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

"ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO
E EMISSÃO DE CN^- EM KCl "

Guillermo Guzmán Martel

Dissertação apresentada ao Ins-
tituto de Física e Química de
São Carlos, para a obtenção do
título de Mestre em Física Bási-
ca.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - SP - 1986

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 037
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Guillermo Guzmán Martel

APRESENTADA

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

DADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE dezembro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Máximo Siu Li Orientador

Dr. Maria Cristina Terrile

Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo

A

minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Máximo Siu Li pela sua encomiável orientação, dedicação e paciência para com este trabalho.

Ao Prof. F. Luty, do Departamento de Física da Universidade de Utah, que gentilmente cedeu parte das amostras utilizadas neste trabalho.

Aos técnicos da oficina de ótica, mecânica, eletrônica e baixa temperatura, sem os quais este trabalho não teria sido possível de ser realizado e pelo bom relacionamento que mantivemos.

Ao grupo de crescimento de cristais, que cresceu a maior parte dos cristais utilizados.

Ao Sr. Domingos, técnico do grupo de ótica, que com sua larga experiência sempre apoiou e colaborou amigavelmente na realização deste trabalho.

Ao Buriti e ao Lula, que foram amigos nas horas mais difíceis.

A todos os professores, colegas e amigos do grupo de ótica, pelas discussões e bom ambiente de trabalho que tivemos.

À Vera, pelo seu encomiável esforço em datilografar este trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

Ao CNPq, FINEP e FAPESP pelo financiamento.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados alguns aspectos da espectroscopia de absorção e emissão de CN^- em KCl. As amostras são de duas procedências:

- 1) Amostras de KCl + 1 mol % KCN com grau de ultra-alta pureza da Universidade de Utah.
- 2) Amostras de KCl + 1 mol % KCN com pequenas concentrações de OCN^- introduzidas despropositadamente no crescimento.

Foram comparados os resultados destas amostras.

Os resultados do dicroísmo induzido mostram que nesta concentração de 1 %, as moléculas de CN^- têm posição de mínimo na direção [111], confirmando o modelo de dipolos [111] para concentrações menores.

Um dos resultados mais interessantes é que foi observada a emissão vibracional CN^- mesmo nas amostras que continham pequenas concentrações de OCN^- ($\sim 10^{-2}$ mol %) e que antes era considerado como inibidor da fluorescência. A emissão vibracional foi obtida pela excitação induzida do CN^- acoplado com o centro F, usando a linha 514 nm de um laser de Ar^+ para excitar o centro F e observando a fluorescência vibracional do CN^- em 4,8 μm . Também é mostrado o estudo do comportamento da fluorescência do CN^- em várias concentrações de centro F.

ABSTRACT

In this work were studied some aspects of absorption and emission spectroscopy of $\text{KCl}:\text{CN}^-$ single crystals. Samples were taken from two sources:

- 1) High purity grade of $\text{KCl} + 1\%$ KCN from University of Utah.
- 2) Pro analysis grade of $\text{KCl} + 1\%$ KCN from IFQSC -USP which have some NCO^- molecules introduced unpurposely during the growth.

The results due to both types of samples are compared.

The induced dichroism under uniaxial stress show that even under this 1% concentration, the CN^- reorient in a $[111]$ multiwell potencial, confirming the $[111]$ elastic dipole model for much lower concentration.

One of the most interesting results is that we got CN^- vibrational emission even under small concentrations of NCO^- ($\sim 10^{-2}$ mol %) which was first consider as fluorescence inhibitor. The vibrational emission was obtained by induced excitation of CN^- coupled with F center, so we used the 514 nm line of an Ar^+ Laser to excite the F center and observe the vibrational fluorescence of the CN^- at 4,8 μm . Also we show a study of the fluorescence behavior under different F center concentrations.

INDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE	iii
I. INTRODUÇÃO	01
II. MODELO DE DIPOLO ELÁSTICO NO SISTEMA KCl:CN^-	08
2.1. Dipolo Elástico. Observações Qualitativas	08
2.2. Teoria da Interação do CN^- no KCl com a pressão uniaxial	11
2.3. Dicroísmo Induzido Devido à Pressão Uniaxial..	18
III. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO COM CAMPO EXTERNO	32
3.1. Amostras	32
3.2. Técnicas Experimentais	34
3.2.1. Absorção Ótica no Infra-Vermelho	36
3.2.2. Dicroísmo Induzido pela Pressão Uniaxial	38
3.3. Resultados e Discussão	40
3.3.1. Absorção Ótica de CN^- em Várias Temperaturas	42
3.3.2. Dicroísmo Induzido por Pressão Uniaxial	45

IV.	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE CN^- POR ACOPLAMENTO COM CENTRO F	52
4.1.	O Centro F e o CN^- nos Halogenetos Alkali- nos	54
4.2.	Técnicas Experimentais	61
4.2.1.	Amostras	61
4.2.2.	Técnica de Coloração Aditiva	62
4.2.3.	Concentração dos Defeitos, Centro F e CN^-	67
4.2.4.	Técnica de Excitação Eletrônica-Vi- bracional (E - V)	70
4.3.	Resultados	75
4.3.1.	O OCN^- Presente nas Amostras não Ini- be a Fluorescência Vibracional do CN^-	79
4.3.2.	Comportamento da Fluorescência do CN^- com a Concentração de Centro F .	83
V.	DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	87
VI.	SUGESTÕES	98
	APÊNDICE I - PROPRIEDADES ROTACIONAIS E TUNELAMENTO DE DEFEITOS CN^-	100

APÊNDICE II - ESPECTRÔMETRO DE FEIXE SIMPLES COM FONTE

RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO	104
REFERÊNCIAS	117

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Dicroísmo em Dipolos [111]	10
2. Elipsoide de Deformação	13
3. Esquema de Níveis de Energia em Dipolos [111] sem Campo Aplicado	16
4. Levantamento da Degenerescência. Pressão [110]	17
5. Levantamento da Degenerescência. Pressão [111]	19
6. Esquema para o Cálculo da Absorção Ótica. Pressão [100]	22
7. Esquema para o Cálculo da Absorção Ótica. Pressão [110]	24
8. Esquema para o Cálculo da Absorção Ótica. Pressão [111]	27
9. Previsão Teórica do Dicroísmo Induzido no Sistema KCl:CN^-	29
10. Cubo com Planos (100), (110) e (111)	35
11. Criostato Janis 8DT	35
12. Sistema de Vácuo	36
13. Sistema de Pressão Uniaxial	39
14. Calibração do Manômetro	41
15. Absorção de CN^- em Várias Temperaturas	43
16. Efeito da Pressão na Direção [110] com Luz $\perp$ [110] no Sistema KCl:CN^-	46

17. Efeito da Pressão na Direção $[110]$ com Luz $[110]$ no Sistema KCl:CN^-	47
18. Efeito da Pressão na Direção $[111]$ com Luz $[110]$ no Sistema KCl:CN^-	49
19. Efeito da Pressão na Direção $[111]$ com Luz $[110]$ no Sistema KCl:CN^-	50
20. Espectro de Absorção e Emissão do Centro F no KCl ..	55
21. Modelo de Centro F e Diagrama de Coordenadas de Configuração	57
22. Sistema de Coloração	63
23. Formação do Centro F	66
24. Formação do Defeito $F_H(\text{CN}^-)$	70
25. Sistema de Emissão	72
26. Transmitância de: Si, Ge, Vidro Comum e Safira	74
27. Espectro de Absorção do CN^-	76
28. Espectro de Absorção do OCN^-	78
29. Emissão Vibracional de CN^-	81
30. Eficiência da Transferência E - V, no par $F_H(\text{CN}^-)$ com a concentração de Centro F	84

31. Diagrama de Níveis de Energia para Transferência V - V	96
32. Tunelamento em Dipolos [111] com e sem Pressão Uniaxial	103
33. Espectrômetro de Feixe Simples (EFS)	105
34. Absorção de CN^- em EFS	110
35. Absorção de CN^- em EFS	111
36. Absorção de CN^- no Perkin-Elmer 180	113
37. Absorção de CN^- no Perkin-Elmer 180	114
38. Fonte de Radiação de Corpo Negro	116

ÍNDICE DE TABELAS

I - Cossenos Diretores e Valores de $\lambda^{(p)}$. Pressão [100]	16
II- Cossenos Diretores e Valores de $\lambda^{(p)}$. Pressão [110]	17
III- Cossenos Diretores e Valores de $\lambda^{(p)}$. Pressão [111]	19
IV - Equações que Regem o Dicroísmo Induzido por Pressão Uniaxial em Dipolos [111]	28
V - Comparação da Emissão de CN^- Relativos à Con- centração de OCN^- no KCl	82

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A introdução de átomos ou moléculas na forma diluída numa rede cristalina, em geral, mudam pouco os graus de liberdade dos átomos ou moléculas de um gás. Se for considerado que os defeitos introduzidos não deformam drasticamente a rede cristalina, os graus de liberdade vibracionais mudam pouco na matriz cristalina. Os graus de liberdade translacionais serão os mesmos graus de liberdade de um átomo na rede cristalina, ou seja, deverão se manifestar como modos de impureza. Provavelmente os graus de liberdade mais afetados serão os rotacionais associados à inércia rotacional da molécula.

Numa matriz cristalina, uma impureza molecular possuirá várias orientações de equilíbrio e portanto poderá efetuar reorientações por tunelamento ou por ativação térmica. A primeira evidência direta da existência de estados de tunelamento em sólidos foi encontrada em medidas de condutividade térmica usando cristais de KCl com pequenas concentrações de KCN ⁽¹⁾, onde o CN⁻ é a impureza substitucional de interesse. O estudo ótico no infravermelho médio, do modo vibracional de estiramento no CN⁻ ⁽²⁾ mostrou uma absorção de banda larga com dupla estrutura em torno de 4,8 μ m para o modo fundamental e 2,4 μ m para o se-

gundo harmônico em matriz de KCl. Desde então, o interesse no estudo das propriedades desta molécula em matrizes de halogenetos alcalinos foi crescente e a pesquisa foi concentrada nos mais variados aspectos desde o estudo dos estados rotacionais ⁽²⁾ até o uso como meio-ativo para laser ⁽³⁾. Entre as técnicas usadas para o estudo das propriedades do CN^- em matrizes de halogenetos alcalinos podem ser citadas, técnicas experimentais elasto-ópticas ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾, calor específico ⁽²⁾, e efeito Kerr ⁽⁷⁾.

A presença da molécula de CN^- dentro de um cristal de halogeneto alcalino provoca o aparecimento de novos estados de energia no cristal e em geral a redução da simetria cristalina local. Estes estados de energia estão diretamente ligados às posições de equilíbrio do CN^- na rede cristalina. Este aspecto tem sido um dos mais polêmicos, mantendo-se por quase uma década. Desde o início das pesquisas foi considerado o modelo de dipolos $[100]$ ⁽²⁾, isto é, defeitos com simetria tetragonal (D_{4h}), mas após Luty ⁽⁵⁾ concluiu-se que o CN^- possui simetria trigonal (D_{3d}), ou seja, dipolos orientados na direção $[111]$ no KCl, as concentrações usadas foram da ordem de 10^{-4} mol CN^- ou menores. No presente trabalho foram usadas concentrações mais elevadas da ordem de 10^{-2} mol CN^- (como na referência 2) para verificar o modelo. Esta concentração é particularmente importante no estudo das propriedades de emissão radiativa do CN^- nas matrizes de halogenetos alcalinos ⁽¹¹⁾.

Os estudos teóricos da reorientação da molécula têm sido extensamente tratados, mas entre os mais importantes estão o modelo de Devonshire ⁽⁸⁾ e os estudos de Beyeler ⁽⁶⁾. No entanto, uma das ferramentas teóricas mais simples que pode ser desenvolvida para o CN^- é o modelo de dipolo elástico ⁽¹⁶⁾, no caso específico de interação com um campo de pressão uniaxial. Neste trabalho o modelo foi discutido para dipolos com orientação de equilíbrio na direção $[111]$.

