bastante utilizados.

Nos aparelhos mais modernos, com a facilidade de se fabricarem espelhos via evaporação de filmes altamente refletivos (Alumínio: IV - Vis) sobre superfícies de vidro de alto polimento ótico, as lentes e os prismas estão sendo substituídos por espelhos planos e côncavos. Estes oferecem a vantagem de não filtrarem determinados comprimentos de onda, o que ocorre mais frequentemente com os elementos refratores. Desta forma os sistemas de colimação refletivos oferecem qualidade ótica superior aos sistemas refratores. Além disso, um bom elemento refrator é construído com quartzo, enquanto um refletor pode ter como base um vidro ótico, sobre o qual se faz evaporar o filme refletor. Isto de certa forma diminui os custos dos componentes.

Assim, um feixe luminoso bem colimado tem o seu caminho ótico definido em função do fim a que se destina e, normalmente, após percorrê-lo, deixa o aparelho passando por uma fenda.

2.2.4 - Detector

A foto multiplicadora é o elemento capaz de amplificar eletronicamente os efeitos ocorridos com a amostra em estudo, causados pela presença de um agente perturbador, como um feixe luminoso, um campo elétrico, etc. Em resumo, podemos afirmar que é o componente capaz de analisar as transições eletrônicas ocorridas com a amostra, fornecendo via efeito foto-elétrico as energias envolvidas nestas transições. Os sinais gerados pelos seus foto-sensores, cuja escolha deve ser feita de acordo com a região de espectro a ser estudado (o mais comum é termos uma foto IV - Visível e outra para Visível - UV), são a seguir amplificados e filtrados (através de um Lock-in).

Um dos parâmetros importantes a ser levado em consideração na escolha de uma fotomultiplicadora é seu tempo de resposta, pois deve ser da ordem de grandeza das meias vidas das transições em estudo.

A razão para esta preocupação é facilmente explicável, uma vez que em todos fenômenos físicos, as transições ocorridas numa amostra, devido ao processo de excitação, tem um tempo característico de decaimento, durante o qual a energia associada à transição ocorrida é possível de ser detectada, através do fóton (ou fonon) emitido pela

amostra. Assim a detecção da energia envolvida em uma transição é limitada pelo "tempo médio" de duração desta transição (excitação $\rightarrow$ desexcitação + energia).

De forma análoga os elementos fotossensores da fotomultiplicadora, associados aos circuitos eletrônicos, que a constituem, também possuem um tempo de resposta, isto é, após processarem um sinal é necessário um intervalo de tempo, as vezes denominado "tempo morto" para que a fotomultiplicadora esteja pronta para processar novo sinal. Caso este intervalo de tempo seja maior que o "tempo médio" da transição em estudo, perdemos informação ou teremos uma superposição de sinais. Por outro lado se o tempo de resposta da fotomultiplicadora for muito menor que o "tempo médio" das transições o problema transfere-se para a sensibilidade do restante do equipamento (Lock-in, registrador etc).

2.2.5 - O Registrador

Uma vez gerados os sinais eletrônicos pelo detector, e ampliados pelo Lock-in, ou outro tipo de amplificador, devemos de alguma forma guardá-los. Esta é a função do registrador, um aparelho eletrônico que, captando os sinais pré-amplificados, traça um gráfico do fenômeno em estudo ou escreve uma lista numérica ou, em casos mais sofisticados, registra-os diretamente na memória de um computador.

2.3 - Tipos de Espectrofotômetro

Podemos dividir os vários modelos de espectrofotômetros em dois tipos básicos: os espectro-fotômetros "de um só feixe" e os de "duplo feixe".

O primeiro grupo caracteriza-se pela presença de um único feixe proveniente do monocromador que, após incidir sobre a amostra, é analisado tendo como padrão de comparação a intensidade inicial do feixe $I_0(\omega)$, fornecendo desta forma um espectro do qual não é possível retirarmos os ruídos próprios de qualquer sistema de medidas. A análise dos dados experimentais, neste caso, é difícil, exigindo do pesquisador uma vivência no assunto, de forma a separar os efeitos de ruído, dos efeitos resultantes do fenômeno em estudo. Uma única curva espectral é obtida com este tipo de

FIGURA 2.9 - Diagrama de Coordenadas de Configuração, de acordo com o princípio de Franck Condon para os modos vibracionais Q

espectrofotômetro.

Um avanço na construção dos espectrofotômetros foi obtido ao projetarem-se aparelhos de "duplo feixe". Nestes sistemas temos como resultado final duas curvas, resultantes da excitação eletrônica de duas amostras, a partir do mesmo feixe luminoso proveniente do monocromador. Como as duas curvas estão sujeitas, com boa aproximação, ao mesmo ruído, este método permite a comparação entre os dois espectros, eliminando os efeitos dos ruídos. Assim, se conhecermos bem o espectro de uma das amostras, denominada padrão, então a curva da amostra em estudo poderá ser estudada via comparação com a da amostra padrão.

Como ambos os espectros apresentam o "mesmo" ruído, esta comparação atinge alta precisão [15]. O espectro padrão é denominado linha de base, pois é em relação a ele que obtemos os dados experimentais da amostra em estudo.

Quando não estamos comparando amostras e um dos feixes percorre um caminho ótico através do ar, então devemos esperar para a linha de base uma reta paralela ao eixo das energias.

Devido a alta precisão que atingem, o uso dos espectrofotômetros de duplo feixe está sendo ampliado apesar de muitas medidas utilizarem-se de espectrofotômetro de um só feixe. Atualmente para aumentar a resolução destes aparelhos as amostras estão sendo colocadas no vácuo [32]. Mesmo se utilizássemos um espectrofotômetro de um só feixe para obtermos os espectros de uma amostra padrão e a seguir o espectro da amostra em estudo, isto não é equivalente aos espectros obtidos por um "duplo feixe". No último caso os espectros são obtidos simultaneamente estão sujeitos as mesmas flutuações de ruído, enquanto no primeiro caso isto não ocorre, o que leva a uma maior imprecisão.

Assim, se admitirmos a mesma qualidade dos componentes utilizados num espectrofotômetro de um só feixe e num espectrofotômetro de duplo feixe, este último apresenta maior resolução.

Atualmente está-se construindo espectrofotômetros de duplo feixe, de alta resolução e intensidade [15].

2.4. O Efeito Fano

Em vários espectros de absorção ótica de gases e sólidos, como por exemplo vidros dopados com Cr^{3+} (Figura 4.1), torna-se difícil a

análise dos mesmos [19]. A dificuldade reside em descrever simultaneamente a largura da banda como um todo e a forma e alargura de banda de cada uma das três sub-bandas. A decomposição desta banda assimétrica em sub-bandas gaussianas (Figura 2.10) não se mostrou satisfatória para tais casos.

O primeiro a apresentar um modelo para análise de espectros que apresentavam este comportamento foi Fano, com base em análise de espectros de amostras gasosas. A partir de então tal modelo tem sido amplamente empregado, com sucesso, na análise de espectros com características semelhantes.

2.4.1. Breve histórico sobre o efeito Fano

Ao estudar as formas das linhas obtidas experimentalmente por Silverman e Lassetre com espalhamento de elétrons por átomos de Hélio, Fano, em 1961 [16] desenvolveu um modelo capaz de levar a um bom ajuste dos picos assimétricos presentes nos dados experimentais.

Segundo o modelo proposto, as interferências de um estado autoionizado "discreto" com um contínuo, dão origem ao fenômeno de "autoionização", cujos níveis se manifestam nos espectros de absorção como picos assimétricos. Com base na teoria desenvolvida, interpretou quantitativamente estes picos associando-os com os níveis autoionizados, $2S2P^1$, através de dupla excitação: a primeira excitação: $1S^2 \rightarrow 1S^1 2S^1$, e a segunda $1S^1 2S^1 \rightarrow 2S^1 2P^1$ correspondente ao pico de 60 eV. Para este pico o espalhamento foi feito com elétrons de 500 eV e a perda foi de 60 eV, o que caracteriza a transição.

Em 1965, em co-autoria com J.W. Cooper, U. Fano [17] estende a teoria desenvolvida anteriormente, aplicando-a na análise quantitativa e qualitativa da absorção ótica em gases raros (Ne, Ar, Xe, Kr), na faixa de energias compreendidas entre 20 eV e 100 eV (124 Å - 6200 Å). Segundo os autores a grande disponibilidade de dados experimentais confiáveis permitiu obtenção de informações teóricas a partir de cálculos baseados nos princípios desenvolvidos anteriormente. Um avanço considerável foi a explicação das transições dependentes das camadas S mais internas.

Nos anos seguintes, estudos de espectros óticos de amostras sólidas revelaram características semelhantes às aquelas apresentadas pelos gases raros. Uma cronologia destes estudos pode ser vista em

FIGURA 2.10 - Decomposição de uma Banda de Absorção Assimétrica em 3 Subbandas gaussianas (veja ref. no texto)

[9,16,19]. Estudos em vidros dopados com Cr^{3+} a baixas temperaturas, tem usado como modelo a antirressonância tipo fano [19].

2.4.2. Descrição do efeito fano em gases

Após a construção do aparelho, este foi utilizado para determinação dos espectros de absorção de uma amostra de vidro fluoreto dopada com Cr^{3+} com a seguinte composição: ZrF_4 (54%), BaF_2 (35%), CaF_2 (17%), AlF_3 (2%), CrF_3 (2%), a várias temperaturas e campos magnéticos. Todas estas curvas, mostraram-se semelhantes às descritas em outras publicações [19,27], onde os autores utilizaram-se do modelo proposto por Fano para o estudo dos espectros obtidos.

Assim, para compreendermos nossas curvas, e delas tirar algumas conclusões devemos antes conhecer o modelo que as regem, ou seja, o "Efeito Fano".

Antes de começar descrever este efeito, gostaríamos de lembrar algumas de suas características:

- As bandas de absorção são assimétricas, apresentando um alargamento não homogêneo, com comportamento em ambos os extremos, do tipo gaussiano, entretanto ao contrário do esperado, a curva espectral sofre um decréscimo real na absorção, após passar por um dos picos, comportamento aparentemente irregular, pois o mais comum é a existência de uma banda gaussiana. No Efeito Fano a forma das bandas de absorção são lorentzianas, conforme veremos adiante. Atualmente vários são os exemplos que podemos citar com vidros dopados Cr^{3+} [19].

Nesta seção procuraremos de maneira breve e sucinta, descrever as idéias básicas propostas por Fano [16,17] ao construir o modelo das formas de linhas de absorção para gases raros. Acreditamos que tais idéias adaptam-se ao estudo de nossos dados experimentais.

Como o modelo trata de transições eletrônicas que ocorrem em átomos e moléculas, a questão básica consiste em descrever corretamente as funções de onda, assim como explicar as possíveis transições e interações entre os estados eletrônicos responsáveis pelas assimetrias mostradas pelos picos de absorção das amostras de He, por exemplo, e a seguir dos outros gases raros [16,17], e posteriormente observadas em sólidos [9,10,18,19].

Ao atacar o problema, Fano não considerou um "overlap" de bandas, mas introduziu uma nova função de onda, resultante da

mistura de duas configurações: a primeira representando auto estados discretos, cujas autofunções designou por ϕ_n , com um contínuo, representado por ψ_n , o que origina um conjunto de auto funções designadas por ϕ_n . As auto funções ϕ_n , misturas de ϕ_n e ψ_n , obtidas desta forma, resultam do fenómeno de "autoionização", representando níveis autoionizados.