A presença da molécula de CN^- no cristal provoca distorções elásticas locais. Uma molécula assim constituída é caracterizada por um tensor de segunda ordem $\lambda_{ij}^{(p)}$ (p , orientação do dipolo e equivalentes) chamado de tensor de dipolo elástico. Este tensor determina completamente a interação da molécula com um campo de pressão uniaxial e, portanto, o comportamento do defeito como um dipolo elástico. Ao aplicar um campo de pressão uniaxial em determinadas orientações cristalinas a molécula poderá atingir novos estados de equilíbrio devido a presença do campo externo.

O estudo da absorção de luz polarizada ao aplicar um campo externo (pressão uniaxial), ou dicroísmo induzido, provoca uma relação direta entre o tensor de dipolo elástico e o tensor de absorção ótica e devido à propriedade de tunelamento da molécula nas suas orientações equivalentes $[111]$, diferentes resultados serão obtidos ao aplicar pressão nas várias direções cristalinas. No capítulo II é discutido o modelo de di-

polo elástico para defeitos de CN^- com orientação de equilíbrio na direção $[111]$. A seguir, no capítulo III é discutida a verificação experimental do modelo de dipolos $[111]$ para concentrações da ordem de 10^{-2} mol CN^- e é também incluído um pequeno estudo da variação do espectro de absorção com a temperatura.

A primeira observação de emissão vibracional de um de feito molecular em cristais iônicos foi feita recentemente com moléculas de CN^- ⁽⁹⁾ na região do infra-vermelho médio em 4,8 μm . O interesse cresceu rapidamente com a possibilidade de cons trução de laser de estado sólido baseado puramente em transi ções vibracionais ⁽¹⁰⁾. Os mecanismos de excitação têm sido di retos ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ ou indiretos ⁽⁹⁾⁽¹³⁾ como neste trabalho, em am bos os casos tem sido possível o efeito laser ⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾. Apesar deste rápido avanço os mecanismos de relaxa ção e decaimento não radiativo têm sido constante preocupação em parte devido à qua lidade do crescimento dos cristais devido à possibilidade de in trodução de impurezas indesejáveis no crescimento (ex. OCN^-). Sabe-se que a fluorescência do CN^- é inibida completamente em concentrações acima de 6 mol % ⁽¹¹⁾ devido a alta possibilidade de formação de pares em sítios vizinhos na direção $[110]$. Portan- to haverá uma forte interação de dipolo elástico entre as molé- culas vizinhas permitindo com que o potencial rotacional mude drasticamente em relação ao defeito isolado. Por outro lado, a presença de outros defeitos tem sido questionada como provável fator para inibir a fluorescência, este aspecto tem permanecido em aberto ⁽¹¹⁾.

No crescimento de cristais de KCl:CN^- que não usam técnica de ultra-alta pureza (como no IFQSC-USP) normalmente está incorporado o defeito de OCN^- o que pode ser uma fonte provável para inibir a fluorescência do CN^- , como proposto na referência 11. Outro defeito introduzido deliberadamente é o centro F porém este centro é usado no método de excitação indireta do CN^- . Pois a transferência de energia eletrônico-vibracional (transferência E-V) tem se mostrado altamente eficiente. Neste trabalho estão incluídas duas questões básicas:

- a) Pequenas concentrações de OCN^- nos cristais de KCl:CN^- podem inibir a fluorescência do CN^- ?
- b) Qual é o comportamento da fluorescência do CN^- ao variar a concentração de centros F no cristal?

Estas duas questões, respondidas neste trabalho, são discutidas no Capítulo IV, destinado à espectroscopia de emissão por acoplamento com centros F.

As experiências foram realizadas a baixas temperaturas ou de He líquido ou N_2 líquido.

No capítulo III o sistema de pressão uniaxial acoplado ao criostato Janis 8D-T foi totalmente construído no laboratório e possibilita a aplicação de pressões de até 5.06×10^8 din.cm^{-2} .

Os cristais usados como amostras têm duas procedências: cristais do IFQSC-USP que têm incorporados pequenas concentrações de OCN^- e cristais de Salt-Lake City (Utah) cresci-

dos com técnica de ultra-alta pureza (sem OCN^-).

A produção de centro F foi feita com a técnica de coloração aditiva em um sistema totalmente montado no laboratório similar ao construído por Mollenauer ⁽¹⁵⁾. Este sistema de coloração permite o controle da concentração dos centros F.

Os cálculos das concentrações dos centros F foram feitos usando-se a fórmula de Smakula com o recurso dos espectrofotômetro Cary 17 e nas de CN^- e OCN^- foi usada a constante σ calculada por análise química ⁽²⁾ e com o recurso do espectrofotômetro Perkin-Elmer 180.

As janelas usadas nos criostados devem ser especiais pois devem ter alta transmitância na região ativa do CN^- , isto é, em torno de 4,8 μm . Dois tipos de janelas foram usadas:

- a) Iodeto de Césio; estas janelas devem ter cuidados especiais. São altamente higroscópicas e portanto devem permanecer em ambiente seco, mesmo assim é preciso re-polí-las regularmente para manter sua qualidade ótica. Por outro lado, transmitem numa faixa mais ampla do espectro do infravermelho do que outros cristais iônicos, que também podem ser usados para o intervalo do espectro acima citado. As janelas de iodeto de césio não estão em contato direto com o líquido criogênico.
- b) Janelas de Safira; não são higroscópicas e suportam facilmente baixas pressões e temperaturas. Es

tas janelas, pelo fato de estarem em contato direto com o líquido criogênico, foram coladas com uma cola especial epoxy REN apropriada para baixa temperatura e alto vácuo.

No capítulo a seguir são feitas algumas considerações teóricas do defeito de CN^- como dipolo elástico em cristais com simetria O_h .

CAPÍTULO II

MODELO DE DIPOLO ELÁSTICO NO SISTEMA KCl:CN^-

Neste capítulo é discutido o conceito de dipolo elástico para moléculas de CN^- em cristais com simetria O_h tipo KCl . Inicialmente são feitas algumas considerações qualitativas, que apesar de não oferecerem maiores detalhes do comportamento do dipolo elástico, permitem entender a grosso modo a interação do defeito com um campo de pressão aplicado em várias direções. Em seguida é discutida a relação direta entre o tensor $\tilde{\lambda}$ de dipolo elástico e o levantamento da degenerescência dos níveis de energia ao aplicar um campo externo. Finalmente, é estudado o dicroísmo induzido usando uma relação estatística para calcular a variação relativa da absorção no sistema KCl:CN^- em baixa temperatura.

2.1. DIPOLO ELÁSTICO. OBSERVAÇÕES QUALITATIVAS

O modelo de dipolo elástico está diretamente associado à interação do defeito (que possui simetria bem definida no cristal) com um campo externo, a saber, um campo de pressão uniaxial.

Uma técnica eficaz no estudo de dipolos elásticos é

a técnica elasto-ótica que consiste na observação do dicroísmo induzido pela pressão uniaxial permitindo o estudo da absorção de luz polarizada pelo defeito quando é aplicado um campo de pressão uniaxial em várias direções cristalográficas e experimentalmente (Cap. III) permite conhecer as orientações de mínimo de potencial da molécula dentro da matriz cristalina.

Uma molécula que possui várias orientações de equilí**u**rio na rede cristalina em geral efetuará movimento de tunelamento. Isto significa que ao aplicar um campo de pressão uniaxial em direções pré-estabelecidas, as moléculas que estão em situação energética desfavorável com a simetria do campo aplicado serão re-orientadas em direções equivalentes mais favoráveis e portanto será observada uma mudança anisotrópica na absorção de luz pelo defeito.

Como já foi estabelecido em trabalhos anteriores ⁽⁵⁾ que a molécula de CN^- (no KCl) orienta-se num mínimo de potencial nas oito direções equivalentes da direção $[111]$ o comportamento dicróico pode ser observado usando o modelo de dipolo elástico, mas qualitativamente o dicroísmo devido a estas moléculas pode ser entendido do seguinte modo:

Sejam quatro retas orientadas na direção $[111]$ fixando para cada uma o peso de $1/4$ (Fig. 1). De acordo com o modelo, as moléculas de CN^- estarão alinhadas nessas retas. Podem ser imaginadas, agora, experiências elasto-óticas em que é observado o dicroísmo induzido por um campo externo de pressão

Fig. 1 - Dicroísmo em dipolos $[111]$.

uniaxial sobre um cristal contendo CN^- (no nosso caso $\text{KCl}:\text{CN}^-$).

a) Num cubo de faces contendo planos (100), (010) e (001) (como na Fig.1) é aplicada pressão uniaxial na direção $[100]$. Ao incidir luz polarizada (paralela ou perpendicular à direção da pressão $S_{[100]}$) sobre o cristal nenhum dicroísmo será observado, pois as moléculas não são re-orientadas e portanto o peso de $1/4$ é mantido para cada uma das componentes.

b) Seja agora o caso em que pode ser aplicada pressão uniaxial na direção $[110]$. Com luz polarizada incidente perpen-

dicularmente ($\perp_{1\bar{1}0}$) à direção da pressão $S_{[110]}$ será observado um aumento do dicroísmo pelo fato das moléculas serem reorientadas no plano (110) o que implica num aumento do valor de $(1/2) \cos 35,4^\circ$ nas componentes desse plano. No caso de luz polarizada paralela ($\parallel_{1\bar{1}0}$) as componentes no plano (110) diminuem seu peso no mesmo valor acima.

c) Se a pressão uniaxial for aplicada na direção [111], haverá um aumento no dicroísmo para luz polarizada perpendicularmente ($\perp_{1\bar{1}0}$) com um aumento no peso das componentes de $(1/4) \cos 19,2^\circ$ e para luz paralela haverá um decréscimo do mesmo valor.

Das experiências acima discutidas pode-se dizer que o maior dicroísmo será observado ao aplicar pressão $S_{[110]}$ e o menor, ou melhor, nenhum dicroísmo ao aplicar pressão $S_{[100]}$. Contudo maiores informações não podem ser obtidas.

2.2. TEORIA DA INTERAÇÃO DO CN^- NO KCl COM A PRESSÃO UNIA- XIAL

A simetria de um cristal perfeito é completamente definida pelo seu grupo espacial. Este grupo é uma coleção de operações de simetria que deixam os arranjos atômicos da rede cristalina sempre idênticos. Um cristal de simetria cúbica, por exemplo o KCl, pertence ao grupo pontual O_h ($m\bar{3}m$).

A introdução de um defeito na rede cristalina des-

trói, no mínimo, a simetria translacional do cristal. Mas para efeitos de aplicação de pressão uniaxial, considerada homogênea, o elemento de simetria mais importante é o de rotação, pois neste caso é estudado o comportamento estatístico do defeito e não sua real colocação nos sítios da rede cristalina. Um defeito molecular, como o CN^- , presente num cristal de simetria O_h ($m\bar{3}m$) reduz a simetria local devido à própria simetria do defeito num sítio da rede. Isto significa que o CN^- atinge posições de equilíbrio ou de mínimo de potencial, modificando o potencial cristalino localmente. O número de posições de equilíbrio depende da simetria do defeito e como o CN^- possui simetria trigonal ou D_{3d} ($\bar{3}m$) no KCl, este poderá se orientar (via tunelamento) nas 8 direções equivalentes da direção $[111]$.

A presença do CN^- no KCl produz deformações elásticas locais. Um defeito que produz distorções locais recebe o nome de dipolo elástico. Este conceito, introduzido por Nowick e Heler ⁽¹⁶⁾ define a existência de um tensor de segunda ordem $\lambda_{ij}^{(p)}$ (p , orientação do dipolo e equivalentes) chamado de tensor de dipolo elástico e determina completamente a interação do defeito, CN^- no caso, com um campo de pressão uniaxial. O tensor λ pode ser caracterizado por um elipsoide de deformação que possui 3 eixos principais (ver Fig.2) onde λ_1 , λ_2 e λ_3 são chamados de valores principais. No caso do CN, $\lambda_1 > \lambda_2$ ⁽⁵⁾ e portanto o defeito terá forma "acharutada".

ELIPSOIDE DE DEFORMAÇÃO

Fig. 2 - Elipsoide de deformação do tensor num cristal com eixos X, Y e Z. λ_1 , λ_2 , λ_3 são os eixos principais.