Para estas transições, aplica-se a teoria do efeito Auger [20]. O fenómeno de autoionização ocorre quando temos um estado excitado, com energia de excitação superior à energia necessária para deixar um elétron num contínuo, ou seja, para ionizar o átomo. Ao ser distribuída entre dois elétrons, esta energia é inferior àquela necessária para deixar os dois elétrons livres. Então a questão é: como irá se distribuir esta energia? Neste caso um dos elétrons vai para o contínuo e o outro fica num estado excitado correspondente à diferença de energia. Desta forma temos uma mistura de autofunções, uma caracterizando o contínuo e outra caracterizando o estado discreto excitado. Para sermos mais claros citemos o caso do átomo de He: consideremos a hamiltoniana do sistema, cuja configuração é $1s^2$:

$$H = H_0 + V \quad (2.44)$$

onde

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2\mu} + \frac{p_2^2}{2\mu} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \quad (2.45)$$

$$V(r) = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (2.46)$$

O estado excitado no qual ambos os elétrons ocupam o nível $2s$ do átomo de Hidrogênio tem uma energia de $6 \times 13.6 \text{ eV} = 81.6 \text{ eV}$, acima do estado fundamental, enquanto a energia necessária para libertar apenas "um" elétron para o contínuo com energia cinética nula é igual a 54.4 eV . Estamos diante da situação descrita nos parágrafos anteriores, pois a energia para a transição ao estado excitado $2s^2$ é superior à energia de ligação do estado fundamental $1s$. Isto exemplifica o fenómeno de autoionização, caracterizado por uma mistura de estados eletrônicos pertencentes a dois tipos de configurações, uma discreta, correspondente ao elétron no estado $1s$, e outra contínua, correspondente ao elétron no contínuo, permitindo-nos escrever para o átomo de Hélio:

$$2S^2 = 1S^1 + 1 \text{ contínuo} \quad (2.47)$$

ou, em termos de função de onda:

$$\phi = \psi + \varphi \quad (2.48)$$

A equação (2.48), é equivalente a colocar estados contínuos, ψ sujeitos a condições de contorno periódicas, definidas pelos estados excitados φ [20].

Na formalização do problema, Fano partiu do seguinte conjunto de equações, para descrever um sistema atômico:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E \varphi \quad (2.49)$$

$$\langle \psi_E | H | \varphi \rangle = V_E \quad (2.50)$$

$$\langle \psi_E | H | \psi_{E'} \rangle = E' \delta(E'' - E') \quad (2.51)$$

Admitindo as seguintes hipóteses:

- 1) φ pertence a uma configuração discreta
- 2) ψ_E , representa um contínuo
- 3) V_E , representa a componente perturbativa da hamiltoniana total $H = H_0 + H'$, através do qual os estados ψ_E e φ estão relacionados.
- 4) todos os estados são não degenerados. Desta forma se $E'' = E'$ então (2.51) implica $\langle \psi_E | H | \psi_E \rangle = 0$
- 5) A energia dos níveis discretos E , constituem um subconjunto dos níveis E' , que caracterizam o contínuo.

O interesse fundamental é obter os estados misturados de φ e ψ_E , ou seja, diagonalizar a porção da matriz que representa esta mistura, no caso a equação (2.50). Um dos parâmetros que aparece ao se efetuar estes cálculos é o "deslocamento de fase" devido à interação entre ψ_E - auto valores da matriz representada por (2.48) - e os estados φ , deslocamento este dado por:

$$\Delta = - \arctan [\pi / Z(E)] \quad (2.52)$$

onde

$$Z(E) = \frac{E - E\varphi - F(E)}{|V_E|^2} \quad (2.53)$$

comparando (2.52) e (2.53), obtemos para Δ :

$$\Delta = - \arctan \left[\frac{\pi |V_E|^2}{E - E\varphi - F(E)} \right] \quad (2.54)$$

Pelas propriedades da função arctan, temos que:

$$\arctan \alpha = \begin{cases} 0 \Rightarrow \alpha = 0, \dots, n\pi & (a) \\ \pm 1 \Rightarrow \alpha = \pm (2n + 1) \pi / 4 & (b) \\ \pm \infty \Rightarrow \alpha = \pm (2n + 1) \pi / 2 & (c) \end{cases} \quad (2.55)$$

Fisicamente interessa a relação que leva ao fenômeno de ressonância, ou seja, a equação (2.55c).

Comparando (2.55c) a (2.54) podemos concluir que, quando o deslocamento de fase varia entre $-\pi/2$ a $\pi/2$, ou seja de π , e passa rapidamente através do intervalo $|V_E|^2$ então o sistema passa pela ressonância, cuja energia é dada por:

$$E = E\varphi + F \quad (2.56)$$

Como $E\varphi$ corresponde à energia do estado discreto φ , definida por (2.49) então de (2.56) F representa o deslocamento na posição de ressonância, em relação a E .

Este tratamento é um dos únicos meios através do qual experimentalmente determina-se o análogo ao "lamb shift" observado em sólidos. O "lamb shift" resulta dos efeitos interativos entre os elétrons e o campo magnético: é o deslocamento sofrido pelos níveis eletrônicos, devido à interação hiperfina entre os elétrons com as flutuações no vácuo do campo eletromagnético, resultando na separação dos níveis da estrutura hiperfina [1,20,22].

Para estudar a variação da probabilidade de excitação do estado estacionário ψ_E , autofunção da relação (2.49), introduziu o "operador de transição T ", para relacionar o auto estado, ψ_E , proveniente da relação (2.49) ao auto estado inicial i , através do quadrado do elemento de matriz [21,22]:

$$\langle \psi_E | T | i \rangle \quad (2.57)$$

cuja relação com a diferença de fase Δ obtida é:

$$\begin{aligned} \langle \psi_E | T | \underline{i} \rangle &= \\ &= \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \phi | T | \underline{i} \rangle \sin \Delta + \frac{1}{\pi V_E^*} P \int dE' \frac{V_E^* \langle \psi_{E'} | T | \underline{i} \rangle}{E - E'} \sin \Delta \\ - \langle \psi_E | T | \underline{i} \rangle \cos \Delta &= \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \phi | T | \underline{i} \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | \underline{i} \rangle \cos \Delta \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde

$$\phi = \phi + P \int \frac{dE' V_E \psi_{E'}}{E - E'} \quad (2.59)$$

Nas expressões acima P representa a parte principal da integral enquanto o operador transição T , para diagonalizar a matriz energia do sistema, foi desenvolvida por Sugano e Tanabe [22].

A equação (2.59) estabelece a relação entre o auto estado resultante da modificação do auto estado discreto ϕ , devido à mistura dos estados discretos ϕ com os estados contínuos ψ , representando desta forma um auto estado ionizado.

Pela relação (2.58), vemos que a probabilidade da transição $\underline{i} \rightarrow \psi_E$ é dada pela soma de dois termos, onde o primeiro está multiplicado por $\sin \Delta$ e o segundo por $\cos \Delta$ de forma que $\langle \phi | T | \underline{i} \rangle$ e $\langle \psi_E | T | \underline{i} \rangle$ interferem-se com fases opostas. Nas vizinhanças da ressonância, um termo provoca o decréscimo no pico de absorção enquanto o outro reforça-o, porém em lados opostos. Assim, o decréscimo observado nos espectros de absorção, constitui um fenômeno físico explicável [19,20].

A probabilidade de transição $\langle \psi_E | T | \underline{i} \rangle$ anula-se em um dos lados da ressonância. Como vimos anteriormente, a variação do deslocamento de fase é da ordem de Π , quando E varia de $|V_E|^2$ em torno da ressonância e o valor de Δ correspondente a este fato, obtém-se igualando a equação (2.58) a zero, obtendo para Δ o valor Δ_0 tal que

$$\lim_{E \rightarrow E_0} \langle \psi_{E_0} | T | \perp \rangle \cos \Delta_0 = \frac{1}{\pi V_{E_0}^*} \langle \phi | T | \perp \rangle \sin \Delta_0 \quad \rightarrow$$

$$\tan \Delta_0 = \frac{\sin \Delta_0}{\cos \Delta_0} = \frac{\pi V_{E_0}^* \langle \psi_{E_0} | T | \perp \rangle}{\langle \phi | T | \perp \rangle} \quad (2.60)$$

onde o índice 0 foi introduzido para indicar o valor dos parâmetros nos quais a probabilidade de transição se anula.

Usando a definição de Δ - equação (2.54) - obtém-se de (2.60):

$$\tan \Delta_0 = \frac{E_0 - E_\varphi - F(E_0)}{\pi |V_{E_0}|^2} \quad (2.61)$$

A relação (2.60) estabelece diretamente a energia de ressonância $E_\varphi + F$, além de informar sobre o elemento de matriz $\langle \phi | T | \perp \rangle$ que relaciona o auto-estado ϕ modificado pela mistura das duas configurações φ (discreta) e ψ_E (contínua).

Utilizando-se as equações (2.60) e (2.61) os parâmetros abaixo podem ser definidos:

$$\varepsilon = -\cot \Delta = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\pi |V_E|^2} = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\Gamma / 2} \quad (2.62)$$

$$q = \frac{\langle \phi | T | \perp \rangle}{\pi V_E^* \langle \psi_E | T | \perp \rangle} \quad (2.63)$$

a energia reduzida envolvida nas transições, onde $\Gamma = 2\pi / |V_E|^2$ é o valor da largura da linha espectral do estado autoionizado φ e q , definido por (2.63), corresponde a $\cot \Delta_0$ em $E = E_0$, ou seja, na

ressonância. De (2.63) podemos escrever:

$$q^2 = \frac{|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2}{\pi^2 v_E^2 |\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2} \quad (2.64)$$

de (2.62) e (2.64) obtém-se:

$$q^2 = \frac{|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2}{\pi^2 v_E |\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2} = \frac{|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2 \Gamma \pi / 2} \quad (2.65)$$

que leva a:

$$\frac{1}{2} \pi q^2 = \frac{|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2} \quad (2.66)$$

onde $|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2$ é a probabilidade de transição do auto estado $\underline{1}$ para o estado discreto modificado ϕ , $|\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2$ é a probabilidade de transição do auto estado $\underline{1}$ ao estado não perturbado ψ_E , pertencente ao contínuo com largura de banda Γ . Desta forma o parâmetro q relaciona a mistura de estados discretos ϕ a estados contínuos ψ dando origem ao estado ϕ , proveniente dos estados ϕ via auto-ionização.

Por outro lado, considerando q , $F(E)$, Γ e o deslocamento da linha $E - E_\phi = F(E)$, como independentes da energia, E , num dado intervalo, obtém-se para a probabilidade de transição de um auto estado inicial i a um auto estado discreto ϕ , a relação:

$$|\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 = |\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 - |\langle \psi_E | T | \underline{1} \rangle|^2 \frac{\Gamma \pi}{2} \quad (2.67)$$

comparando (2.67) e (2.66), obtém-se o resultado:

$$\begin{aligned} |\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 &= |\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 - q^2 |\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 = \\ &= (1 - q^2) |\langle \phi | T | \underline{1} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.68)$$

(2.66) e (2.68) nos mostram a importância do parâmetro q .