Em geral não existe uma relação simples que relacione os eixos do cristal e os eixos principais do tensor λ , mas quando o defeito possui uma simetria bem definida o elipsoide de deformação deve refletir a simetria do defeito que ele representa. Portanto, a orientação dos eixos principais fica restrita ao longo dos eixos de simetria do defeito e em alguns casos diminui o número de valores principais independentes. Um defeito de simetria trigonal, como o que aqui estudamos, possui apenas dois eixos principais independentes $\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$.

Como o tensor λ é determinado pelo conjunto de operações de simetria do defeito, mais do que uma orientação dis-

tinta (embora equivalentes) do defeito dará origem ao mesmo tensor λ . Conseqüência imediata disto é que o elipsoide de deformação tem simetria de inversão, mesmo que o defeito trigonal, tipo CN^- , o tensor λ será o mesmo para o par, nas posições C-N ou N-C, mas não o será para as várias orientações do defeito se a pressão uniaxial for aplicada em diferentes orientações cristalográficas. O número de tensores λ será de quatro. Isto significa que cada tensor λ vai responder de modo diferente com o campo de pressão e portanto uns estarão energeticamente mais favorecidos em relação aos outros e como conseqüência os defeitos serão redistribuídos.

A energia de interação de um dipolo elástico (por unidade de volume e concentração) com o campo de pressão uniaxial é

$$U_p = - V_0 \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{(p)} S_{ij} \quad (2.1)$$

onde V_0 é o volume da célula primitiva da matriz e S_{ij} é o tensor de pressão. O tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ pode ser representado em termos dos valores principais se for feita uma transformação de coordenadas ⁽¹⁷⁾ de modo que o tensor λ ao longo do eixo de pressão uniaxial será dado por

$$\lambda^{(p)} = (\alpha_1^{(p)})^2 \lambda_1 + (\alpha_2^{(p)})^2 \lambda_2 + (\alpha_3^{(p)})^2 \lambda_3 \quad (2.2)$$

onde os α_i são os cossenos diretores dos ângulos entre o eixo de pressão e os eixos principais λ_i .

A seguir mostram-se os resultados para a obtenção do tensor λ ao aplicar pressão em várias direções cristalográficas e a observação do levantamento da degenerescência em defeitos trigonais, isto é, em dipolos $[111]$. É considerado $U_p > 0$ para compressão e $U_p < 0$ para expansão do dipolo.

Ao aplicar pressão na direção $[100]$ os valores de $\lambda^{(p)}$ obtidos são os mesmos para as quatro orientações do defeito (ver Tabela I). Portanto, os defeitos possuem as mesmas condições de simetria ao aplicar pressão e podem ser descritos pelo mesmo tensor $\lambda^{(p)}$. Energeticamente os defeitos continuam sem sofrer alteração, de modo que os níveis ainda permanecem degenerados (Ver Fig. 3).

Diferente do caso $[100]$, ao aplicar pressão na direção $[110]$ os dipolos fazem ângulos diferentes com o eixo de pressão, isto levará a valores de $\lambda^{(p)}$ diferentes, como mostrado na Tabela II.

Na Figura 4 é mostrado o levantamento da degenerescência dos níveis de energia. Portanto, os dipolos elásticos interagem, conforme sua orientação, de modo diferente com um campo de pressão uniaxial na direção $[110]$.

A interação dos dipolos com um campo de pressão na direção $[111]$ fornecerá novos resultados (ver Fig. 5) no que se refere ao levantamento da degenerescência dos níveis de e-

PRESSÃO $\langle 100 \rangle$

p	orientação do Defeito	Direção dos eixos principais			$\alpha_1^{(p)}$	$\alpha_2^{(p)}$	$\alpha_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/6}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$
2	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}2 \rangle$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/6}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$
3	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle \bar{1}12 \rangle$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/6}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$
4	$\langle 11\bar{1} \rangle$	$\langle 11\bar{1} \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/6}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$

TABELA I

Cossenos diretores e valores de $\lambda^{(p)}$ para pressão uniaxial na direção $\langle 100 \rangle$ e dipolos $\langle 111 \rangle$.

FIGURA 3

Esquema de níveis de energia em dipolos $\langle 111 \rangle$ sem campo e com campo aplicado 54,7° é o ângulo entre o semi-seixo maior do elipsóide e a pressão uniaxial.

PRESSÃO $\langle 110 \rangle$

p	Orientação do defeito	Direção dos eixos principais			$\alpha_1^{(p)}$	$\alpha_2^{(p)}$	$\alpha_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\sqrt{2/3}$	0	$\sqrt{1/3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)$
2	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}2 \rangle$	0	1	0	λ_2
3	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle \bar{1}12 \rangle$	0	1	0	λ_2
4	$\langle 11\bar{1} \rangle$	$\langle 11\bar{1} \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	$\sqrt{2/3}$	0	$\sqrt{1/3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)$

TABELA II

Cossenos diretores e valores de $\lambda^{(p)}$
para pressão uniaxial na direção $\langle 110 \rangle$
e dipolos $\langle 111 \rangle$

FIGURA 4

Esquema do levantamento da degenerescência dos níveis de energia em dipolos $[111]$ por aplicação de pressão uniaxial na direção $[110]$

nergia. A diferença de energia ΔU será maior do que no caso de pressão uniaxial na direção $[110]$.

Os valores de λ , para pressão uniaxial na direção $[111]$, são mostrados na Tabela III e pode ser observado que apenas um dos defeitos dependerá exclusivamente do valor λ_1 . Este dipolo é comprimido e portanto ficará numa configuração energética mais elevada.

2.3. DICROISMO INDUZIDO DEVIDO A PRESSÃO UNIAXIAL

Numa distribuição estatística dos dipolos elásticos na matriz cristalina, a absorção ótica deverá ser espacialmente isotrópica. Porém quando uma razoável fração for alinhada devido a presença de um campo uniaxial, em geral será esperado um comportamento anisotrópico dos defeitos que provocarão uma mudança de absorção ótica. Este comportamento é chamado de efeito elasto-ótico, o qual dependerá basicamente do ângulo relativo entre a polarização do campo elétrico da luz e as direções permitidas do dipolo.

A sensibilidade da absorção ótica a mudanças na orientação dos dipolos depende da anisotropia da força do oscilador. Define-se f_1 e f_2 como a força de oscilador da transição do dipolo elástico (semi-eixo maior e menor, respectivamente, do elipsoide de deformação) responsáveis pela absorção ótica com polarizações paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao eixo

PRESSÃO $\langle 111 \rangle$

p	Orientação do defeito	Direção dos eixos principais			$\alpha_1^{(p)}$	$\alpha_2^{(p)}$	$\alpha_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	1	0	0	λ_1
2	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	1/3	$\sqrt{2}/3$	$\sqrt{2}/3$	$\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$
3	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	1/3	$\sqrt{2}/3$	$\sqrt{2}/3$	$\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$
4	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	1/3	0	$2\sqrt{2}/3$	$\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$

TABELA III

Cossenos diretores e valores de $\lambda^{(p)}$ para pressão uniaxial na direção $\langle 111 \rangle$ e dipolos $\langle 111 \rangle$

FIGURA 5

Esquema do levantamento da degenerescência dos níveis de energia em dipolos $\langle 111 \rangle$ por aplicação de pressão uniaxial na direção $\langle 111 \rangle$

de pressão uniaxial respectivamente.

No caso de uma distribuição estatística dos defeitos a previsão teórica para o cálculo da mudança de absorção ótica (18) é dada por

$$K(S) = \frac{\sum_{i=a}^b n_i e^{-U_i/kT} (f_1 \cos^2 \theta_i + f_2 \sin^2 \theta_i)}{\sum_{i=a}^b n_i e^{-U_i/kT}} \quad (2.3)$$

onde a soma é sobre os estados de equilíbrio equivalentes e n_i é o número de posições equivalentes, U_i é a energia de cada estado de equilíbrio e θ_i é o ângulo relativo entre o estado da polarização e a direção do dipolo i .

Pode-se obter uma forma para a mudança relativa de absorção ótica definindo uma nova função

$$\Delta K_{\parallel, \perp} = K_{\parallel, \perp}(S) - K(0) \quad (2.4)$$

de modo que a mudança relativa é definida como $\Delta K_{\parallel, \perp} / K(0)$ onde os índices de ΔK correspondem às polarizações paralelas e perpendicular ao eixo de pressão uniaxial.

A contribuição para a absorção ótica pode, então, ser calculada usando as equações (2-3) e (2-4).

Para pressão uniaxial aplicada na direção $[100]$ o

cálculo pode ser feito com o auxílio da Fig. 6 e considerando que o ângulo que o dipolo faz com as polarizações $\parallel_{010}$ e $\perp_{010}$ é o mesmo

$$K_{\perp,\parallel}(S) = \frac{8 e^{-\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)V_0\chi} \left(\frac{1}{3} f_1 + \frac{2}{3} f_2 \right)}{8 e^{-\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)V_0\chi}} =$$

$$= \frac{1}{3} \left(f_1 + \frac{2}{3} f_2 \right)$$

onde $\chi = S/kT$, como

$$K(0) = \frac{1}{3} (f_1 + 2 f_2)$$

portanto

$$\Delta K_{\perp,\parallel} = K_{\perp,\parallel}(S) - K(0) = 0 \quad (2.5)$$

de modo que não haverá nenhuma contribuição para a absorção óptica ao aplicar pressão na direção $[100]$ o que é de se esperar pois nesta direção não ocorre re-orientação das moléculas.

Para pressão uniaxial aplicada na direção $[110]$ o cálculo é análogo ao acima feito com a diferença que agora o ângulo que o dipolo elástico faz com a polarização $\parallel$ é di-

FIGURA 6

Esquema para calcular a contribuição na absorção ótica paralela e perpendicular à pressão, aplicada na direção $\langle 100 \rangle$.

ferente da polarização 1 (ver Fig. 7A).

Para polarização 1 a equação (2.3) fica

$$K_1(S) = \frac{e^{-(1/3)(2\lambda_1 + \lambda_2)V_0\chi} f_2 + e^{-\lambda_2 V_0\chi} \left(\frac{2}{3} f_1 + \frac{1}{3} f_2 \right)}{e^{-(1/3)(2\lambda_1 + \lambda_2)V_0\chi} + e^{-\lambda_2 V_0\chi}}$$

$$= \frac{\frac{2}{3} f_1 + f_2 \left(\frac{1}{3} + e^{-(2/3)(\lambda_1 - \lambda_2)V_0\chi} \right)}{1 + e^{-2/3(\lambda_1 - \lambda_2)V_0\chi}}$$

$$= \frac{\frac{2}{3} f_1 + f_2 \left(\frac{1}{3} + e^{-\delta S} \right)}{1 + e^{-\delta S}},$$

$$\delta = \frac{2}{3} (\lambda_1 - \lambda_2) V_0/kT$$

pela equação (2.4)

$$\Delta K_1 = K_1(S) - K(0) = \frac{1}{3} \frac{(f_1 + f_2)(1 - e^{-\delta S})}{1 + e^{-\delta S}}$$

portanto

FIGURA 7

Esquema para calcular a contribuição na absorção ótica. Pressão aplicada na direção $[110]$.