Onde os P_i significam as probabilidades de transições de

$|1\rangle \xrightarrow{P_1} |\psi_E\rangle$, $|1\rangle \xrightarrow{P_2} |\phi\rangle$ e $|1\rangle \xrightarrow{P_3} |\phi\rangle$. Neste caso :

$$P_3 / P_1 \propto q^2 \quad (2.69)$$

$$P_2 / P_1 \propto (1 - q^2) \quad (2.70)$$

Em termos dos parâmetros ϵ (eq. 2.62) e q (2.63), as formas de linhas naturais são dadas pela equação:

$$\begin{aligned} \frac{|\langle \psi_E | T | 1 \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | 1 \rangle|} &= \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} = \frac{q^2 + 2q\epsilon + \epsilon^2}{1 + \epsilon^2} \\ &= \frac{1 + \epsilon^2 + q^2 + 2q\epsilon}{1 + \epsilon^2} = 1 + \frac{q^2 - 1 + 2q\epsilon}{1 + \epsilon^2} \quad (2.71) \end{aligned}$$

Da análise do nível $2S \ 2P^1 P$ do Hélio conclui-se que:

- 1) O pico apresenta uma assimetria;
- 2) A explicação desta assimetria, não pode ser feita pela superposição de duas transições permitidas, uma devido a um estado discreto e a outra devido a um contínuo, mas a explicação plausível encontra-se, quando se supõem uma mistura de estados, resultando em estados auto ionizados cuja forma é dada pela equação (2.71), uma lorentziana;
- 3) De uma maneira semi-quantitativa, (2.71) foi utilizada como modelo para ajustar uma curva experimental (espalhamento de elétrons por átomo de He), obtendo os valores dos parâmetros q e ϵ .
- 4) Parece não existir um único valor para Γ , capaz de ajustar o

pico, igualmente bem, em ambos os lados. (O que justifica, como veremos adiante, o uso de uma dupla gaussiana assimétrica para o ajuste dos nossos dados experimentais).

$$5) \quad \text{Como} \quad \frac{P_3}{P_1} = \frac{1}{2} \pi q^2 \Gamma \quad (2.66a)$$

pelos dados experimentais [16]:

$$\frac{1}{2} \pi (q^2 - 1) \Gamma = 0.15 \text{ ev} \quad (2.66b)$$

obtemos :

$$\frac{1}{2} \pi q^2 = \left(\frac{0.15}{\Gamma} + \frac{1}{2} \pi \right) \text{ ev} = 5.3 \text{ ev} \quad (2.66c)$$

assim, a relação P_3/P_1 pode ser determinada experimentalmente.

6) O parâmetro q pode assumir tanto valores negativos quanto positivos, dependendo das auto funções que estão sendo misturadas para gerar o ϕ , assim:

$$(2S, 2P|T|1S^2) \quad \begin{cases} 2S \rightarrow S \rightarrow q < 0 \\ 1S \rightarrow 1S \rightarrow q > 0 \end{cases}$$

entretanto isto não interfere na razão entre as probabilidades P_3/P_1 , uma vez que são proporcionais a q^2

No segundo artigo, Fano continua o seu estudo, aplicando a teoria desenvolvida anteriormente, estendendo-a a situações onde níveis mais internos estão envolvidos nas transições. Para isto, estabelece correlação entre os estados contínuos gerados por autoionização (no primeiro artigo, apenas um estado era considerado, por isso não se falava de contínuo) e por transições óticas diretas, introduzindo para isto um coeficiente de correlação, ρ , definido por:

$$\rho = \frac{\text{estados autoionizados}}{\text{estados obtidos por transições óticas diretas}} \quad (2.72)$$

O contínuo de estados auto-ionizados ϕ_n é obtido através da mistura de estados discretos e contínuos pela relação:

$$\phi_n = \sum (\psi_E(\text{cont}) + \varphi_n(\text{discreto})) \quad (2.73)$$

As transições óticas diretas levam aos auto-estados , através das transições óticas que ocorrem entre as camadas mais internas, e para o contínuo. Neste caso, o elemento de transição T é substituído pelo vetor dielétrico Z .

2.4.3. Descrição do Efeito Fano em Sólidos

Os espectros de absorção ótica dos gases raros apresentam peculiaridades em suas formas de linhas, caracterizadas pelo fenômeno de antiressonância, cujo estudo foi feito por Fano [16], [17].

Espectros de absorção ótica apresentando formas similares tem sido observado em sólidos e estudados por Toyozawa e colaboradores, Sturge et al, Iida e Aegerter [9, 10, 18], o que sugere a adaptação do modelo proposto por Fano, ampliando-o para o caso destas amostras.

Apesar da grande semelhança entre os fenômenos observados, estamos diante de um problema mais complexo, pois, segundo o modelo, tanto nos sólidos como nos gases raros, deve ocorrer a interferência de uma banda larga com as transições devidas à uma banda suficientemente estreita para que a antiressonância tipo Fano, possa ocorrer. Entretanto, no primeiro caso, o problema a resolver é mais difícil uma vez que a hamiltoniana do sistema tem uma expressão mais complicada, pois a interferência é devido a presença de centros de impureza, responsáveis pelas transições finas, o que não ocorre nos gases raros. Assim, a formulação proposta por Fano deve ser revista para descrever o problema dos sólidos.

Entre os princípios básicos desta reformulação, citaremos alguns:

1) As bandas estreitas de absorção devem-se geralmente aos centros ou defeitos, causados pela presença de impurezas, presentes nos sólidos (sob a forma de dopantes).

2) As bandas largas ou vibracionais geralmente são as bandas do hospedeiro.

3) A interferência pode ocorrer entre esses dois tipos de

transições, dependendo da energia associada a elas.

4) Em geral pode-se observar que as transições excitônicas superpostas banda-a-banda com o contínuo, resultam numa forma de linha assimétrica atribuída à interferência entre os dois tipos de transições.

5) Apesar da complexidade, pode-se estabelecer uma analogia com as interações atômicas estudadas por Fano, uma vez que os estados contínuos finais são correspondentes aos elétrons livres de uma banda de condução, ou seja, similares à antirressonância descrita por Fano.

Iida e Aegerter [18] desenvolveram o formalismo necessário à aplicação do modelo de Fano em sólidos. Para isto consideraram dois centros de impurezas A e B, e fizeram as seguintes hipóteses:

- O centro A tem uma banda larga de absorção, devido a fortes interações elétron-fonon.
- O Centro B, ao contrário, caracteriza-se por interações elétron-fonon fracas, de forma a dar origem a bem definidas linhas de zero-fonon.

Observe-se de passagem que no caso descrito por Fano as interações ocorriam entre os estados discretos e contínuos do gás em estudo, aqui estamos interessados nos estados do centro A (contínuo) e os do centro B (discretos), enquanto a excitação é devida às interações elétron-fonon, onde os elétrons correspondem aos elétrons de cada centro e o fonon é devido à vibração da rede.

Na formulação do problema a hamiltoniana considerada é:

$$H = h_a(Q) + h_b(Q) + H_l + V_{ab} \quad (2.74)$$

onde

- $h_a(Q)$, $h_b(Q)$ são as hamiltonianas que descrevem os estados eletrônicos dos dois centros A e B.
- H_l é a hamiltoniana da rede.
- V_{ab} é termo que descreve a interação entre os dois centros A e B.

Considerando V_{ab} como um termo perturbativo, (2.74) pode ser escrita como:

$$H = H_0 + V_{ab} \quad (2.75)$$

onde

$$H_0 = \sum_{n=a,b} \left[h_n - \sum_j U_{nj} Q_j \right] + H_l \quad (2.76)$$

Da mesma forma que Fano, seja:

$$\phi_0 = \text{estado fundamental de } h_a(Q) + h_b(Q) \quad (2.77)$$

e

$$\phi_a = \hbar \omega_a \quad (2.78a)$$

$$\phi_b = \hbar \omega_b \quad (2.78b)$$

Os primeiros estados excitados destes centros.

De (2.77) e (2.78) conclui-se:

$$\phi_a = \hbar \omega_a \quad \text{então} \quad \phi_b = 0 \quad (2.79a)$$

$$\phi_b = \hbar \omega_b \quad \text{então} \quad \phi_a = 0 \quad (2.79b)$$

Admitindo-se válido a aproximação de Born-Oppenheimer [6] e desprezando o termo V_{ab} , podemos escrever para os auto-estados vibracionais da rede, a seguinte relação:

$$H_l \chi_{op}(Q) = E_{op} \chi_{op}(Q) \quad (2.80)$$

e

$$\left[H_l + \hbar \omega_n - \sum_j \bar{U}_{nj} Q_j \right] \chi_{np}(Q) = E_{np} \chi_{np}(Q) \quad (2.81)$$

Enquanto (2.80) define o estado fundamental, (2.81) define os estados excitados para a rede.

As relações (2.78a), (2.78b), (2.80) e (2.81) correspondem às (2.49) e (2.50) deduzidas anteriormente.

Falta-nos portanto, construirmos o estado resultante da interferência dos estados discretos ϕ_a e ϕ_b com os contínuos χ_{np} , ou seja, obtermos a relação equivalente à (2.51).

Nesta formulação os auto-estados, resultantes da mistura de ϕ_n

e χ_{np} são dados por:

$$\psi_{np} = \phi_n \chi_{np}(Q) = \phi_n \prod_j \chi_{npj}(Q_j) \quad (2.82)$$

Assumindo que a forma de linha para os espectros de absorção ótica à temperatura de 0 K é dada por:

$$I(W) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \psi_{00} | DGD | \psi_{00} \right\rangle \quad (2.83)$$

onde

$$G(Z) = \frac{1}{Z - H}, \quad Z = \hbar W - i\hbar\gamma \quad (2.84)$$

e o operador H , é a hamiltoniana correspondente ao estado excitado:

$$H = H_0 + H' \quad (2.85a)$$

Utilizando (2.81) e (2.82), podemos escrever para H_0 , uma vez que $n = a, b$.

$$H_0 = \sum_p E_{ap} P_{ap} + \sum_p E_{bp} P_{bp} \quad (2.85b)$$

com H' dado por

$$H' = \left[P_{ap} V_{ab} P_{bp} + P_{bp} V_{ab} P_{ap} \right] \quad (2.85c)$$

Onde P_{ap} e P_{bp} representam os operadores projeção nos espaços de χ_{ap} e χ_{bp} respectivamente.

Outro operador relevante, pois carrega consigo o comportamento eletrônico do sistema, é o vetor momento dipolar elétrico que, como já havíamos mencionado, deve substituir o elemento da matriz transição T , introduzido na equação (2.57). Aqui este vetor é representado por D e

tem a seguinte expressão:

$$D = \sum P_{ap} dP_{oo} + \sum P_{bp} dP_{oo} + (\text{conjugado hermitiano}) \quad (2.86)$$

substituindo (2.86) em (2.85) e utilizando as relações (2.80) e (2.81), obtém-se para a linha de absorção:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_p d_a^2 |\langle \chi_{ap} | \chi_{oo} \rangle|^2 \left\langle \psi_{ap} \left| \frac{1}{Z - H_o} \right| \psi_{ap} \right\rangle$$

$$+ \left[L^T + iM^T \right] G_b \left[L + iM \right] \quad (2.87)$$

Na equação (2.87), o primeiro termo:

$$\sum_p d_a^2 |\langle \chi_{ap} | \chi_{oo} \rangle|^2 \left\langle \psi_{ap} \left| \frac{1}{Z - H_o} \right| \psi_{ap} \right\rangle$$

relaciona o estado fundamental χ_{oo} aos outros estados não perturbados do centro A, representados respectivamente por ψ_{oo} e ψ_{ap} . No segundo termo: $(L^T + iM^T) G_b (L + iM)$ estão os efeitos de interferência, pois este corresponde ao vetor dielétrico D , através do qual os auto-estados do centro A e do centro B estão relacionados, pela equação (2.86).

Como por hipótese a interação eletrôn-fonon para o centro B é pequena, a ponto de ser desprezível, o momento dipolar elétrico, D , reduz-se a:

$$D = \sum_p P_{ap} d P_{oo} + P_{bo} d P_{oo} + (\text{conjugado hermitiano}) \quad (2.88)$$

Com este novo D , a função $G(Z)$, dada por (2.84), fornece para a transição $(\chi_{bp} | \chi_{oo})$, a seguinte relação:

$$G_{b,o} = \frac{1}{\hbar\omega - E_{bo} - \Delta_o - i\Gamma_o} \quad (2.89)$$

Se compararmos (2.89) com (2.62) chegamos às seguintes conclusões:

1) $\Delta_{00} \equiv \Delta_0 = E - E_p - F(E)$ = deslocamento na energia ("Lamb Shift") devido ao fenômeno de antirressonância, entre o contínuo representados pelos auto-estados do centro A e a auto-ionização dos estados discretos do centro B.

2) $1/2\Gamma = \Gamma_0$ é a largura da linha de zero-fonon do centro B, devido à interação com os estados de multifonos do centro A.

Substituindo (2.89) em (2.87), obtem-se

$$I(\omega) = \frac{da^2}{\pi} \text{Im } F(\omega) + \frac{1}{\pi} \frac{M_0^2}{\Gamma_0} \frac{q^2 - 1 + 2q\epsilon}{\epsilon^2 + 1} \quad (2.90)$$

onde

$$F(\omega) = \sum_p \frac{|\langle \chi_{ap} | \chi_{00} \rangle|^2}{\hbar\omega - E_{ap} - i\hbar\gamma} \quad (2.91)$$

$$q = \frac{L_0}{M_0} \quad (2.92)$$

$$\epsilon = \frac{\hbar\omega - E_{b0} - \Delta_0}{\Gamma_0} \quad (2.93)$$

Admitindo uma interação fraca entre os dois centros A e B então a largura de linha definida pela (2.90), é suficientemente pequena de forma a tornar $L_0, M_0, \Delta_0, \Gamma_0$ independentes de ω . Neste caso particular podemos reescrever (2.90) como:

$$I(\omega) = \frac{da^2}{\pi} \text{Im } F(\omega) + \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (2.94)$$

onde

$$q = \frac{d_b}{d_a} \frac{\hbar v}{\Gamma_0} + \frac{\Delta_0}{\Gamma_0} \quad (2.95)$$

As equações (2.90), (2.94) e (2.95), estão em perfeita analogia com as equações propostas por Fano, no caso dos gases raros. Isto é, o mesmo modelo, com as devidas alterações, aplica-se aos sólidos, levando as mesmas formas de linhas de absorção.

Observemos que neste artigo os autores descreveram o

fenômeno de interação entre uma banda larga, caracterizada por um contínuo, devido a um centro A interagindo fortemente com os fonos do hospedeiro, e estados discretos devido a um centro B, interagindo fracamente com os fonos da rede, resultando disto os estados auto-ionizados característicos do Efeito Fano.

Exemplos deste fenômeno em sólidos são descritos por Sturge et al [15], ao estudar o íon V^{2+} em uma simetria octaédrica em $KMgF_3$, com uma concentração de 0,03%.

2.4.4 O Ion Cromo(III) Em Sólidos e Vidros

Há vários anos as propriedades óticas do Cr^{3+} em sólidos e mais recentemente em vidros, tem recebido um tratamento especial, devido as propriedades inerentes a este metal de transição. A maior parte das investigações tem sido feitas em cristais iônicos e moleculares, cujos campos ligantes no sítio do Cr^{3+} são suficientemente altos de formas a tornar o nível de zero-fonon 4T_2 energeticamente mais alto do que o nível 2E .

Consequentemente o espectro de emissão do Cr^{3+} , nestes sólidos é caracterizado por uma linha bastante estreita, denominada de "linha R", correspondente às transições ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, situada próxima de 7000 Å, como é o caso típico do Rubi, o sólido onde o Cr^{3+} tem sido mais estudado, cujas bandas de energia com as respectivas transições são bem conhecidas. Para este sólido os níveis da energia dos pares de íon cromo estão bem apresentados em [30], onde as linhas R_1 e R_2 características do estado fundamental 4A_2 e do primeiro estado excitado 2E , respectivamente, além das outras transições possíveis, encontram-se tabeladas. Entre outros sólidos também estudados encontram-se o TiO_2 , $LiTaO_3$, $ZnWO_4$, K_2NaGaF_6 , $Cs_2NaInCl_6$, [27].

Paralelamente a estes sólidos cristalinos hospedeiros, uma nova classe de hospedeiros, amorfos, ainda pouco estudada está chamando a atenção dos cientistas, pois nestes materiais ao contrario de exceção, parece regra geral a presença de sítios de Cr^{3+} em baixos campos ligantes, o que permite o nível zero-fonon 4T_2 situar-se a energias mais baixas do que a do nível de zero-fonon 2E , além da observação de uma banda larga de emissão identificada como as transições ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, quânticamente permitidas, caracterizada como uma banda vibracional de fluorescência.[27].

Outras características que chamam a atenção é o deslocamento das

bandas principais de absorção, para comprimento de ondas maiores. A luminescência é bastante diferente da do rubi, onde a linha R bem definida, é substituída por uma larga banda de emissão centrada próxima de oito mil e quinhentos angstroms (8500Å).

Além disto nos vidros fluoretos os processos não radioativos predominam sobre os processos radioativos de decaimento do nível ${}^4T_{2g}$.

Como se não bastasse o decaimento ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ foge dos padrões normais, uma vez que segue uma lei altamente não exponencial, sem uma explicação satisfatória até o momento, adicionado ao fato de que a vida do estado é fortemente dependente da posição da banda ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, além do que a aparência da banda muda no tempo.

Na relaxação de multifonos a forma espectral da banda de fluorescência do Cr^{3+} , assim como a sua posição é aproximadamente a mesma para todos os vidros. Tais resultados não podem ser explicados pela dependência do gap de energia entre as bandas envolvidas (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$), para uma estrutura vítrea.

Em resumo, o baixo campo cristalino nos sítios do Cr^{3+} , apresentados pelas amostras vítreas, como regra geral, tornam estas substâncias de grande interesse [33].

Os espectros de absorção ótica do Cr^{3+} em vidros silicatos é conhecida há vários anos, entretanto existem controvérsias quanto à interpretação das formas de linhas dos espectros obtidos, apesar de não haver dúvida quanto às transições ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ e ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Uma das interpretações utiliza o modelo de antirressonância tipo Fano [19, 27].

As principais características nos espectros de absorção de vidros em sólidos com Cr^{3+} são devidas às três bandas largas do Cr^{3+} , facilmente identificadas como transições vibracionais: ${}^4T_2, {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2e^2)$, e 2 estruturas finas, associadas à transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, determinadas pelas transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$, que definem as linhas R_1 e R_2 . Na figura 2.11 mostramos as bandas de energia características do Cr^{3+} no rubi [31].

FIGURA 2.11 - Esquema de Energia do Íon Cr^{3+} , Simples numa Estrutura Octaédrica

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Introdução

Como ressaltamos na introdução deste trabalho, o conjunto de equipamentos existentes no laboratório de luminescência, permite a obtenção de espectros de luminescência, de amostras sólidas, submetidas a temperaturas variáveis, no intervalo de 1,5K (He líquido bombeado) a 300K (temperatura ambiente), e a campos magnéticos variáveis (0 KG a 50 KG). Neste caso, a temperatura deve necessariamente ser da ordem de 4K, pois estes campos são obtidos através de uma bobina supercondutora.

Para obter os espectros de absorção ótica, o laboratório dispunha dos espectrofotômetros do Departameanto, como o Cary-17, nos quais não é possível submeter as amostras às citadas condições de temperatura e campos magnéticos. Para suprir esta falta de equipamento, foi proposta a construção de um aparelho que possibilitasse a obtenção dos espectros de absorção ótica, nas mesmas condições utilizadas para os espectros de luminescência, aproveitando desta forma o potencial dos equipamentos disponíveis no Laboratório.

3.1. Componentes Mecânicos

Ao projetar o aparelho, vários fatores tiveram de ser considerados, dos quais resultaram as características óticas e mecânicas do aparelho.

Para a escolha dos materiais a serem utilizados nos componentes mecânicos foi preciso levar em conta as condições físicas sob as quais os espectros de absorção das amostras seriam obtidos; ou seja, baixas temperaturas (ambiente, nitrogênio líquido, He líquido) e campos magnéticos variáveis (desde 0 KG até cerca de 50 KG).

Assim, os componentes mecânicos não poderiam apresentar propriedades magnéticas, além de permitirem uma boa usinagem, o que

nos levou a construir todos os suportes mecânicos, a base do aparelho e o acabamento externo, em alumínio. Os parafusos de fixação, as molas e as esferas são de aço inoxidável. Os parafusos de rosca fina para pequenos ajustes são de latão.

O alumínio foi escolhido porque, além de apresentar baixa densidade (o que reduz consideravelmente o peso do aparelho), é anodizável, permitindo dessa forma um bom acabamento na cor desejada, em nosso caso preto fosco - para evitar possíveis reflexões do feixe luminoso.

3.1.1. Base do Aparelho

Os componentes do aparelho tiveram sua posição pré determinada durante o projeto mesmo. Para permitir maior flexibilidade no uso do aparelho, conseguir pequenas distorções durante a montagem ou acrescentar outros componentes, optamos pela construção por partes. Construímos um pequeno "banco Ótico" como base do aparelho, e sobre ele fixamos, através de parafusos, os outros componentes, o que permitiu grande liberdade de posicionamento dos mesmos.

Esta base foi construída com uma chapa de alumínio, plana e polida, de dimensões 1060 mm x 567 mm x 12,5 mm, onde está feita uma malha de furos passantes, com rosca de 1/4 de polegada WHIT distribuídos em dois grupos, contendo 108 furos cada, num total de 9 colunas por 12 linhas, sendo 40 mm a distância entre dois furos consecutivos, perfazendo um total de 216 furos, o que nos fornece a mobilidade desejada. Observa-se ainda uma região central de 320 mm x 567 mm na qual não há furos, isto porque esta região será ocupada pelo criostato (Figura 3.1).

3.1.2. Suporte para o "Banco Ótico"

À base do aparelho, foram fixados 4 barras de alumínio, no sentido transversal, cujas dimensões são 100 mm x 19 mm x 24 mm para um par e 200 mm x 19 mm x 24 mm para as outras duas. Estas barras tem dupla finalidade a saber:

- 1) servir de suporte ao aparelho.

- 2) Permitir um deslocamento no sentido transversal de forma a permitir ajustes na posição de todo o aparelho, sobre a bancada no laboratório onde está instalado.

Para melhorar a mobilidade do suporte, recobriu-se a parte

FIGURA 3.1 - Banco Ótico - vendo-se ao fundo os Suportes - Dimensões em mm

inferior destas barras com uma chapa de nylon de 8 mm de espessura, com a finalidade de reduzir o atrito entre estas e a superfície de outras 4 peças, denominadas "patins" - (Figura 3.2)

Ressaltemos que as dimensões não simétricas destas barras são devidas à geometria dos sistemas já existentes no laboratório de luminescência, dos quais faremos uso.

São quatro peças mecânicas em alumínio, com as seguintes finalidades:

1) Estabelecer o contacto direto entre o aparelho e a bancada de laboratório, a qual estão fixos.

2) Servir de guias para o deslocamento transversal do aparelho.

3) Permitir, através dos parafusos M.6 encaixados em cada um dos cantos desta peça, um nivelamento horizontal do aparelho, possibilitando assim, correção nas distorções porventura encontradas no nivelamento da bancada e de toda a base do aparelho.

Para obtermos um deslocamento paralelo das barras sobre os encaixes, foi deixada uma folga mecânica entre estes e os suportes da ordem de 10^{-2} mm.

3.1.3. Suporte para Espelhos

São peças mecânicas, compostas de 3 partes (Figura 3.3), cuja finalidade é suportarem os componentes óticos do aparelho, no caso espelhos. Observa-se na figura, uma parte constituída de uma chapa plana que pode ter a sua inclinação variada, com relação aos planos xy, xz e yz, através de parafusos micrométricos, sobre a qual foram colados os espelhos. Os graus de liberdade dados a esta parte do suporte são essenciais ao alinhamento ótico do aparelho.

No projeto e construção destas peças tomou-se o cuidado de colocar o centro da parte móvel à mesma altura do centro da janela do criostato (Espectromag / Oxford Instruments), no qual as amostras a serem estudadas foram colocadas, facilitando desta forma o alinhamento ótico do aparelho, isto explica a altura de 165 mm.