(A) Luz polarizada $\perp_{1\bar{1}0}$

(B) Luz polarizada $\parallel_{1\bar{1}0}$

$$\frac{\Delta K_{\perp}(S)}{K(0)} = \frac{(f_1 - f_2)}{(f_1 + 2f_2)} \frac{1 - e^{-\delta S}}{1 + e^{-\delta S}} \tag{2.6}$$

Se a polarização da luz incidente for paralela à pressão uniaxial aplicada na direção [110], a mudança de absorção ótica pode novamente ser calculada usando a equação (2.3)(Na Fig. 7B é feito o esquema dos níveis de energia)

$$K_{\parallel}(S) = \frac{e^{-(1/3)(2\lambda_1 + \lambda_2)V_0X} \left(\frac{2}{3} f_1 + \frac{1}{3} f_2 \right) + e^{-\lambda_2 V_0 X} f_1}{e^{-(1/3)(2\lambda_1 + \lambda_2)V_0X} + e^{-\lambda_2 V_0 X}}$$
$$= \frac{\frac{2}{3} f_1 e^{-\delta S} + f_2 \left(1 + \frac{1}{3} e^{-\delta S} \right)}{1 - e^{-\delta S}}$$

usando a equação (2.4)

$$\Delta K_{\parallel}(S) = - \frac{1}{3} \frac{(f_1 - f_2)(1 - e^{-\delta S})}{1 + e^{-\delta S}}$$

então

$$\frac{\Delta K_{\parallel}(0)}{K(0)} = - \frac{f_1 - f_2}{f_1 + 2f_2} \frac{1 - e^{-\delta S}}{1 + e^{-\delta S}} \tag{2.7}$$

Para pressão uniaxial aplicada na direção [111] a polarização $\perp$ faz dois ângulos diferentes para o mesmo estado b , como mostrado na Fig. 8A. Portanto na equação (2.3) aparecerá mais um termo com a mesma energia U_b . Assim reescrevendo a equação (2.3) temos

$$K(S) = \frac{2e^{-\lambda_1 V_0 X} f_1 + 4e^{-\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8\lambda_2)V_0 X} \left(\frac{2}{9} f_1 + \frac{7}{9} f_2 \right) + e^{-\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8\lambda_2)V_0 X} \left(\frac{8}{9} f_1 + \frac{1}{9} f_2 \right)}{2e^{-\lambda_1 V_0 X} + 6e^{-(1/9)(\lambda_1 + 8\lambda_2)V_0 X}}$$

$$= \frac{\frac{4}{3} f_1 + f_2 \left(\frac{5}{3} + e^{-\frac{4}{3}\delta S} \right)}{3 + e^{-\frac{4}{3}\delta S}}$$

e a mudança de absorção relativa será

$$\frac{\Delta K_{\perp}(S)}{K(0)} = \frac{1}{3} \frac{f_1 - f_2}{f_1 - 2f_2} \frac{1 - e^{-\frac{4}{3}\delta S}}{1 + \frac{1}{3} e^{-\frac{4}{3}\delta S}} \quad (2.8)$$

FIGURA 8

Esquema para calcular a contribuição na absorção ótica. Pressão aplicada na direção $\langle 111 \rangle$.

(A) Luz polarizada $\perp_{1\bar{1}0}$

(B) Luz polarizada $\parallel_{1\bar{1}0}$

Analogamente para luz polarizada e pressão na direção [111] , e orientando-se pela Fig. 8B, a mudança relativa de absorção ótica pode ser escrita como

$$\frac{\Delta K_{\parallel}(S)}{K(0)} = \frac{2}{3} \frac{f_1 - f_2}{f_1 + 2f_2} \frac{1 - e^{-\frac{4}{3}\delta S}}{1 + e^{-\frac{4}{3}\delta S}}$$

(2.9)

As equações (2.5) até (2.9) estão agrupadas na Tabela IV e o gráfico delas é mostrado na Fig. 9 onde foi usado o valor $\delta = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{din}$ para o CN^- e $f_{\parallel} > f_{\perp}$

	PRESSÃO <100>	PRESSÃO <110>	PRESSÃO <111>
$\frac{\Delta K_{\perp}}{K(0)}$	0	$\frac{f_1 - f_2}{f_1 + 2f_2} \cdot \frac{1 - e^{-\delta S}}{1 + e^{-\delta S}}$	$\frac{1}{3} \frac{f_1 - f_2}{f_1 + 2f_2} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{4}{3}\delta S}}{1 + \frac{1}{3}e^{-\frac{4}{3}\delta S}}$
$\frac{\Delta K_{\parallel}}{K(0)}$	0	$-\frac{f_1 - f_2}{f_1 + 2f_2} \cdot \frac{1 - e^{-\delta S}}{1 + e^{-\delta S}}$	$-\frac{2}{3} \frac{f_1 - f_2}{f_1 - 2f_2} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{4}{3}\delta S}}{1 + \frac{1}{3}e^{-\frac{4}{3}\delta S}}$

TABELA IV

Equações que regem o dicroísmo induzido por pressão uniaxial em dipolos <111> . $\delta = \frac{2}{3}(\lambda_1 - \lambda_2)V_0/kT$.
No caso do KCl:CN $\lambda_1 - \lambda_2 = 0,15^{(2)}$ e $T = 5K$ temos que $\delta = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{din}$.

Fig.9 - Previsão teórica (modelo de dipolo elástico) do dicroísmo induzido devido à pressão uniaxial sobre o sistema $\text{KCl:CN}^- \cdot \text{THeL}$

O modelo de dipolo elástico na direção $[111]$ esquematizado na Fig. 9 mostra que nenhum dicroísmo deve ser observado ao aplicar pressão uniaxial na direção $[100]$, pois as moléculas se encontram perfeitamente simétricas em relação a essa direção de modo que as moléculas não são reorientadas. Isto significa que, embora as moléculas possam tunelar para outra posição equivalente (ex. $[111] \rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) não é efetuada nenhuma transição de energia e portanto o estado continua degenerado, e a incidência de luz polarizada ($\parallel$ ou $\perp$) no cristal será absorvida de modo simétrico pelas moléculas sem produzir nenhuma mudança de absorção.

O dicroísmo induzido por pressão uniaxial na direção $[110]$ é muito acentuado e a região de saturação é atingida acima de $S = 2 \cdot 10^8$ din/cm², onde, estatisticamente, todos os dipolos estão alinhados. A variação relativa de absorção é simétrica, pois a luz polarizada incidente $\parallel$ ou $\perp$ faz os mesmos ângulos com os dipolos.

A pressão uniaxial na direção $[111]$ também produz dicroísmo induzido, porém não é simétrico em relação às polarizações $\parallel$ e $\perp$. A região de saturação é atingida em pressões menores se comparadas com a pressão uniaxial $S_{[110]}$. A absorção de luz polarizada pelas moléculas neste caso será mais fraca devido aos ângulos entre o estado de polarização ($\perp < \parallel$) e a orientação da molécula.

As experiências realizadas no laboratório em tempe-

raturas de He líquido (a seguir no Cap. III) mostraram, coerentemente com os resultados do cálculo, que o maior dicroísmo é observado para pressão na direção [110] e nenhum dicroísmo na direção [100] . E na direção [111] observa-se um dicroísmo menos acentuado, confirmando portanto, o modelo de dipolos [111] para a molécula de CN^- a razão de 1 mol % no KCl.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO COM CAMPO EXTERNO

A técnica experimental elasto-ótica é uma técnica eficiente no estudo de propriedades re-orientacionais de defeitos moleculares em cristais que possuem características de dipolo elástico. O cristal ou matriz (um halogeneto alcalino por exemplo) normalmente é transparente opticamente e com a presença de defeitos surgem novas bandas de absorção de luz que são características do defeito na matriz.

Cristais cúbicos, como os halogenetos alcalinos, podem ser cortados em planos previamente escolhidos para poder aplicar pressão uniaxial em direções específicas e assim poder observar com métodos óticos qualquer variação re-orientacional dos defeitos em estudo.

3.1. AMOSTRAS

Os cristais foram crescidos em atmosfera de argônio pelo método de Kyropoulos - Czochralski. Os sais usados para o crescimento foram do tipo P.A. da Merk. No crescimento, os cristais foram impurificados em proporção de 1 mol % de KCN para cada mol de KCl. Entre as amostras usadas, algumas foram do De

partamento de Física da Universidade de Utah. Estas amostras foram crescidas com prévia utilização de técnica de ultra-alta pureza. O outro grupo de amostras usadas foi crescido no IFQSC /USP. Estas amostras continham pequenas concentrações de OCN^- , introduzidas no crescimento involuntariamente.

O corte dos cristais foi feito numa serra de baixa rotação da BUEHLER cuja serra, com revestimento de diamante, possui espessura de 0,3 mm. No suporte da amostra da serra foi acoplado um cubo exibindo os principais planos de corte (100), (110) e (111). Nesta peça, construída no Departamento, são colados os cristais permitindo o corte dos cristais de acordo com o plano escolhido (conforme Fig. 10). Foi usada cera de abelha como material colante entre o suporte e o cristal, pois permite que o cristal seja retirado com certa facilidade sem danificá-lo. O querosene serviu como líquido lubrificador durante o corte. Após o corte as amostras exibiram um erro no paralelismo das faces abaixo de 2° quando medidas com um relógio comparador de 10 μm de resolução.

As amostras resultantes do trabalho de corte já ficam lapidadas de modo que resta, agora, uma maior correção do paralelismo das faces e o polimento com qualidade ótica.

O grau de paralelismo das faces é um dado importante no momento da aplicação de pressão uniaxial sobre o cristal. Quanto melhor é o paralelismo das faces, as chances de quebrar o cristal prematuramente são diminuídas. Durante o polimento,

o paralelismo das faces foi constantemente testado. As amostras formam paralelepípedos e a precisão de paralelismo entre as faces chegou a ser de 0,01 mm e como o tamanho, por lado, das amostras oscilou entre 3 mm e 5 mm, a diferença de ângulo entre duas faces opostas é menor que $0,2^{\circ}$.

O polimento foi feito sobre panos finos de algodão ou flanela usando principalmente dois tipos de abrasivos. Primeiro carborundum 2000 e finalmente óxido de cério. Em alguns casos chegou a ser usado o abrasivo de alumina $0,3\ \mu\text{m}$ mais fino que o de óxido de cério ($0,5\ \mu\text{m}$). Etanol P.A. foi usado como lubrificador. As amostras ($\text{KCl}:\text{CN}^-$) são higroscópicas e portanto devem ser protegidas da umidade.

A técnica de polimento também foi aplicada às janelas externas do criostato que são de Iodeto de Césio (CsI), cristal que é altamente higroscópico e apesar dos cuidados tomados (principalmente mantê-las em baixa umidade) é preciso polí-las regularmente pois com o tempo elas vão perdendo sua qualidade ótica.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No estudo das propriedades óticas e elasto-óticas do CN^- foram usadas duas técnicas. A técnica de absorção ótica infra-vermelho e a técnica de dicroísmo induzido por pressão uniaxial.

FIG. 10

Cubo com planos (100), (110) e (111)
usado como suporte para o corte de cristais

FIG. 11

CRIOSTATO JANIS
MODELO 8DT
PRESSÃO UNIAXIAL

3.2.1. ABSORÇÃO ÓTICA NO INFRA-VERMELHO

As medidas de absorção ótica no infra-vermelho médio foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 que opera na região de 4000 cm^{-1} até 300 cm^{-1} com feixe duplo. O CN^- tem absorção de banda larga próximo dos 2000 cm^{-1} . A resolução usada entre 2000 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} foi de até $0,5\text{ cm}^{-1}$.

As medidas em baixa temperatura foram feitas usando o criostato Janis 8DT "Supervaritemp" (Fig. 11) ao qual foi reacondicionado um novo sistema de pressão uniaxial (descrito na seção seguinte) construído no IFQSC/USP. O sistema de vácuo (Fig.12) acoplado ao criostato atinge pressões da ordem de 10^{-7} Torr sem líquidos criogênicos no criostato, o que é suficiente para realizar experiências em temperaturas de He líquido.

FIG. 12
Sistema de vácuo

Com o criostato Janis 8DT é possível controlar a temperatura, pois tem resistências de aquecimento do Hélio líquido que vai para a amostra através de um capilar. O controlador de temperatura usado é da Cryogenic Research, modelo TC-103, monitorado por um sensor de Germânio instalado no suporte de aquecimento da amostra permitindo o controle da temperatura através da resistência do suporte da amostra. A temperatura também foi medida usando um termo-par de Cromo-Ouro, Ferro (Cr-Au,Fe).

O resfriamento do criostato requer alguns cuidados. Já com o sistema de vácuo funcionando é colocado o suporte da amostra no criostato alinhando-a com o feixe ótico (a câmara de amostra fica à pressão normal quando não é usado He superfluido). O resfriamento do criostato deve ser gradual afim de evitar quedas bruscas da temperatura e evitar rupturas indesejáveis nas janelas ou na cola usada para aderir às janelas internas do criostato que foi tipo resina-epoxy REN para alto vácuo.

Antes de iniciar o resfriamento a câmara de amostra e o reservatório de He líquido devem ser purgados usando He gasoso. Esta operação deve ser repetida duas ou três vezes afim de evitar que qualquer material solidificado à baixas temperaturas obstrua a passagem do He líquido pelo capilar, contaminando a válvula que controla a passagem do He líquido.