FIGURA 3.2.- Patins - Dimensões em mm

FIGURA 3.3a - Suporte para Espelho - Dimensão em mm

FIGURA 3.3b - Componentes do Suporte para Espelhos - Dimensão em mm

FIGURA 3.3d - Componentes do Suporte para Espelhos - Dimensão em mm

3.1.4. Estrutura para Fixação das Chapas que fecham o aparelho

Foram construídas em cantoneiras de alumínio (Figura 3.4) e fixadas à base do aparelho, através de parafusos M.3. Vários furos rosqueados, feitos ao longo destas peças são utilizados para aparafusar as chapas. Tomou-se o cuidado de colar tiras de borracha (15mm x 5mm) nas junções da placa com estes suportes, para evitar a entrada de luz.

3.1.5. Modulador

Entre os componentes mecânicos, foi o mais trabalhoso de se construir, devido às características exigidas, em especial a estabilidade no eixo onde está presa a lâmina para modular a luz.

A peça tem a forma de um U, e apresenta um furo num dos lados, cuja finalidade é o encaixe de um motor, em cujo eixo, encontra-se presa uma polia de diâmetro externo $\phi_e = 40\text{mm}$, e diâmetro interno $\phi_i = 35\text{mm}$ (Fig. 3.5).

O eixo do modulador, por sua vez, tem em uma de suas extremidades um disco de alumínio, $\phi = 20\text{mm}$, com 4 furos rosqueados M(2 x 0,4) e na outra uma polia com diâmetro externo $\phi_e = 15\text{mm}$ e diâmetro interno $\phi_i = 10\text{mm}$. A ligação entre as duas polias, é feita através de um pequeno Oring ($\phi = 2\text{mm}$). Com estas dimensões, a relação entre a velocidade angular do motor ω_m e a velocidade angular do modulador ω_c é $\omega_c/\omega_m = 3,5$. A razão de tal escolha veremos posteriormente.

3.2. Componentes Óticos

3.2.1. Introdução

O espectrofotômetro construído utiliza, tanto nas colimações quanto na mudança de direção do feixe luminoso, o princípio da reflexão, sendo seus componentes óticos espelhos planos e côncavos (esféricos).

Os espelhos foram obtidos através da evaporação de alumínio com

FIGURA 3.4 - Estrutura para fixação das Chapas que fecham o Aparelho - dimensões em mm

FIGURA 3.5-A - Chopper: Visão Tridimensional - Dimensões em mm

FIGURA 3.5-B - Componentes Mecânicos do Chopper - Dimensões em mm

FIGURA 3.5-C - Componentes Mecânicos do Chopper

99,99% de pureza, com feixe eletrônico, sobre superfícies de vidro, com planicidade da ordem de $\lambda/2$, o que foi conseguido graças à evaporadora Balzer, modelo BAK 600, da oficina de ótica deste Instituto.

3.2.2. Caminho Ótico

Para melhorar a resolução ótica, utilizamos, além do sistema especular, o método do duplo feixe: após penetrar no aparelho o feixe luminoso percorre alternadamente dois caminhos óticos diferentes e simétricos, um através do ar ou de uma amostra padrão e o outro através da amostra a ser analisada.

Vemos (Figura 3.6) que após penetrar no aparelho o feixe luminoso é desviado por reflexões sucessivas, e segue dois caminhos simetricamente dispostos em relação à direção de propagação do feixe incidente. O ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe refletido, é de $\pi/2$, o que simplifica a montagem e permite obter uma melhor resolução.

3.2.3. Espelhos Planos

Conforme o esquema (Figura 3.6), estes espelhos, num total de cinco, têm a função de desviar o feixe luminoso sobre os espelhos côncavos, apresentando dimensões variadas com planicidade da ordem de $\lambda/2$, e espessura de 4 mm, com exceção da pá do modulador cuja planicidade é da ordem de $\lambda/4$, e espessura 3mm, cuja forma e dimensão são mostradas (Figura 3.7).

3.2.4. Espelhos côncavos

Estes espelhos são utilizados para concentrar o feixe luminoso nas porções desejadas, amostra, fotomultiplicadora, espelhos planos, melhoramento a colimação do feixe.

Conforme esquema ótico, se acompanharmos o feixe luminoso, proveniente da fonte, vemos que após penetrar no aparelho, este é desviado de forma a incidir sobre o 1º espelho côncavo, cujo raio de curvatura é $R_1 = 30\text{cm}$, focalizando-o desta forma sobre o modulador,

FIGURA 3.6 - Esquema do Aparelho Construído, mostrando os Caminhos Óticos.

1) Fenda de Entrada; 2, 7 e 8) Espelhos Planos; 3) Espelho Esférico ($\phi = 50$ mm, $f = 150$ mm); 5 e 6) Espelhos Esféricos; ($\phi = 50$ mm, $f = 100$ mm); 9 e 10) Espelhos Esféricos ($\phi = 950$ mm, $f = 500$ mm); 4) Chopper, Divisor de Feixe; 11) Detetor (Fotomultiplicadora); 13) Motor Externo para Campos Magnéticos Intensos; 12) Criostato Criomagnético com Amostra.
 $a = 125$ mm; $b = 100$ mm; $c = 145$ mm; $d = e = 120$ mm; $f_1 = i_1 = 200$ mm; $f_2 = i_2 = 460$ mm; $g_1 = g_2 = 300$ mm; $h = 1144$ mm;
 $j = 1000$ mm.

FIGURA 3.7 - Pã de "Chopper" utilizado para a Divisão do Feixe - dimensões em mm

que o desvia para os espelhos côncavos C2 e C3, cujos raios de curvatura são ambos iguais a $R2 = R3 = 20\text{cm}$, estes dois espelhos focalizam o feixe sobre a amostra a ser estudada, localizada no interior do criostato e sobre a amostra padrão. Finalmente após sofrerem nova mudança de direção em dois espelhos planos os dois feixes são focalizados por 2 espelhos côncavos, um para cada feixe, com raios de curvatura $R4 = R5 = 100\text{cm}$ sobre a foto multiplicadora. Observemos que os espelhos C1, C2, C3 e C4, possuem um diâmetro $\phi = 50\text{mm}$, o que nos fornece os seguintes números f: $f1 = f/3$, $f2 = f3 = f/2$, $f4 = f5 = f/10$.

3.2.5. Divisor de Feixe

Para obtermos um duplo feixe existem várias alternativas, entre as quais podemos citar:

a) incidir o feixe luminoso sobre um espelho 50% obtendo um feixe refratado e um refletido.

b) Incidir o feixe luminoso sobre a aresta de um prisma.

c) Incidir o feixe luminoso sobre a superfície de um espelho plano capaz de girar em torno de um eixo, e recortado de forma semelhante à pá de um modulador, cujo plano de rotação faz um ângulo $\pi/2$ com o plano de um segundo espelho plano e fixo, colocado por trás do primeiro.

d) Outras construções poderiam ser imaginadas como por exemplo uma pá de um modulador, espelhada fazendo um ângulo $\pi/2$ com a direção do feixe incidente, de formas que o feixe luminoso ou será refletido ou passará sem sofrer mudança na sua direção.

Em nosso caso, as alternativas a e b foram descartadas de imediato, pois como afirmamos no início o nosso aparelho tem natureza especular, utilizando para desvios do feixe luminoso, superfícies espelhadas, 100% refletoras. No caso "a" a relação de intensidade de cada feixe além de não ser igual, são também inferiores à intensidade do feixe incidente. Caso escolhêssemos o método descrito em "b", poderíamos obter 2 feixes de mesma intensidade, mas por outro lado a potência do feixe incidente deveria ser alta, aparecendo uma limitação

quanto à fonte.

Desta forma, sobram-nos as alternativas "c" e "d", cuja escolha foi feita em função da simetria do aparelho construído. Assim, para satisfazer nossos requisitos a escolha foi o método descrito em "c" - (Figura 3.6) , pois, neste caso, ambos os feixes sofrem uma reflexão, tendo assim uma mesma perda de intensidade, se considerarmos espelhos de mesma qualidade, além de sofrerem as mesmas mudanças de fase.

3.3. Componentes Elétricos e Eletrônicos

Como os componentes elétricos do aparelho utilizam voltagens diferentes, tornou-se necessário a construção de dois transformadores, um para alimentar o motor do modulador (220/28V, 30 Watts) e outro para alimentar um pequeno circuito elétrico, (220/6V, 15 Watts).

O controle da frequência do modulador, descrito no item 3.1.5., quando funcionando, difere da frequência teórica¹. O motor utilizado tem as seguintes especificações: Marca Synchron (USA), 28 V, corrente alternada, 60 ciclos, 600 RPM, 7 Watts, Código: 31501 R - 59.74. Para efeito de referência temporal entre o feixe que atravessa a amostra e o feixe referencia, torna-se necessário conhecermos a forma de onda gerada pelo movimento do modulador. O circuito acima referido (Figura 3.8), alimenta um fotodiodo Til, e uma pequena lâmpada Philips (3 V, 2 Watts, CC) dispostos frontalmente, sendo a atenuação do fotodiodo interrompida durante o tempo em que a pá do modulador se interpõe entre os dois elementos. Afim de evitar entrada de luz e difusão da luz da lâmpada, o pequeno sistema, foi colocado num suporte de acrílico escuro, fechado, tendo apenas a abertura suficiente para a lâmina do modulador, no qual está colocado.

Utilizamos também este pequeno circuito para alimentar dois leds, que nos indicam no painel se o sistema elétrico e eletrônico está ligado.

Para conectarmos os circuitos ao aparelho, utilizamos uma tomada de sete pinos, em cuja base, fixas ao painel, foram feitas as ligações

¹ É a frequência obtida considerando as relações entre as polias de acoplamento motor-pá do modulador, e a frequência do motor sem estar submetido a nenhuma carga, nesta situação tal frequência é 70 Hz. Devido a baixa potência do motor (7 Watts) a frequência obtida para o modulador foi de 50 Hz.

com as devidas distribuições (Figura 3.8).

Pinos 1 e 2 - Correspondendo à alimentação do pequeno motor;

Pinos 3 e 4 - Correspondendo à alimentação do fotodiodo e da lâmpada

Pinos 5 - Correspondendo à alimentação do Til;

Pino 6 - Referência.

Assim um pequeno feixe de 6 fios paralelos, com 2m de comprimento, aproximadamente, associados aos pinos da tomada, na ordem pré-estabelecida, serviram de conexão entre o aparelho-base de tomada.

3.4. Alinhamento das Peças do Aparelho

3.4.1. Alinhamento Mecânico

Apesar de termos as posições dos componentes do aparelho pré-estabelecidas, conseguir alinhá-los na posição correta não foi tão imediato. A primeira dificuldade encontrada foi colocar os espelhos planos com um ângulo de 45° em relação ao feixe incidente, nesta etapa fizemos uso de um esquadro de precisão, da oficina mecânica do Instituto. A seguir fazer os feixes refletidos por estes incidirem sobre os espelhos côncavos, cujas superfícies espelhadas, deviam fazer um ângulo de 180° com os primeiros, e ainda obedecermos as distâncias relativas previstas, pois a janela interna do criostato tem um diâmetro de 5mm, e finalmente projetarmos os dois feixes sobre o mesmo ponto, situado num plano paralelo a base do aparelho a uma altura equivalente á da janela do criostato, a cerca de 1,5m além do aparelho, posição da foto-multiplicadora.

Observemos que o projeto inicial não previa esta distância para a foto-multiplicadora, mas foi alterado devido à utilização de altos campos magnéticos que poderiam afetar a resposta desta.

3.4.2. Alinhamento Ótico

Terminado o alinhamento mecânico, obtivemos com certa precisão a

FIGURA 3.8 - Circuito de Alimentação do Motor do Chopper e Detetor de Sinal de Referência

T_1 - Transformador 220 V - 24 V; T_2 - Transformador 220 V - 6 V; 1 e 2 - Motor;
 3 - Lâmpada; 4 - Lâmpada + T1l; 5 - T1l; 6 - Referência; A - B - Rede (220 V)

posição dos componentes, em relação aos ângulos e níveis ocupados por estes. Restava entretanto o alinhamento mais fino, cujo resultado, se obtém opticamente. Nesta fase utilizamos 3 tipos de feixe:

1) através de um pin-hole

2) através de um feixe laser (HeNe)

3) através de um monocromador, Baush & Lomb. e uma fonte xenônio, cujo feixe corresponderia àquele utilizado nas medidas efetivas, descritas no próximo capítulo. Finalmente após algum trabalho e mudança do esquema inicial, conseguimos colocar os dois feixes onde desejávamos.

Terminada esta etapa, as posições relativas de cada peça estavam determinadas, restando-nos fechar o aparelho e colocá-lo no local adequado, ou seja, sob o criostato, sobre a bancada do laboratório, para o qual tinha sido projetado.

Assim, estava o aparelho terminado de construir, e pronto para ser utilizado e testado.

3.5. Princípio de funcionamento

Seja I_0 a intensidade do feixe ao penetrar no sistema.

I_1 - intensidade luminosa detectada pela foto multiplicadora do feixe emergente 1.

I_2 - Intensidade luminosa detectada pela foto multiplicadora do feixe emergente 2.

L_1 - Caminho Ótico percorrido pelo feixe 1.

L_2 - Caminho Ótico percorrido pelo feixe 2.

α_1 - Constante de absorção ótica do feixe 1.

α_2 - Constante de absorção ótica do feixe 2.

Temos então, a relação entre as intensidades I_0 , I_1 e I_2 dadas respectivamente por:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha_1 L_1} \quad (3.1)$$

$$I_2 = I_0 e^{-\alpha_2 L_2} \quad (3.2)$$

Como $I = I(w)$, a curva de absorção obtida é uma função da frequência da luz incidente.

Considerando também a perda da intensidade luminosa I_0 devido à reflexão, num duplo feixe este problema pode ser minimizado, desde que façamos os dois feixes sofrerem o mesmo número reflexões em superfícies de mesma qualidade ótica, daí a importância da simetria nestes aparelhos.

Em nosso aparelho, como pode ser visto (Figura 3.6), o caminho ótico 1 corresponde àquele seguido pelo feixe luminoso através do ar, e o caminho ótico 2, através da amostra (colocada no interior de um criostato). Neste caso:

$$\alpha_1 = \alpha_{a1} \quad (3.3.a)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{a2} + \alpha_s + \alpha_c \quad (3.3.b)$$

$$L_1 = L_{a1} \quad (3.4.a)$$

$$L_2 = L_{a2} + L_s + L_c \quad (3.4.b)$$

onde o índice a refere-se ao ar, o índice s refere-se à amostra e o índice c refere-se às janelas do criostato.

Desprezando o efeito do criostato, na redução da intensidade do feixe, obtemos de (3.b) e (4.b):

$$\alpha_2 = \alpha_{a2} + \alpha_s \quad (3.3.c)$$

$$L_2 = L_{a2} + L_s \quad (3.4.c)$$

Como nos interessa o efeito de absorção da amostra, servindo o outro feixe como padrão de comparação de demais efeitos que possam interferir nas medidas, façamos $L_{a1} = L_{a2}$, o que é permitido devido à simetria do sistema. Obtemos das equações anteriores:

$$\alpha_1 = \alpha_{a1} \quad (3.3.d)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{a1} + \alpha_s$$

$$L_1 = L_{a1} \quad (3.4.d)$$

$$L_2 = L_{a1} + L_s$$

Substituindo estes valores nas equações (3.1) e (3.2) obtemos:

$$I_1 = I_o e^{-\alpha_{a1} L_{a1}} \quad (3.5)$$

$$I_2 = I_o e^{-\alpha_{a1} L_{a1}} e^{-\alpha_s L_s} \quad (3.6)$$

dividindo (3.5) por (3.6) temos:

$$I_1 / I_2 = e^{-\alpha_s L_s} \quad (3.7)$$

Conhecendo a absorção ótica do feixe através do ar ou de uma amostra padrão, podemos obter facilmente e com alta precisão, informações sobre o espectro de absorção ótica da amostra em estudo.

De (3.7) obtemos facilmente:

$$\ln \left[I_1 / I_2 \right] = \alpha_s L_s \quad (3.8)$$

Lembrando que a constante α_s é geralmente função da energia incidente na amostra, e que L_s é a espessura da amostra, a equação (3.8) estabelece a relação procurada entre a intensidade da onda incidente em função da constante α_s de absorção nas diversas frequências, uma vez que $\alpha_s = \alpha_s(W)$, o que nos permite a obtenção de espectros de absorção.

Devido à característica refletora do aparelho construído, a região espectral possível de ser utilizada é função da película refletora, em

nosso caso alumínio, que reflete praticamente todo o infravermelho, visível e ultravioleta (próximo). Podemos afirmar que poderíamos utilizá-lo dentro de uma região de $1500\text{\AA}$ a $25000\text{\AA}$. Entretanto, alguns fatores restringem a faixa espectral do aparelho construído entre os quais podemos citar:

a) O tipo de quartzo utilizado nas janelas do criostato, cuja transparência corresponde ao intervalo de comprimentos de onda compreendido entre $1900\text{\AA}$ e $24000\text{\AA}$

b) A rede de difração utilizada, cuja faixa espectral está compreendida entre $1900\text{\AA}$ e $9100\text{\AA}$

c) Outro fator limitante, em certos casos, não relacionado à frequência da radiação, mas à sua intensidade, é a potência do feixe luminoso limitado pela fonte, pela colimação conseguida e pela fenda de entrada do aparelho.

d) Além destes fatores a própria montagem do aparelho carrega consigo um erro de instrumentação.

Assim para comprimentos de onda abaixo de $2400\text{\AA}$ o aparelho não mais pode ser utilizado, uma vez que nestas frequências o quartzo não é transparente, ficando portanto o aparelho reduzido a uma região espectral de $1900\text{\AA}$ até $24000\text{\AA}$.

A resolução espectral deste sistema está limitada pelas características do monocromador Jarrel-Ash e das redes de difração disponíveis no laboratório.

3.6. Descrição dos Ensaios Experimentais

3.6.1. Amostras Estudadas

Nos ensaios experimentais foram estudadas amostras de vidros de fluoreto, tendo a seguinte composição (% em peso):

ZrF_4 - 54%

FIGURA 3.9 - Linha de Base Obtida com o Aparelho Construído $T = 297 \text{ K}$, $B = 0 \text{ K}$.

BaF_2 - 35%

LaF_3 - 7%

AlF_3 - 2%

CrF_3 - 2%

A amostra vítrea foi produzida no Laboratoire de Chimie Minérale - Université de Rennes e pela primeira vez foi estudada neste Instituto.

Foram levantados vários espectros de absorção ótica da amostra, utilizando o espectrofotômetro Cary, modelo 17, para diferentes larguras de fenda e velocidades de varredura, assim como regiões espectrais amplas, indo desde o infra-vermelho até o ultravioleta.

Com o aparelho construído, foram levantadas curvas de absorção ótica da amostra de vidro, a várias temperaturas, desde hélio líquido bombeado (1,5 K) a ambientes (300 K), ea campos magnéticos cuja intensidade variou de 0 KG a 15 KG. Todos estes espectros apresentam o efeito de antiressonância tipo Fano, descrito no capítulo II.

As características fundamentais dos vidros de fluoreto dependem de sua composição e do íon dopante. Podemos destacar, particularmente, os tipos denominados de ZBLA e HZB, conforme composição.

O vidro que estudamos caracteriza-se dentro desta classificação como ZBLA (Zr, Ba, La, Al).

O interesse pelos vidros fluoretos provém da possibilidade de, quando dopados com metais pesados como Mn, Cr, sob formas dos íons Mn^{2+} , Cr^{3+} , tornarem-se elementos úteis à construção de fibras óticas para comunicação. Podem também ter uso em laser, uma vez que a absorção no infra-vermelho, na região de absorção por multifonos, ocorre em comprimentos de ondas maiores que $6\mu\text{m}$ [29].

3.6.2. Preparação da Amostra de Vidro

O vidro encontrava-se na forma de um cilindro de cerca de 10cm de comprimento e 1cm de diâmetro. Utilizando-se uma serra para corte de vidro, serrou-se cerca de 5mm no comprimento do tarugo, em seguida utilizando-se de parafina, soldou-se este pequeno disco de vidro ao

fundo do "copo" (Figura 3.10), introduzindo em seguida o copo no furo da peça mostrada na figura, permitindo assim a lapidação e posterior polimento da amostra, passando gradualmente de lixa 100 a lixa 000, até conseguirmos um bloquinho de 4mm x 6mm x 3mm, óticamente polido. A amostra assim preparada, foi então levada ao espectrofotômetro construído (Figura 3.11), a fim de obtermos os espectros desejados.

FIGURA 3.10 - Dispositivo utilizado para Polimento da Amostra de Vidro - Dimensões em mm

1) Fonte - Lâmpada de Xe, 150 W, Universal Monocromator - Oriel Corporation - 7340; 2) Monocromador - Jarrel Ash - 8200 - 80 cm dist. focal; 3) Lente de Quartz - 43 cm dist. focal; 4) Aparelho construído; 5) Criostato - Oxford Instruments Co Ltda - Mod. Cryomagent. (Superconducting magnet Power supply-MK3, Sweep generator S6-3, Liquid Helium Level Meter HLM2, Digital temperature Controller - DTC2); 6) Amostra; 7) Chopper - Par, Variable motor frequency; 8) Fotomultiplicadora (Emi 9558.QA → visível e Emi 9684/125 → IV - visível; A, B, C, D - Alimentação do Criostato).

FIGURA 3.11 - Visão Esquemática do Sistema Utilizado para Obtenção dos Espectros de Absorção da Amostra de Vidro + Cr^{3+} - dimensões em mm

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo dos espectros obtidos

A observação dos espectros da amostra de vidro dopado com cromo, obtidas com o aparelho construído e demais equipamentos (Figura 4.1), assim como aquele obtido com o Cary modelo 17 (Figura 4.2), revela-nos uma nitida semelhança com outros espectros de absorção de amostras dopadas com cromo [10,19,26,27]. Entre as características mais marcantes dos espectros obtidos, podemos citar:

1) A grande semelhança entre os espectros obtidos com o espectrofotômetro construído, e o obtido com o espectrofotômetro Cary 17, o que nos sugere, desde já, a confiabilidade do aparelho construído.

2) A presença de 3 picos sendo 2 deles bem mais acentuados, ao passo que o terceiro praticamente não aparece à temperatura ambiente.

Isto nos leva à suposição de ocorrência de linhas de zero-fonon e multifonon, como descrevemos no capítulo II. Estes picos estão localizados em $6700\text{\AA}$ ($14929,85\text{cm}^{-1}$), $6375\text{\AA}$ ($15690,98\text{cm}^{-1}$) e $6075\text{\AA}$ ($16465,84\text{cm}^{-1}$) para temperaturas baixas (1,5K e 75 K) e aproximadamente em $6750\text{\AA}$ ($14819,26\text{cm}^{-1}$), $6425\text{\AA}$ ($15568,87\text{cm}^{-1}$) e $6175\text{\AA}$ ($16199,19\text{cm}^{-1}$) para temperatura ambiente (300K), que correspondem às transições ${}^4A_2 - {}^2T_1$, ${}^4A_2 - {}^2E$, ${}^4A_2 - {}^4T_2$ e ${}^4A_2 - {}^2E$, ${}^4A_2 - {}^4T_2$, ${}^4A_2 - {}^2T_1$.

Conforme podemos verificar, tais transições estão em concordância com os esquemas dos níveis de energia do íon Cr^{3+} , para uma estrutura octaédrica e admitindo íons simples [30,31].