O resfriamento é iniciado com N_2 líquido no seu respectivo reservatório e é seguida da transferência do vapor de

He provindo do suprimento de He líquido. Pelo menos até a temperatura de N₂ líquido, a torneira da válvula que controla a abertura do capilar deve ser aberta e fechada regularmente para evitar qualquer problema de obstrução. Após isto é iniciada a transferência do He líquido. Todo este processo pode durar até três horas. O He evaporado é reconduzido à linha de recuperação de He.

As janelas usadas no criostato Janis 8DT devem ser altamente transmissivas do infra-vermelho médio. As janelas internas foram de safira de espessura 1 mm e diâmetro de 3/4". As janelas externas sobre "O-ring" para selar o criostato, foram de Iodeto de Césio de espessura 3 mm e diâmetro 35 mm (ver seção 3.1.).

Se a câmara de amostra for evacuada controladamente, pode ser atingida a fase de He super fluido e desta maneira atingir temperaturas de até 2,19 K.

3.2.2. DICROISMO INDUZIDO PELA PRESSÃO UNIAXIAL

As amostras foram preparadas conforme a seção 3.1, com espessuras entre 3-5 mm necessárias para suportar alta pressão.

As medidas de absorção vibracional do fundamental do CN⁻, à temperatura de 4,2 K (He líquido), foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 e os efeitos re-orientacio-

nais do CN^- foram obtidos com um polarizador de grade de ouro com substrato de brometo de prata (AgBr) recomendados para o uso no intervalo de $5000 - 285 \text{ cm}^{-1}$.

O sistema de pressão uniaxial do criostato Janis 8DT foi recondicionado para a aplicação de alta pressão. Um novo fole foi construído totalmente no IFQSC. Na Fig. 13 é mostrado o sistema de pressão uniaxial isolado do criostato. O manômetro foi calibrado usando-se um transdutor de quartzo com o sinal amplificado por um amplificador de duplo modo da Kistler, modelo 504D3.

FIG. 13
Sistema de pressão uniaxial.
calibração

Em operação, o fole é expandido usando N_2 gasoso. A passagem de gás é controlada por uma válvula e a pressão é lida num manômetro. O fole ao ser expandido empurra o eixo de pressão comprimindo diretamente o cristal. Na Fig. 14 é mostrada a curva de calibração da força sobre o cristal medido com o transdutor de quartzo.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas experimentais acima discutidas foram utilizadas para efetuar medidas tanto nos cristais crescidos no IFQSC/USP como no Departamento de Física da Universidade de Utah. Em ambos os casos, os resultados foram semelhantes, de modo que no decorrer desta seção não será feita nenhuma distinção entre os dois tipos de amostra. Isto vem reforçar os trabalhos efetuados por Luty ⁽⁵⁾, que propôs conclusivamente o modelo de dipolos $[111]$, usando amostras $KCl:CN^-$ de grau ultra-alta pureza e por outro lado, vem em contraposição aos trabalhos anteriores ⁽²⁾ em que as amostras utilizadas além de possuir pequenas concentrações de OCN^- (como as do IFQSC/USP) apresentavam como modelo orientacional para o CN^- (no KCl) o modelo de dipolos $[100]$. Portanto, os resultados do presente trabalho na parte de espectroscopia de absorção possuem dois aspectos positivos:

- a) Não há evidência de que o OCN^- , presente nas amos-

FIG.14

Calibração do Manômetro
(sistema de pressão uniaxial)

tras, modifique os resultados de absorção e dicroísmo induzido, apoiando portanto, o modelo de dipolos [111].

- b) O fato de ter usado concentrações mais elavadas (porém ainda em sistema diluído no KCl) não modifica em nada os resultados do dicroísmo induzido para dipolos [111].

A seguir são mostrados os resultados das duas técnicas experimentais usadas.

3.3.1. ABSORÇÃO ÓTICA DE CN^- EM VÁRIAS TEMPERATURAS

As medidas, realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer 180, foram feitas usando amostras com espessuras em torno de 1 mm. Para espessuras maiores a densidade ótica foi muito elevada atingindo valores acima do fundo de escala do espectrofotômetro.

Os resultados da absorção vibracional do primeiro harmônico (fundamental) do CN^- em várias temperaturas é mostrada na Fig.15. Às temperaturas de 2,5 K e 5 K não é observada muita diferença (a não ser o estreitamento do fundamental) nos espectros. É observado, em direção à mais alta energia, um satélite em torno de 2100 cm^{-1} . Este satélite está associado a uma combinação vibracional-libracional da molécula na matriz cristalina. O pico principal de absorção não exhibe seus esta-

Fig.15 - Absorção vibracional de KCl + 1 % KCN em várias temperaturas (ver Apêndice I).

dos rotacionais ou estrutura dupla de tunelamento devido ao efeito de interação entre os dipolos de CN^- ⁽⁵⁾. Portanto, as concentrações usadas aqui são as responsáveis pela não observação do tunelamento.

A temperatura de 10 K o satélite desaparece e conforme a temperatura vai aumentando, isto é, aumentando o kT aproximando-o do topo da barreira de potencial da molécula, que é de aproximadamente $24 \text{ cm}^{-1(2)}$ (1 cm^{-1} corresponde a $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$) começam a desenvolver-se novos picos apresentando o início de uma estrutura rotacional-vibracional.

Em temperaturas mais altas (acima de 62 K) a estrutura rotacional-vibracional fica bem definida.

Em suma, a transição do estado fundamental segue, com a temperatura, o seguinte comportamento: em temperatura baixa, isto é $kT \ll V_0$ (V_0 barreira de potencial), a molécula desenvolve estados libracionais duplamente degenerados com uma forte transição em $\Delta n = 0$, ou seja, não envolve mudança no número quântico libracional. Este efeito é que produz a estrutura de tunelamento na absorção e que não pode ser observado nos resultados experimentais devido às concentrações utilizadas.

Em temperaturas intermediárias de energias próximas de V_0 ($kT \sim V_0$) os estados libracionais misturam-se aos estados vibracionais sendo, no espectro de absorção aproximadamente de igual intensidade.

Se a temperatura do sistema KCl:CN^- for elevada

tal que $kT \gg V_0$, a molécula encontra-se quase livre e o espectro de absorção apresentará uma estrutura puramente rotacional vibracional. Estes resultados já foram discutidos com maior detalhe em trabalhos anteriores ⁽²⁾.

3.3.2. DICROISMO INDUZIDO POR PRESSÃO UNIAXIAL

As amostras foram preparadas conforme explicado na seção 3.1. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de Hélio líquido. Em temperatura de Nitrogênio líquido, experimentalmente, não foi observado nenhum efeito. Primeiro, porque os cristais não suportam a pressão aplicada, segundo que pelo modelo de dipolo elástico descrito no Capítulo II $\left[\frac{\Delta K}{K(0)} \propto (1 - e^{-S/T})(1 + e^{-S/T})^{-1} \right]$ o efeito dicróico é bem menor à temperatura de Nitrogênio líquido.

Nas Figuras 16-19 são mostradas as medidas de absorção vibracional do fundamental para o CN^- com concentração de 1 mol % no KCl à temperatura de Hélio líquido sob aplicação de pressão uniaxial nas direções $[110]$ e $[111]$. Para evitar o ruído na resolução utilizada, de $0,65 \text{ cm}^{-1}$, ao efetuar as medidas, foi feito uma varredura lenta com constante de tempo alta no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180.

As experiências de pressão uniaxial na direção $[100]$ não mostraram, como esperado, nenhuma mudança espectral na absorção do fundamental do CN^- , ou seja, que o dicroísmo é nulo

KCl + 10^{-2} CN $^{-}$

THeL

$S_{\langle 110 \rangle}$

Luz polarizada $\perp$ a $S_{\langle 110 \rangle}$

Fig. 16 - Efeito da pressão na direção $[110]$ sobre a absorção do estado fundamental do CN $^{-}$ no KCl, medida com luz polarizada $\perp$.

e não há nenhum efeito re-orientacional das moléculas.

Nas Figuras 16 e 17 é mostrada a absorção fundamental do CN $^{-}$ à temperatura de Hélio líquido quando é aplicada pressão uniaxial na direção $[110]$ com luz polarizada inci-

KCl + 10^{-2} CN $^{-}$

THeL

$S_{\langle 110 \rangle}$

Luz polarizada // a $S_{\langle 110 \rangle}$

Fig. 17 - Efeito da pressão na direção $[110]$ sobre a absorção do estado fundamental do CN $^{-}$ no KCl, medida com luz polarizada $\parallel$.

dente $\perp$ (Fig. 16) e $\parallel$ (Fig. 17). O dicroísmo observado é marcante. Para polarização $\perp_{[1\bar{1}0]}$ a intensidade da absorção aumenta rapidamente e inclusive chega ao nível de fundo de escala do aparelho (Perkin Elmer 180) não sendo possível observar a

altura do pico. Por outro lado, ao incidir luz polarizada // é observado um rápido decréscimo da absorção do fundamental do CN^- .

A realização das experiências de dicroísmo induzido pela pressão uniaxial foi bastante dificultada no início, pelo fato de que a absorção saturava o fundo de escala do espectrofotômetro por causa da concentração utilizada. Este problema foi resolvido colocando um filtro no feixe de referência do Perkin-Elmer 180 com o objetivo de atenuar o pico de absorção. Um cristal de $\text{KCl} + 10^{-2} \text{CN}^-$ foi utilizado como filtro e a espessura foi escolhida de modo que o pico de absorção não atingisse o fundo da escala, porém sem prejudicar a resolução da medida.

Nas Figuras 18 e 19 mostram-se os resultados do dicroísmo induzido pela pressão uniaxial na direção $[111]$. O dicroísmo foi menos acentuado do que no caso de pressão na direção $[110]$. Para luz polarizada $\perp_{[110]}$ observa-se um aumento no dicroísmo e inversamente para luz polarizada $//_{[110]}$.

O comportamento dicróico com a luz polarizada, é evidente, se considerarmos que ao aplicar pressão uniaxial no cristal as moléculas serão reorientadas perpendicularmente ao campo aplicado, de modo que a absorção de luz polarizada perpendicular ao campo será sempre maior.

Concluindo, das Figuras 16 a 19, observa-se claramente que a aplicação de pressão uniaxial nas diferentes dire-

KCl + 10^{-2} CN $^{-}$

THeL

$S_{\langle 111 \rangle}$

LUZ polarizada $\perp_{iio}$ a $S_{\langle 111 \rangle}$

Fig. 18 - Efeito da pressão na direção $[111]$ sobre a absorção do estado fundamental do CN $^{-}$ no KCl, medida com luz polarizada $\perp$.

KCl + 10^{-2} CN $^{-}$

THeL

$S_{\langle 111 \rangle}$

Luz polarizada $\parallel_{110}$ a $S_{\langle 111 \rangle}$

Fig. 19 - Efeito da pressão na direção $[111]$ sobre a absorção do estado fundamental do CN $^{-}$ no KCl, medida com luz polarizada $\parallel$.

ções do sistema KCl:CN^- provocam um comportamento altamente anisotrópico ao analisar o espectro de absorção para várias direções.

Obtidos estes resultados, no capítulo seguinte serão discutidas as propriedades de emissão radiativa no sistema KCl:CN^- e a possível influência de outras impurezas (OCN^-) na emissão da molécula de CN^- .

CAPÍTULO IV

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE CN^- POR ACOPLAMENTO COM CENTRO F

Os resultados dos capítulos anteriores permitem concluir dois aspectos relevantes já mencionados. O primeiro aspecto está relacionado com o fato de que uma maior concentração de CN^- (1 mol %) não modifica os resultados do dicroísmo induzido para o modelo de dipolo elástico [111]. Este fato está diretamente relacionado com a concentração utilizada para observar a fluorescência vibracional do CN^- .

O segundo aspecto refere-se à presença de impurezas de OCN^- , nas amostras e que também não modificam o quadro dos resultados para dipolo elástico [111]. Este é um dos aspectos fundamentais deste capítulo devido à hipótese lançada em trabalhos anteriores ⁽¹¹⁾ de que o OCN^- pode inibir a fluorescência do CN^- por mecanismos de transporte de energia, pois o OCN^- possui muitos modos de vibração e portanto este pode facilmente decair, não radiativamente para outros modos intramoleculares de vibração.

No presente trabalho foi observado que pequenas concentrações de OCN^- , introduzidas involuntariamente no crescimento do sistema $\text{KCl}:\text{CN}^-$ não inibem a fluorescência vibracio-

nal do CN^- .

A fluorescência vibracional foi observada através de excitação ótica do centro F (método indireto de excitação) que por sua vez induz novos modos de vibração de estiramento na molécula de CN^- . No apêndice I é discutido o sistema experimental (montado no laboratório) para o método de excitação direto que usa uma fonte de radiação de corpo negro para excitar o segundo harmônico do CN^- (ou $2,4 \mu\text{m}$). À continuação será descrito neste capítulo o método indireto de excitação.

Os cristais foram coloridos pelo método de coloração aditiva em atmosfera controlada de potássio, com posterior tratamento térmico para evitar o surgimento de outros centros como F' e aglomerados.

Outro aspecto novo apresentado neste capítulo é o comportamento da fluorescência do CN^- ao mudar a concentração de centros F. Este fato é importante para encontrar especificamente a região de máxima eficiência na transferência de energia ao CN^- e sobre quais seriam os mecanismos que podem inibir a fluorescência vibracional.

A seguir é feita uma breve revisão sobre os aspectos básicos dos defeitos pontuais centro F, CN^- e a formação do par $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$.

4.1. O CENTRO F E O CN^- NOS HALOGENETOS ALCALINOS

O centro F é o centro de cor (do alemão "Farbe") mais simples encontrado nos halogenetos alcalinos e consiste de um elétron capturado numa vacância negativa. A presença do centro F no cristal provoca o aparecimento de níveis de energia na banda proibida do cristal dando lugar a novas propriedades óticas.

O centro F pode formar agregados ⁽¹⁹⁾ ou pode associar-se a uma ampla variedade de outros defeitos formando novos centros de cor (F_A , F_B , F_2^+ , etc.). Estes centros têm características parecidas às do centro F ⁽²⁰⁾. Recentemente foram introduzidas novas propriedades óticas nos halogenetos alcalinos com a descoberta do centro $F_H(\text{CN}^-)$ ⁽⁹⁾ que será discutido mais adiante.

A introdução do centro F num halogeneto alcalino deixa este colorido (daí o nome centro de cor). No KCl, por exemplo, o centro F produz uma cor púrpura devido à absorção em torno de 540 nm (banda F). Uma medida típica de absorção de centro F é mostrada na Fig. 20. Esta medida foi realizada num espectrofotômetro convencional Cary 17, disponível no laboratório.

A excitação ótica da banda F com um laser de Ar^+ , por exemplo, produz a emissão de um fóton, mas devido ao forte acoplamento elétron-fônon o centro F só emite no infra-vermelho próximo em torno de 1,1 μm (Deslocamento Stokes). Uma medida típica do espectro de emissão do centro F (Fig. 20) foi obtido no

Fig.20 - Espectro de absorção e emissão do centro F no KCl obtidos no espectrofotômetro Cary 17 e no sistema de emissão da seção 4.2.4. respectivamente à temperatura de 80K

sistema de emissão mostrado na seção 4.2.4. usando rede de difração com "blaze" em $2,1\ \mu\text{m}$ e intervalo de sintonia de $0,8\ \mu\text{m}$ até $3,6\ \mu\text{m}$.

O modelo do centro F num cristal iônico é mostrado na Fig. 21-A e em analogia aos átomos hidrogenóides o estado fundamental é representado por $1S$ e o primeiro estado excitado por $2P$.

Uma maneira compacta e útil de compreender os processos de absorção e emissão ótica, o deslocamento Stokes e a largura das bandas do centro F é através do diagrama de configuração de coordenadas (Fig. 21-B). Quando o centro F absorve um fóton (em torno de $540\ \text{nm}$ para o KCl), o elétron efetua uma transição vertical $a \rightarrow b$, de acordo com o princípio de Franck-Condon. Como o centro F interage fortemente com a rede cristalina, os fônons participam neste processo, e imediatamente após a absorção ($10\ \text{pseg}$) a rede relaxa, $b \rightarrow c$, pela emissão de fônons. O tempo de vida deste novo estado é da ordem de $600\ \text{nseg}$ após o qual o elétron decai, $c \rightarrow d$, emitindo um fóton (em torno de $1,1\ \mu\text{m}$ no KCl). A rede relaxa novamente ($10\ \text{pseg}$) pela emissão de fônons deixando o elétron novamente na configuração de mínima energia ⁽²⁰⁾. O processo de emissão de fônons não é um processo de emissão radiativa.

O centro F pode ser produzido nos halogenetos alcalinos através de várias técnicas tais como radiação ionizante, coloração aditiva, coloração eletrolítica, etc. No presente

Ⓐ

Ⓑ

Fig.21-A - Modelo de centro F.

Fig.21-B - Diagrama de coordenada-configuração para o centro F.

trabalho foi usada a técnica de coloração aditiva, que é apresentada na seção 4.2.2.

Outro defeito pontual que exhibe propriedades interessantes tanto do ponto de vista da Física básica como da Física aplicada é o CN^- . Esta molécula diatômica, introduzida nos halogenetos alcalinos durante o crescimento do cristal, se reorienta rapidamente ($\tau_{\text{reor.}}^{-1} > 10^9 \text{ seg}^{-1}$) num poço de potencial orientacional pouco profundo ⁽²¹⁾ com mínimos nas oito direções equivalentes da direção $[111]$ ⁽⁵⁾, exibindo uma estrutura de tunelamento. Em baixa temperatura (THel) a absorção devido ao modo de vibração de estiramento do fundamental (em 2089 cm^{-1} ou $4,8\mu\text{m}$) da molécula de CN^- mostra esta estrutura de tunelamento ⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Em alta temperatura o CN^- desenvolve um espectro rotacional-vibracional de banda larga com dupla estrutura (o espectro pode ser visto na Fig. 27).

No estudo dos modos vibracionais e rotacionais de moléculas simples introduzidas, na forma diluída, em meios de estado sólido foram usados principalmente dois tipos de materiais hospedeiros: cristais moleculares ou átomos de gases nobres (onde as ligações tipo Van der Waals são fracas e de curto alcance) e cristais iônicos principalmente halogenetos alcalinos (onde a interação eletrostática é forte e de longo alcance).

Em ambos os tipos de cristais a molécula hospedeira será isolada num sítio substitucional somente se suas dimen-

sões forem compatíveis às dos componentes da matriz. A presença da molécula no cristal provoca o aparecimento de novos modos localizados ou ressonantes devido à mudança de massa e constante de acoplamento da molécula hospedeira. Ao lado destes modos translacionais, os graus de liberdade rotacionais do defeito molecular dão origem a modos libracionais e rotacionais fortemente localizados. Estes modos são determinados pela altura da barreira de potencial rotacional que resulta da interação do defeito molecular e os átomos vizinhos da rede cristalina. Com o crescimento da altura da barreira, a separação dos níveis de energia rotacionais ficará maior e portanto ocorrerão um decréscimo nas amplitudes angulares com aumento da frequência nos modos libracionais e de rotação impedida (rotação em direções específicas) originados. Se a barreira de potencial for pequena comparada com a energia rotacional da molécula esta rotacionará como uma molécula quase livre. Estes aspectos foram bem estudados em potenciais de simetria O_h por Beyeler ⁽⁶⁾ e Devonshire ⁽⁸⁾. O caso da molécula de CN^- num cristal de halogeneto alcalino é o caso de um potencial rotacional alto (em baixa temperatura) comparado com a energia rotacional da molécula.

Num cristal iônico a vibração das moléculas será grande comparado com as dos fônons da rede. Porém uma questão de muito interesse é saber quais são os mecanismos de relaxação se a molécula for excitada. No caso de uma molécula isolada na matriz cristalina os mecanismos de relaxação ou decai-

mento podem ser:

- a) Decaimento em processos de multifônons que podem envolver modos localizados ou ressonantes.
- b) Decaimento em modos intramoleculares de mais baixa energia (se a molécula for poliatômica).
- c) Decaimento com modos rotacionais ou libracionais.
- d) Decaimento por emissão de um fóton.

Estes mecanismos de decaimento têm sido amplamente estudados, tanto teoricamente como experimentalmente em sólidos de gases nobres ⁽²²⁾ e em menor escala nos cristais iônicos ⁽¹¹⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

Na maioria dos casos os processos de decaimento não radiativos (a-c) facilmente inibem uma transição radiativa (d) e portanto uma forte emissão vibracional tem sido pouco observada em sólidos. Por outro lado, os tempos de relaxação observados são muito curtos variando de 10^{-11} até 10^{-4} seg. Uma das poucas exceções é a molécula de CO isolada em matrizes sólidas de gases nobres ⁽²⁷⁾ em que foi observada fluorescência vibracional com tempos de decaimento da ordem de milisegundos.

O caso de moléculas diatômicas torna mais provável a ocorrência da fluorescência pois só tem vibração de estiramento e portanto o decaimento em modos intramoleculares não existe.

Em cristais iônicos a fluorescência foi observada

pela primeira vez em KCl impurificados com CN^- (9) porém os mecanismos de decaimento não-radiativos foram estudados em várias matrizes de halogenetos alcalinos (11) onde é levantada a hipótese de que a presença de outras moléculas (OCN^-) podem inibir a fluorescência por processos de transporte de energia $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$ onde o OCN^- pode decair não-radiativamente nos seus modos de vibração intra-moleculares. No presente trabalho esta situação é esclarecida para pequenas concentrações de OCN^- em amostras de KCl: CN^- coloridas.

A observação da fluorescência nas amostras de KCl: CN^- crescidas no IFQSC/USP (que não usa técnica de ultra-alta pureza) e que tem OCN^- introduzido involuntariamente no crescimento, tem, no mínimo, uma consequência positiva de ordem prática: não precisa ser implementada a técnica de ultra-alta pureza (para halogenetos alcalinos com CN^-) que requer cuidado e equipamento especiais o que não prejudica esta linha de pesquisa.

Nas próximas seções são discutidas as técnicas experimentais usadas.

4.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.2.1. AMOSTRAS

As amostras de KCl: CN^- foram crescidas pelo método Kyropoulos-Czochralski com concentração de 1 mol % de KCN para

cada mol de KCl (na seção 4.2.3. é mostrada a concentração calculada) posteriormente clivadas no plano (100) e polidas com qualidade ótica em espessuras entre 2 - 3 mm. As amostras crescidas no IFQSC/USP contém pequenas concentrações de OCN^- (ver seção 4.2.3.) e as do Departamento de Física de Utah foram tratadas com técnica de ultra-alta pureza, ou seja, não tem OCN^- .

Nas amostras foi introduzido o centro F com técnica de coloração aditiva como mostrado na seguinte seção.

4.2.2. TÉCNICA DE COLORAÇÃO ADITIVA

No IFQSC/USP podem ser usadas duas técnicas para produção do centro F. A primeira é por radiação ionizante que usa uma câmara de raios-X e a segunda é por coloração aditiva por excesso de metal alcalino. Das duas, a técnica de coloração aditiva é muito mais prática e eficiente.

O sistema usado para a coloração aditiva é parecido ao desenvolvido por Mollenauer⁽¹⁵⁾. Este Sistema é muito eficiente pois permite produzir o centro F estável dentro da rede, os cristais não perdem sua qualidade ótica e a concentração é controlada pela pressão do vapor de potássio. Por outro lado, o sistema permite efetuar várias colorações (~20) com a mesma carga de metal alcalino (50 g). Foi usado o potássio como metal alcalino para colorir as amostras de KCl:CN^- . O sistema é mostrado na Fig. 22.

Fig. 22 - Sistema de coloração usado para produzir o centro F no KCl:CN^- . O metal usado para coloração é o potássio.