Destas transições as ${}^4A_2 - {}^4T_2$ correspondem às bandas largas enquanto as transições ${}^4A_2 - {}^2E$ e ${}^4A_2 - {}^2T_1$ estão relacionadas às bandas finas, de forma que o conjunto de transições ${}^4A_2 - {}^4T_2$, ${}^4A_2 - {}^2E$, ${}^4A_2 - {}^2T_1$ favorece a antirressonância tipo Fano.

O caso especial de vidros fluorzirconatos apresentados na Tabela 2, da referência [27] fornece os seguintes valores para as posições das bandas de absorção do íon Cr^{3+} :

$${}^4A_2 \rightarrow {}^2E : 15430\text{cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1 : 16210\text{cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 : 14970\text{cm}^{-1}$$

3) A aplicação de campo magnético não produziu mudanças sensíveis nas formas das linhas e posições dos picos de absorção. Isto pode ser constatado para a temperatura de Hélio líquido (1,5K), para campos magnéticos de 0 KG, 10 KG e 15 KG.

Observemos que em princípio poderíamos chegar a campos magnéticos da ordem de 50KG, entretanto isto não foi possível porque a 16KG o motor do modulador travou.

4) Os espectros de absorção não mostraram diferenças significativas em função das temperaturas estudadas.

5) A presença de um "dip" em todas as medidas efetuadas, ocorrendo sempre na mesma posição em relação à energia: $6500\text{\AA}$ ($15389,23\text{ cm}^{-1}$). Ao contrário da maioria dos espectros de absorção, são os "vales" e não os picos que correspondem a pontos isoenergéticos.

6) A simetria apresentada pelo problema sugere a presença da antiressonância tipo Fano, dada a presença das três sub-bandas com larguras e formas diferentes (comparadas com a largura e forma da banda).

7) Pode-se ver que o "dip" não resulta de uma superposição entre duas bandas gaussianas deslocadas (modelo este ilustrado na Figura 2.10 [23]), mas corresponde a um decréscimo real na absorção como prevê o efeito de antiressonância tipo Fano, descrito na seção II.2.4.

8) Finalmente podemos notar, especialmente se observarmos o espectro obtido com o Cary-17 (onde varremos uma região espectral bem mais ampla), a alta transparência deste vidro à radiação infravermelha. O mesmo fenômeno pode ser observado nos espectros obtidos com o

aparelho construído, independentemente da temperatura e dos campos magnéticos aplicados na amostra.

4.2. Obtenção dos valores numéricos da absorbância

Para prosseguirmos o estudo dos espectros experimentais, de forma numérica, tornou-se necessário obtermos um conjunto de pares ordenados, "absorbância, comprimento de onda". Conforme descrevemos anteriormente (Cap. II), este conjunto de pares foi obtido para cada um dos espectros, através da subtração entre o espectro da amostra e a linha de base.

Para os espectros obtidos com o aparelho construído, a absorbância foi medida para pontos equidistantes de 25Å.

No caso do espectro obtido com o Cary/modelo 17, os pontos foram lidos a valores equidistantes de 20 Å.

Como a faixa espectral variou entre 5100Å e 8500Å, os nossos espectros contínuos foram substituídos por um conjunto discreto de 136 pontos, enquanto a curva obtida com o Cary, foi substituída, neste mesmo intervalo, por 170 pontos. Assim, transformamos os espectros contínuos, em conjuntos de pares discretos da forma:

$$(\lambda, \ln I_0/I) \quad (4.1)$$

Como $\ln(I_0/I) = f(\lambda)$ então (4.1) representa uma função discreta da forma:

$$\ln(I_0/I) = (\lambda) \quad (4.2)$$

Como é costume em espectroscopia expressar a absorbância em função da energia e não do comprimento de onda, a relação (4.2) foi substituída por:

$$\ln(I_0/I) = (w) \quad (4.3)$$

onde w é expresso em unidades de cm^{-1} , e está ligado ao comprimento de

onda λ expresso em $\text{\AA}$ através da relação:

$$E(\text{cm}^{-1}) = E(W) = \frac{1}{1,0003 \times 10^8 \lambda(\text{\AA})} \quad (4.4)$$

A relação (4.4) é facilmente obtida a partir das relações abaixo:

Para uma onda eletromagnética de comprimento e velocidade c , temos:

$$E = hc/\lambda \quad (4.5)$$

substituindo as constantes h e c obtém-se de (4.5)

$$E(\text{ev}) = \frac{1,24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (4.6)$$

Como $1\mu\text{m} = 10^{-4}$ cm temos 10^4 comprimentos de onda em 1 cm. Utilizando esta relação em (4.6) obtemos:

$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{1,24} \times 10^4 E(\text{ev}) = 8068 E(\text{ev}) \quad (4.7)$$

por outro lado temos:

$$1 \text{ erg} = 6,242 \times 10^{11} \text{ ev} \quad (4.8)$$

Combinando (4.8) e (4.7) obtemos

$$1 \text{ erg} = 5,0361 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1} \quad (4.9)$$

de (4.9) e (4.7) tiramos a relação:

$$1 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{8,068 \times 10^3} \text{ ev} \quad (4.10)$$

Combinando (4.7), (4.8), (4.9) e (4.10) temos.

$$\frac{1}{\lambda(\text{\AA})} = 1,0003 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} = 12398,364 \text{ eV} \quad (4.11)$$

que estabelece a relação procurada: dada uma onda de comprimento $\lambda(\text{\AA})$, o número de onda correspondente em unidades de cm^{-1} , designado por w , é dado por

$$E(w) = E(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{1,0003 \times 10^{-8} \lambda(\text{\AA})} \cong \frac{10^8}{\lambda(\text{\AA})} \quad (4.12)$$

4.3. Modelo utilizado

Conforme ressaltamos na seção 4.1, os nossos espectros assemelham-se bastante àqueles obtidos por Lempicki et al [19], o que nos levou a estudá-los utilizando o mesmo modelo, constituído essencialmente de 3 etapas:

1) Procurar um ajuste com dupla gaussiana, tendo em vista que a curva de absorção aproxima-se de duas gaussianas simples, porém com larguras diferentes para as sub-bandas localizadas à esquerda e à direita, respectivamente, dos dois picos mais altos (Figuras 4.1 e 4.2).

2) A partir desta dupla gaussiana, teórica, e dos dados experimentais, obtemos as curvas de anti-ressonância (Figuras 4.4) definidas por:

$$R(w) = 1 + \sum_i \rho_i^2 \frac{q_i^2 + 2q_i e_i - 1}{1 + e_i^2} \quad (4.13)$$

obtidas a partir do perfil da linha de absorção do estado fundamental (discreto na teoria de Fano), que por sua vez é equivalente à expressão de T. Lida e M. Aegerter [18]:

$$I(w) = \frac{d_a^2}{\pi} \text{Im } F(w) + \frac{1}{\pi} \frac{M_o^2}{\Gamma_o} \left[\frac{\frac{q^2}{2} - 1 + 2qe}{e^2 + 1} \right] \quad (4.14)$$

FIGURA 4.1 - Espectro de Absorção de Vidro Dopado com Cr^{3+} . C1: 1.5K, B = 0KG. C2: 1,5K B = 10KG
C3: 77K, B = 0KG. C4: T = 300K, B = 0KG. LB = Linha de Base (1.5K, B = 0KG)

FIGURA 4.2 - Espectro de Absorção da amostra de Vidro Cr^{3+} Obtido com o Cary/17

FIGURA 4.3a - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. $T = 1,5\text{K}$, $B = 0\text{KG}$

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais

FIGURA 4.3b - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. $T = 1,5\text{K}$, $B = 10\text{KG}$

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais

FIGURA 4.3c - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. $T = 77\text{K}$, $B = 0\text{KG}$

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais

FIGURA 4.3d₁ - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. $T = 297\text{K}$, $B = 0\text{KG}$

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais ($\text{FD}_4 \times \text{RE}_4$)

FIGURA 4.3d₂ - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. T = 297K, B = 0KG

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais (RD₄ x RE₄₁)

FIGURA 4.3d₃ - Espectro de Absorção da Amostra Estudada. T = 297K, B = 0KG

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais (RD₄ x RE₄)

FIGURA 4.3c₁ - Espectro de Absorção da Amostra Estudada, Obtido com o Cary/17.

T = 300K, B = 0KG

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais (RDE₁ x REC₂)

FIGURA 4.3.c₂ - Espectro de Absorção da Amostra Estudada, Obtido com o Cary/17.

T = 300K, B = 0KG

— Dupla Gaussiana Teórica

++++ Pontos Experimentais (RDE₂ x REC₁)

$$F(\omega) = \sum_p \frac{|\langle \chi_{ap} | \chi_{00} \rangle|^2}{\hbar\omega - E_{ap} - i\hbar\gamma} \quad (4.15)$$

$$q = L_0 / M_0 \quad (4.16)$$

e

$$\epsilon = \left[\hbar\omega - E_{00} - \Delta_0 \right] \frac{1}{\Gamma_0} \quad (4.17)$$

onde ϵ e Γ_0 correspondem respectivamente ao deslocamento na energia, e a largura das linhas zero-fonon de um centro, (no caso um átomo de Cr dopante da amostra) devido à interação com os estados multifonons de um outro centro. Na teoria proposta por U. Fano, o primeiro destes centros corresponde ao conjunto de estados discretos ϕ_n enquanto o outro centro corresponde ao contínuo ψ da interação entre eles resulta o estado ϕ , o que dá origem à forma de linha de absorção definida por (4.14).

Um tratamento semelhante é dado por M. D. Sturge and H. J. Gurgehein [10]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_\beta(\omega) + \alpha_0(\omega) \frac{q^2 - 2\xi q - 1}{1 + \xi^2} \quad (4.18)$$

Em qualquer uma destas formulações

$$\xi = \epsilon_i = \frac{\nu - \omega_{fi}}{\gamma} \quad (4.19)$$

$$q = \frac{\langle s' | P | a \rangle}{\pi \langle s' | H_i | c \rangle \langle c | \bar{P} | a \rangle} \quad (4.20)$$

$$\gamma = \pi |\langle \psi_s | H | \phi_i \rangle|^2 \quad (4.21)$$

O que deveríamos esperar, de acordo com o modelo proposto por Fano.

3) Finalmente, a partir da curva $R(w)$, obtida pela razão entre os dados experimentais e a dupla gaussiana teórica, obtivemos as curvas de antirressonância para os dois estados bem definidos do Cromo, 2E e 2T_1 , definidos para $W_{r1} = 14793 \text{ cm}^{-1}$ e $W_{r2} = 15660 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.4). O que está em bom acordo com os valores citados em [19].

4.4. Metodologia Empregada

O cálculo das funções especificadas acima passou por duas etapas distintas. Na primeira delas, fizemos uso do programa Ress Linefit gerad, que encontrava-se inicialmente num computador Burroughs 1.700 da UFMG, onde estava sendo utilizado pelo grupo de ressonância magnética do Departamento de Física daquela Instituição, a seguir implementamos o programa no CPD da UFV, num computador IBM/370, onde praticamente foi feito o trabalho de ajuste da dupla gaussiana. Algumas vezes o mesmo programa foi utilizado no computador Vax do IFQSC onde encontra-se implementado.

Este programa utiliza dois arquivos de dados: no primeiro deles devemos introduzir os parâmetros a serem ajustados, além de informarmos o tipo de ajuste desejado. O segundo arquivo de dados é constituído pelos pares (x,y) experimentais. Dispomos no programa de 4 ajustes fundamentais: gaussiana, lorentziana, derivada de gaussiana e derivada de lorentziana. O programa permite o ajuste simultâneo de vários espectros, subdivididos em seus subespectros, numa combinação linear das 4 funções básicas, de formas que um grande número de curvas pode ser ajustado com auxílio deste programa, desde que tomemos os devidos cuidados no preenchimento do arquivo de parâmetros. Além desta característica o programa apresenta, entre outras: dupla precisão; saídas para plotter, impressora e vídeo; uma subrotina peso; informações sobre o número de interações a serem utilizadas; saídas gráfica e numérica. A subrotina de cálculo utiliza o método de Minquart, melhorado, de formas a contornar os problemas derivados dos números complexos.

Contudo os nossos espectros, conforme foi evidenciado, apresentam uma singularidade bem acentuada em torno do "dip", o que traz complicações computacionais ao ajuste pretendido.

Lembrando-nos da expressão para uma gaussiana:

FIGURA 4.4a - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3a

FIGURA 4.4b - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3b

FIGURA 4.4c - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3c

FIGURA 4.4d₁- Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3d₁

FIGURA 4.4d₂ - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3d₂

FIGURA 4.4d₃ - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3d₃

FIGURA 4.4c₁ - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3c₁

FIGURA 4.4c₂ - Curva, Mostrando as Transições devida à Antirressonância Fano, Obtida a partir da Figura 4.3c₂

$$I(W) = A \exp \{-b(W-W_m)^2\} \quad (4.22)$$

onde

A = amplitude

b = meia largura

W_m = número de onda (energia) no ponto de máximo

Se introduzirmos as condições de contorno apropriadas:

$$W \geq W_m \Rightarrow b = b_1 \quad (4.23a)$$

$$W < W_m \Rightarrow b = b_2 \quad (4.23b)$$

obtemos a dupla gaussiana, que resulta não da soma de duas gaussianas, mas da eq. (4.22), quando sobre esta são impostas as condições (4.23), ou seja uma gaussiana de amplitude A, centrada no ponto $W = W_m$, tendo os seus "ramos" em relação ao ponto de máximo $W = W_m$, larguras diferentes e forma semelhante àquela apresentada pelas curvas experimentais.

Desta forma os nossos ajustes foram feitos tomando-se isoladamente os "ramos direito e esquerdo" das curvas experimentais, obtendo assim os parâmetros desejados A_m , W_m , b_1 e b_2 , conforme Tabela IV-I.

A segunda etapa do trabalho consistiu na construção da dupla gaussiana, no cálculo da função $R(W)$ e das curvas de antirressonância. Isto exigiu a elaboração de um programa, em pascal, rodado em micro, devido à resolução gráfica da impressora, pois no computador IBM do CPD/UFV não dispomos de um plotter. Este programa, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos com auxílio do programa Ress/Linefit Geral, permitiu-nos o traçado das funções desejadas (Figuras 4.3 e 4.4).

Conforme podemos verificar, ambos os espectros, obtidos com o Cary-17 e o aparelho construído, fornecem os mesmos valores para as antirressonâncias ocorridas, que correspondem às transições 2E e 2T_1 do Cromo com os valores de $W = 14.785 \text{ cm}^{-1}$ e $W = 15.662 \text{ cm}^{-1}$, permitindo-nos concluir que o aparelho construído é confiável e que o objetivo do trabalho foi atingido, uma vez que o Cary-17 pode ser tomado como "espectrofotômetro padrão".

A utilização do modelo Fano mostrou-se de grande valia para explicar satisfatoriamente as assimetrias apresentadas pelas curvas experimentais, permitindo-nos obter as frequências de antirressonância do íon cromo no vidro de fluoreto estudado.

TABELA 4.1 - Síntese dos Resultados Obtidos através do ajuste das Curvas Experimentais com o Programa Ress-linefitGeral

Obs.: RD - Ramo Direito; RE - Ramo Esquerdo; O índice refere-se a cada curva experimental. Condições de medida: Curva 1 - T = 1,5K; B = 0 KG; Curva 2 - T = 1,5 K; B = 10 KG - Curva 3- T = 77K; B = 0 KG; Curva 4 - T = 300 K; B = 0KG; Curva do Cary (RDC e REC) - T = 300 K; B = 0 KG.

Curva	Posição (cm ⁻¹)	Largura (cm ⁻¹)	Intensidade (U.A)	Xi (cm ⁻¹)	Yi (U.A)	Xf (cm ⁻¹)	Yf (U.A)	Nº de Pontos
RD ₁	15192,7	1554,20	87,5681	15691,0	81,0	17783,1	15,0	31
RE ₁	15194,1	1227,47	86,0934	13381,9	18,0	14819,3	81,0	30
RD ₂	15187,7	1576,81	82,0038	15752,8	76,0	17783,1	13,5	30
RE ₂	15186,2	1109,61	81,0036	13337,3	11,0	14958,8	77,5	34
RD ₃	15099,6	1577,25	83,6914	15568,9	79,0	17942,6	12,0	35
RE ₃	15099,6	1174,04	83,0838	13249,0	15,0	14874,3	80,5	34
RD ₄	14917,2	1961,38	89,2367	15629,7	80,0	18354,1	16,0	39
RE ₄₁	14921,9	1286,19	85,2762	11768,2	0,0	14985,8	85,0	74
RE ₄₂	14918,8	1291,02	84,7896	12088,2	0,5	14710,3	84,0	60
RE ₄₃	14919,6	1292,67	84,8516	12865,6	15,0	15156,1	81,0	48
RDC ₁	14682,5	2128,52	96,2953	15019,5	88,5	17862,5	27,5	54
RDC ₂	14796,0	2024,86	94,8023	15019,5	88,5	17735,8	28,0	52
REC ₁	14794,7	1449,82	93,8232	11658,5	4,5	14929,8	91,0	95
REC ₂	14681,7	1327,11	95,1539	12566,6	18,0	14929,8	91,0	64

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho podemos listar as seguintes conclusões:

- O espectrofotômetro construído, mostrou-se um instrumento confiável e preciso, tendo em vista as comparações realizadas entre os espectros obtidos com este, e os conseguidos com o espectrofotômetro Cary-17.

- A amostra estudada (de vidro dopado com cromo), apresentou uma antiressonância do tipo Fano.

- As análises numéricas realizadas permitiram, através do ajuste de uma dupla gaussiana, a determinação numérica dos parâmetros significativos do modelo de Fano.

- A precisão obtida nos ajustes, com relação ao centro das duplas gaussianas, foi da ordem de $1/15000$. Com relação à intensidade a precisão foi de $1/80$.

- Uma análise detalhada dos dados permitiu verificar que o centro das duplas gaussianas desloca-se para a esquerda (energias mais baixas) para temperaturas acima de 77K. Para temperaturas desta ordem e inferiores, tal deslocamento não ocorreu.

- A largura de bandas das gaussianas é função da temperatura, aumentando com o aumento desta.

- Alguns picos de antiressonância são decrescentes em função do aumento de temperatura, chegando a desaparecerem para temperaturas ambientes.

- A amostra de vidro dopado com Cr^{3+} (ZBLA) tem coeficiente de absorção nulo na região do infravermelho, ou seja, tem comportamneto de transparência nesta região espectral, o que o torna ótimo candidato à produção de LASER e fibras óticas, de forma similar ao HBL [29].

- A presença do cromo confere a este vidro a cor verde e dá origem às transições ocorridas a altas temperaturas (ambiente) e baixas temperaturas (He e N₂ líquidos), responsáveis pelo efeito Fano.

- Não foram detetados efeitos magnéticos na amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MERZBACHER, Eugen, Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, New York, second edition (1970).

[2] LEVICH, B. G., MYAMLIN, V.A. and VDOVIN, Y.A., Theoretical physics, vol 3: Quantum mechanics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1973).

[3] FEYNMAN, P. Richard, LEIGHTON, B. Robert and SAND, Matthew, The Feynman lectures on physics, vol II, Adison Wesley, fourth printing, London-New York (1966).

[4] ERTEL, G. and KUPPERS, J., Low energy electrons and surface chemistry, Monographs in modern chemistry - series, Ed. Hans R. Ebel, vol. 4, Verlag Chemic, GmbH. D - 694 Weiheim, Germany (1974).

[5] LUMB, Michelo, Luminescency spectroscopy, Academic Press, New York (1978).

[6] CRAWFORD, H. James, SLIFKIN, M Lawrence - Editors - Point defects in solidas, vol. 1, General and ionic cristals, Plenum Press, New York-London (1972).

[7] DI BARTOLO, Luminescency of inorganic solids, Plenum Press, New York-London (1978).

[8] FOWLER, Beal W. (Editor), Physics of color centers, Academic Press, New York-London (1968).

[9] TOYAZAWA, Y. J., Phys Chem Solids 25 59 (1964).

[10] STURGE, M. D., GUGGENHEIN, H.J. and PRYCE, M.H.L., Phys Rev B 2(7) 2459 (1970).

[11] The Optical Industry and Systems Directory. Encyclopedia Dictionary; ed Optitcal Spectra, The Magazine of Optitcal, / Electro-Optical, / Laser Technologies. 1978 24th edition.

[12] KLEIN, V. Miles, Optics, John Wiley & Sons, New York (1979).

[13] FOWLES, R. Grant, Introduction to modern optics, Holt, Rinechart and Winston Inc., New York (1968).

[14] JENKINS, Francis A. and WHIT, Harvey E., Fundamentals os optics, fourth edition, Mc Graw Hill, New York (1976).

[15] Varian - 2300, 2200 - series spectrometters (1980).

[16] FANO, U., Phys Rev 124 1866 (1961).

[17] FANO, U. and COOPER, J.W., Phys Rev 5A(137) 1354 (1965).

[18] Iida, T. and AEGERT, M., Phys Stat Solid (b) 69 527 (1975).

[19] LEMPICKI, A., ANDREWS, L., NETTEL, S.J. et al, Phys Rev

Letters 44(18) 1234 (1980).

[20] BAYN, Gordon, Lectures on Quantum mechanics, sixth printing,
Benjamin/Cumins Publishing Co., London (1978).

[21] TANABE, Y. and SUGANO, S., J. Phys Soc Jpn 9 753 (1954).

[22] SUGANO, S. and TANABE, Y., J. Phys Soc Jpn 13 880 (1958).

[23] IWAMOTO, Nobuya and MAKINO, Yukio, Journal of non-cristaline
solids 41 257:266 (1980).

[24] FUXI, G. and HERING, L., Journal de Physics Colloque C9,
supplement au num ro 12, tome 43 C9 - 303 (1982).

[25] DREXHAGE, M.G., MOYNIHAN, C.T. and SALEH, M., Mat Res Bull 15
213:219 (1980).

[26] BRAWER, A.S. and WHITE, W.B., The Journal of Chem Phys
67(5) 2043:2055 (1977).

[27] ANDREWS, L.J., LEMPICKI, A. and McCOLLUM, B.C., Spectroscopy
and photokinetics of Cromium (III) in Glass.

GTE Laboratories Incorporated

40 Sylvan Road

Waltham, MA 02154

[28] J. J. Narkham, Solid States Physics, Academic Press 1966.

[29] FEUERHELM, L.N, SIBLEY, S.M and SIBLEY, W.A., Journal of

- [30] KISTIUK, P., CHANG.,N.C., SCOTT, P.L., PRYCE,M.H.L., Energy levels of chromium ion pairs in ruby, Physical Review 2 (184) (1969).
- [31] HEBER, J., The first and second Nearest neighbour Cr 3+ pairs in Ruby - I. Group theoretical treatment, Z Physic B 23 , 127:134 (1976).
- [32] BAUMAN, Robert ,P. Absorption Spectroscopy, fourth printing, Jhon Wiley & Sons INC.(1967)
- [33] ARFKEN, George - Mathematical Methods for Physicists. Academic Press, New York, San Francisco, London, second edition (1970)
- [34] ANDREWS, L. J., LEMPICKI, A. And McCOLLUM., B.C.,The Role of Symmetry in Radiotionless Relaxation of the chromium (III) $^4T_{2g}$ State, Chem. Physics Letters, 74, 404:408, (1980).