Durante a coloração o forno é mantido a 400°C com o objetivo de manter o potássio na sua fase de vapor. A resistência do forno é de 30Ω e o fio usado é de Kanthal enrolado em forma helicoidal sobre o tubo de cimento refratário. A isolação do forno é de diatomita (pó). O controlador de temperatura usado é da ENGRO mod. 300 A.

O tubo de coloração é de aço inox com dimensões de 3,6 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. A haste também é de aço inox, porém o cadinho ou suporte da amostra é de níquel para poder resistir à corrosão produzida pelo metal. No interior da haste e na sua parte inferior está colocada outra resistência que serve para elevar a temperatura (700°C para colorir KCl) próximo da fusão do cristal.

Na tubulação (ver Fig.22) estão instalados:

- a) válvula de esfera que permanece fechada (posição vertical) durante a coloração.
- b) Termopar para medir o vácuo do sistema durante a limpeza do sistema.
- c) Mano-vacuômetro, que controla a pressão de vapor de potássio pela pressão de gás de N_2 .
- d) Válvula de sobre pressão para proteger o sistema de pressões maiores que 1 atm.
- e) Fole metálico (ou mangueira apropriada para vácuo) para eliminar as vibrações que a bomba

cânica de vácuo possa transmitir ao sistema durante a limpeza.

A tela metálica é importante pois serve como armadilha do vapor de potássio evitando com que se formem gotículas do metal caindo diretamente na região de alta temperatura.

A técnica de coloração é simples. É evacuado o sistema com a bomba mecânica (10^{-3} Torr) depois é injetado o gás de N_2 e é feita nova evacuação deixando uma pequena pressão do gás de N_2 . Esta pressão e o tempo de coloração são parâmetros que determinam a quantidade de centros F produzidos por cm^3 (exemplo 3 Torr produz 10^{16} centros F por cm^3).

Após ter escolhido a pressão do gás, o tubo de coloração é introduzido no forno (a $400^\circ C$) com a consequente elevação (até $700^\circ C$ para o KCl) da temperatura da haste através de sua resistência interior. Ao atingir a temperatura desejada espera-se entre duas e três horas. Após este período é desligada a resistência da haste e o tubo de coloração é retirado do forno. É introduzido um fluxo de gás N_2 para resfriar o cristal de modo suficientemente lento para não produzir tensões no cristal e suficientemente rápido para não permitir a formação de aglomerados de centro F.

Deste processo os cristais resultam uniformemente coloridos com espessuras de até 10 mm.

O modelo para explicar o processo de coloração é mostrado na Fig. 23 ⁽¹⁹⁾. Neste modelo ocorre a seguinte reação:

Fig. 23 - Formação do Centro F por coloração aditiva.

Atomo alcalino $\rightarrow$ Centro F (é aprisionado + Ion alcalino em ex-
 (vapor) numa vacância negativa) cesso num sítio nor-
 mal da rede.

(4.1)

Como a concentração do ion metálico num sítio normal
 da rede é constante a relação de equilíbrio é:

$$\frac{N_F}{N_V} = \frac{N_C}{N_V} = K_{(T)} \quad (4.2)$$

onde N_F , a concentração de centro F, é igual à concentração
 N_C (concentração de ions metálicos intersticiais). N_V é a con-

centração de íons metálicos na fase de vapor.

Durante o processo de coloração o metal alcalino é adsorvido na superfície do cristal cedendo um elétron para a rede cristalina após este processo um íon halogeneto (que encontra um mínimo de energia) se liga ao íon alcalino adsorvido. O íon halogeneto deixa uma vacância e devido à alta mobilidade (provocada pela alta temperatura) o elétron migra até ser aprisionado numa vacância negativa. Assim está formado o centro F. A alta mobilidade dos defeitos permitem com que fiquem estatisticamente distribuídos, produzindo uma coloração uniforme.

A concentração de centros F é controlada pela pressão de vapor de potássio. O cálculo destas concentrações foi feito usando a fórmula de Smakula como explicado na seguinte seção.

4.2.3. CONCENTRAÇÃO DOS DEFEITOS, CENTRO F E CN^-

Com a técnica de coloração aditiva, mostrada na seção anterior, os cristais podem ser coloridos com a concentração desejada controlando a pressão do vapor de potássio.

O cálculo da densidade de centros pode ser feito usando-se a fórmula de Smakula, na qual, a suposição básica é que os centros que dão origem à absorção não interagem entre si.

Como a área sob a curva de absorção é diretamente proporcional à concentração dos centros absorvedores e se ω é a meia largura (eV) da banda de absorção, então a fórmula de Smakula é dada por

$$Nf = \frac{9 \pi e^2}{2} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} \omega = \quad (4.3)$$

$$= 1,19 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} \omega$$

onde $\alpha_{\max}$ é o coeficiente de absorção no pico da banda (cm^{-1}) dado por

$$\alpha = 2,303 \frac{\text{D.O.}}{x} \quad (4.4)$$

onde

D.O. = Densidade Ótica (medida no espectrofotômetro)

X : espessura do cristal

N : número de centros por cm^3

n : índice de refração do cristal no comprimento de onda do pico da banda de absorção

f : força de oscilador, fator que está relacionado com a probabilidade de transição ótica produzindo absorção.

A equação (4.3) pode ser reescrita em termos de parâmetros experimentais obtidas num espectrofotômetro Cary 17, pois como $\omega = \Delta E = h(V_1 - V_2) = 1240(\lambda_1^{-1} - \lambda_2^{-1})$ e as constantes da equação (4.3) para o KCl são $n = 1,47$ (entre 0,4 - 30 μm) $f = 0,85$ então a fórmula de Smakula para o KCl pode ser escrita como

$$N_{\text{KCl}} = 3,68 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1} \frac{\text{D.O.}}{X} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (4.5)$$

onde x e λ são dados em cm.

Com a equação (4.5) foram calculadas todas as concentrações de centro F nos cristais usados para observar a emissão do CN^- (em várias concentrações do centro F).

Também pode ser feita uma determinação espectroscópica da concentração do CN^- e o OCN^- no KCl, neste caso, a concentração de defeitos N (cm^{-3}) está relacionada ao pico do coeficiente de absorção (em temperatura ambiente) (cm^{-1}) pela relação:

$$N = \sigma \alpha \quad (4.6)$$

e em termos de quantidades experimentais

$$N = 2,303 \sigma \frac{\text{D.O.}}{x} \quad (4.7)$$

onde D.O. é a densidade ótica no pico da absorção, x é a espessura do cristal e o coeficiente σ (cm^{-2}) é determinado, para cada molécula, por análise química ⁽²⁾. No caso do CN^- e o OCN^- no KCl são $3,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ e $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ respectivamente. A D.O. destas moléculas foi medida num espectrofotômetro de infra-vermelho Perkin- Elmer 180.

4.2.4. TÉCNICA DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICO-VIBRACIONAL(E-V)

Na seção 4.2.2. foi explicada a produção de amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ coloridas, que foram usadas na técnica de excitação E-V. Após a coloração dos cristais existe uma probabilidade não nula de que algum centro F fique próximo do CN^- , e encontrando uma situação energeticamente favorável efetue acoplamento. Este acoplamento será efetivo na direção $[110]$ ⁽⁹⁾ (ver Fig. 24).

Fig. 24 - Formação do defeito $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$.

A formação de pares de centros $F - CN^-$ pode ser fortemente aumentado (o centro F pode ficar em qualquer uma das 12 posições dos vizinhos mais próximos do CN^-) se o cristal for irradiado na banda F à temperatura de 240 K. O centro F , ótica e termicamente ativado, pode migrar na rede cristalina e se associar a outros defeitos (no caso CN^-). No laboratório esta irradiação foi feita com lâmpada de tungstênio ou com laser de Ar^+ .

Após o processo de acoplamento e em baixa temperatura (TN_2L) a excitação da banda F , com a linha 514 nm de um laser de Ar^+ , produzirá uma transferência de energia ($E-V$) para o CN^- excitando seus modos de estiramento e que por sua vez decairá radiativamente emitindo um fóton em 4,8 μm .

A montagem experimental usada para a excitação $E-V$ é mostrada na Fig. 25. Os espelhos côncavos E_1 , E_2 e E_3 são espelhados com substrato de prata e filme protetor de MgF_2 . Estes espelhos têm alta refletância (melhor que os de alumínio) tanto no visível como no infra-vermelho médio. Certos cuidados devem ser tomados com os espelhos, pois o filme de MgF_2 é de baixa resistência mecânica podendo com facilidade danificá-los. A janela do feixe de entrada é de vidro comum, pois ela serve para bloquear toda radiação acima de 4,5 μm no feixe de excitação e a do feixe de saída é de safira que tem boa transmissividade no infra-vermelho médio até 6,5 μm , portanto deixa passar a radiação de CN^- que é em torno de 4,8 μm . O filtro

Fig. 25 - Esquema para emissão de CN^- por acoplamento com centro F.

de Germânio (Ge) é usado para bloquear a luz do laser de Ar^+ por dois motivos: proteger a rede de difração da radiação intensa do laser e para não camuflar o detetor da radiação residual em outros comprimentos de onda (laser, centro F). Trocando o filtro de Ge por um de silício (Si) e com a rede de difração adequada pode ser observado o espectro de emissão do centro F. Curvas de transmitância dos filtros e janelas acima citados podem ser vistos na Fig. 26 (no infra-vermelho médio).

O monocromador usado é o modelo 82010 da Jarrell-Ash e oferece o recurso de troca simples da rede de difração sem desalinhar seu sistema ótico. A rede de difração usada para observar emissão do CN^- tem 148 l/mm com intervalo de sintonia de 3,6 μm até 7,2 μm e máxima resposta em 5 μm . E para observar a emissão do centro F a rede usada tem 295 l/mm com intervalo de sintonia de 0,8 μm até 3,6 μm e máxima resposta em 2,1 μm . Devido à emissão em banda larga (meia largura 0,13 μm para o CN^-) a resolução do monocromador foi mantida em 10 cm^{-1} ($\sim 0,02 \mu\text{m}$) sem prejudicar o sinal.

O sinal é coletado por um detetor de PbS da Infrared Industries que transmite o sinal para um amplificador modelo 114 (com preamplificador modelo 116) da Princeton Applied Research passando por um lock-in modelo 128 também da mesma companhia. O lock-in e o motor de passo estão acoplados com um registrador Ricadenki que mostra no papel o sinal recebido pelo detetor.

A amostra é mantida em temperatura de Nitrogênio líquido e a potência, na saída do laser, é em torno de 1,8 W no modo de operação multilinha.

Fig. 26 - Curvas de transmitância dos filtros (Si, Ge) e janelas (vidro comum, safira) utilizados no sistema de emissão.

Os cristais estudados foram submetidos a várias medidas tais como medida do espectro de absorção para o cálculo da concentração de defeitos de centro F, CN^- e OCN^- , medida do espectro de emissão de CN^- nas várias concentrações calculadas de centro F e observação do espectro de emissão nas amostras que continham como defeito adicional o OCN^- e naquelas que não o continham. Na seção seguinte são mostradas esses resultados.

4.3. RESULTADOS

Já foi destacado anteriormente que as amostras utilizadas neste trabalho são de duas procedências: amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ que contêm pequenas concentrações de OCN^- e amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ puras. Com estes dois tipos de amostras devidamente coloridas foram feitas as experiências de emissão.

A concentração desses defeitos foi medida obtendo o espectro de absorção no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 determinando a densidade ótica no pico de absorção e introduzindo os parâmetros necessários na equação (4.7).

O espectro de absorção típico das amostras utilizadas é mostrado na Fig. 27, onde pode ser observada claramente a diferença entre os dois espectros. Na Fig. 27-A é mostrado o espectro de absorção (em duas temperaturas) das amostras de cristais crescidos com técnica de ultra-alta pureza. Observe que não há qualquer indício de que as amostras contenham a im-

Fig.27-A - Espectro de absorção de CN^- em amostras tratadas com técnica de ultra-alta pureza.

Fig.27-B - Espectro de absorção de CN^- em amostras em que o OCN^- está presente como impureza adicional.

pureza de OCN^- o que é um verdadeiro teste da eficiência da técnica empregada para crescer o cristal. Uma situação completamente diferente é mostrada na Fig.27-B. Ao lado da absorção de CN^- e em mais alta energia desenvolve-se uma forte e estreita absorção devida ao modo de vibração anti-simétrico da molécula de OCN^- . Em temperatura de nitrogênio líquido o pico de OCN^- se estreita fora de resolução usada (1 cm^{-1}) introduzindo erro na medida do pico. Esta absorção se dá em 2182 cm^{-1} . Um espectro do OCN^- em escala ampliada é mostrado na Fig.28. A meia largura característica desta absorção é $1,5 \text{ cm}^{-1}$.

A concentração destes defeitos calculada a partir da equação (4.7) é:

a) Amostras de Utah

Concentração de CN^- : 0,8 mol %

b) Amostras do IFQSC/USP

Concentração de CN^- : 0,7 mol %

Concentração de OCN^- : $3.3 \cdot 10^{-2}$ mol %

O erro estimado destas concentrações é da ordem de 10 %. Sendo que a maior contribuição do erro vem da constante σ da equação (4.7) ⁽²⁾.

No caso do cálculo da concentração de centros F nas amostras foi usada a equação (4.5) com o auxílio do espectro de absorção obtido no espectrofotômetro Cary 17. A ordem das concentrações calculadas vai de 10^{15} cm^{-3} até 10^{17} cm^{-3} . O espectro de absorção foi obtido mantendo as amostras à tempe-

4.3.1. O OCN^- PRESENTE NAS AMOSTRAS NÃO INIBE A FLUORESCÊNCIA VIBRACIONAL DO CN^-

Um dos objetivos deste trabalho foi o de tentar observar a fluorescência vibracional de CN^- em amostras que tivessem defeitos que contribuíssem como supostos inibidores do decaimento radiativo do CN^- . As amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ crescidas no IFQSC/USP sempre têm como impureza adicional o OCN^- . E em referência a trabalhos anteriores ⁽¹¹⁾ essa molécula pode servir como candidata a ser uma inibidora do decaimento radiativo do CN^- . Em concentrações elevadas de CN^- (acima de 6 mol %) a fluorescência fica totalmente inibida. Isto ocorre devido ao fato de que a distância média entre as moléculas diminui provocando uma forte interação de dipolo elástico de uma molécula com suas vizinhas o que pode mudar drasticamente seu potencial rotacional deixando de ser o de um defeito isolado (aproximadamente um CN^- para cada 25 celas cúbicas).

No caso do OCN^- a hipótese levantada é que durante a excitação da molécula de CN^- esta desenvolve novos modos de estiramento e pelo mesmo mecanismo de interação de dipolo elástico pode ocorrer transferência de energia para o OCN^- que por sua vez terá uma probabilidade muito grande de decair em seus modos intra-moleculares de vibração, que aliás são não radiativas e portanto o OCN^- se comportaria como um sumidouro do decaimento radiativo. Esta hipótese é perfeitamente possível mas ela está sujeita ao teste experimental como uma maneira

de saber até que ponto isto pode ocorrer.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram, experimentalmente, que a presença de OCN^- (baixas concentrações introduzidas despropositadamente durante o crescimento do cristal) nas amostras de KCl:CN^- não é tão determinante como poderia ser pensado.

Na Fig. 29 é mostrado o espectro de emissão típico do CN^- , obtido com o sistema de emissão da Fig. 25; mesmo com a presença de OCN^- nas amostras o que também elimina a possibilidade de que haja alguma perturbação apreciável experimentalmente sobre a banda de emissão do CN^- .

A comparação entre os resultados da emissão do CN^- das amostras que contêm OCN^- e das que não contêm mostrada na Tabela V.

A hipótese acima colocada em que o defeito de OCN^- pode participar no sentido de inibir a fluorescência vibracional do CN^- é perfeitamente possível, porém, com os resultados obtidos neste trabalho acredita-se que isto só poderia ocorrer em concentrações mais elevadas da ordem ou maiores que as concentrações de CN^- puro (isolado na matriz, no caso KCl) pois neste caso a proximidade entre os defeitos seria bem maior. Neste caso a excitação do CN^- não permanece restrita a um sítio da rede, mas pode ser transferida aos vizinhos (no caso OCN^-) inibindo a fluorescência pelo mecanismo já citado anteriormente (para cada 25 celas cúbicas é encontrado um CN^- ; a cada 25

Fig.29- Emissão vibracional de CN^- isolado no KCl na presença de moléculas adicionais de OCN^- . Os cristais foram previamente coloridos ($2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$) e a emissão foi obtida irradiando o cristal com a linha 514 nm de um laser de Ar^+ .

TABELA V

COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA EMISSÃO DO CN^- RELATIVOS A CONCEN-
TRAÇÃO DE OCN^- NA MATRIZ DE KCl

CONCENTRAÇÃO OCN^- m/cm^3 $\pm 10\%$	CONCENTRAÇÃO CN^- m/cm^3 $\pm 10\%$	CONCENTRAÇÃO CENTRO F c/cm^3 $\pm 2\%$	EMIÇÃO NO PICO DA BANDA (mV) $\pm 3\%$
0	$1,44 \cdot 10^{20}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	1,90
$5,3 \cdot 10^{18}$	$1,13 \cdot 10^{20}$	$4,8 \cdot 10^{16}$	1,70

CN^- é encontrado um OCN^- e para cada 100 OCN^- é encontrado um centro F como média provável para defeitos uniformemente distribuídos).

Este resultado tem uma consequência positiva direta do ponto de vista experimental e desta linha de pesquisa:

As amostras de halogenetos alcalinos com CN^- crescidas no IFQSC contém OCN^- introduzido despropositadamente no crescimento do cristal, porém em pequenas concentrações o que não prejudica os estudos de fluorescência vibracional do CN^- . Isto significa que não é necessário, para estes propósitos, implementar a técnica de ultra-alta pureza, que requer nova aparelhagem experimental mais sofisticada além dos cuida-

dos a serem adotados no manuseio da técnica.

4.3.2. COMPORTAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DO CN^- COM A CONCENTRAÇÃO DE CENTRO F

Como consequência da seção anterior outro fenômeno interessante de ser observado é o comportamento da fluorescência do CN^- quando a concentração de centro F muda apreciavelmente. A pergunta a ser formulada é a seguinte:

A fluorescência de CN^- pode ser inibida se a concentração de centros F for modificada consideravelmente?

Esta pergunta é respondida afirmativamente neste trabalho onde a concentração de centros F foi variada em quase duas ordens de grandeza.

Devido à técnica de coloração aditiva em atmosfera de potássio (seção 4.2.2.) e a facilidade no cálculo da concentração de centros F nas amostras (seção 4.2.3.) foi possível realizar um estudo sistemático da eficiência da transferência eletrônico-vibracional do centro F para o CN^- .

Os resultados são mostrados na Fig. 30 onde a intensidade da fluorescência vibracional está em unidades arbitrárias e a concentração em escala logarítmica.

Este gráfico pode ser dividido em três regiões. A primeira região é em torno de $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ centros F, esta é a região em que a intensidade da fluorescência é maior. A segun-

da região é abaixo de 10^{16} centros F onde a eficiência da transferência E-V registra um decaimento e portanto diminui a intensidade da fluorescência. Na região três registra-se uma nova queda da intensidade de emissão de CN^- .

Fig.30 - Eficiência da transferência E-V do centro $F_H(\text{CN}^-)$ no KCl com a concentração de centro F. A dispersão dos pontos é de 3 % e as medidas foram feitas em TN_2L .

Observa-se portanto, que a eficiência da transferência E-V no centro F (CN^-) depende bastante da concentração de centro F. A questão da dependência da eficiência da luminescência do centro F com a sua própria concentração já foi bem discutida anteriormente ⁽²⁹⁾. Destes resultados da ref. 29 pode ser observado que o comportamento da fluorescência do CN^- nas regiões um e três é parecido com o da luminescência do centro F ao aumentar a concentração de centros F.

Portanto, acredita-se que estes dois fenômenos, o da luminescência de centro F e o da fluorescência de CN^- estão intimamente relacionados se considerarmos que o centro F armazena no estado excitado relaxado uma energia da ordem de 1 eV (produzida durante a excitação eletrônica) e que pode, por um processo de transferência de energia, excitar o modo de estiramento do CN^- . Isto significa que se a concentração de centro F for aumentada também será aumentada a probabilidade de formação de pares (centro F') ou aglomerados de centro F. Estes novos defeitos competirão (devido à forte interação de dipolo) com a transferência de energia para o CN^- e conseqüentemente a eficiência da transferência E-V diminuirá rapidamente.

Por outro lado, como o acoplamento do centro F com o CN^- é efetivo na direção $[110]$ o mesmo acontecerá nas 12 orientações equivalentes da direção $[110]$ e portanto os vizinhos mais próximos nessas orientações efetuarão acoplamento com o CN^- . Se a concentração de centros F for diminuída razo-

velmente ocorrerá uma probabilidade menor da formação do par $F_H(CN^-)$ como pode ser observado na região 2, para concentrações menores que 10^{16} , na Fig. 27. Isto a despeito do aumento gradual da eficiência quântica do centro F conforme diminui a concentração. Portanto, para baixa concentração de centro F (10^{16} cm^{-3}) será esperado um decréscimo da eficiência da transferência E-V, produzindo um efeito inibidor da fluorescência de CN^- .

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Nos trabalhos feitos na parte de espectroscopia de absorção e dicroísmo induzido foi observado que o modelo de dipolos [111] para o CN^- no KCl é consistente, e as experiências realizadas neste trabalho com amostras de KCl + 1 mol% KCN confirmam o modelo já antes proposto ⁽⁵⁾ em que foram estudadas concentrações uma ordem de grandeza menores.

As medidas do dicroísmo induzido foram realizadas em temperatura de He líquido. Apesar disto, não foi possível observar a estrutura de tunelamento devido à alta concentração usada em nossas experiências (para poder observar a estrutura de tunelamento é preciso usar concentrações da ordem de 10^{-2} mol % CN^- no KCl) porém nesta temperatura o dicroísmo é bem acentuado e as amostras suportam melhor às altas pressões. Com o sistema de pressão uniaxial (Fig.13) montado no laboratório (e as peças confeccionadas na oficina mecânica do IFQSC) foram aplicadas pressões da ordem de $3 \cdot 10^8$ din/cm², mas já acima de $1,6 \times 10^8$ din/cm² o pico de absorção aumenta em altura (densidade ótica muito maior que um) atingindo a máxima escala (D.O. = 1,5) do espectrômetro (Perkin Elmer 180). Isto também devido à alta concentração utilizada, porém necessária para os

estudos de emissão do CN^- . Não se observou qualquer perturbação no comportamento do dicroísmo pela presença do OCN^- nos cristais do IFQSC.

O modelo de dipolo elástico foi usado para estudar a interação de um defeito pontual de simetria D_{3d} num cristal cúbico (como é o caso do CN^- no KCl) com um campo externo de pressão uniaxial e com o tensor de absorção ótica para observar o dicroísmo induzido pela pressão uniaxial.

X Os resultados de absorção mostram que em temperatura alta o CN^- desenvolve um espectro rotacional-vibracional típico de uma molécula quase livre e em baixa temperatura passa a ter um movimento de rotor impedido.

O dicroísmo induzido pela pressão uniaxial mostrou de acordo com o modelo de dipolos $[111]$, que ao aplicar pressão uniaxial na direção $[100]$ não se observa nenhum dicroísmo e portanto as moléculas de CN^- no cristal de KCl não serão reorientadas. Já, ao aplicar pressão nas direções $[110]$ e $[111]$ é observado dicroísmo induzido, porém na direção $[110]$ é mais acentuado e a variação deste é simétrica tanto para luz polarizada paralela ($\parallel_{[110]}$) como para perpendicular ($\perp_{[110]}$) pois os ângulos formados pelas moléculas são os mesmos nos dois casos. O mesmo não acontece no caso de pressão na direção $[111]$ em que a variação do dicroísmo não é simétrica tendo um comportamento altamente anisotrópico (ver Fig.9).

Nos estudos da espectroscopia de emissão do CN^- foram

implementadas duas técnicas de excitação:

a) Técnica de excitação direta. Nesta técnica é excitado o segundo harmônico de CN^- (observando a emissão no modo fundamental) com uma fonte de radiação de corpo negro montada no laboratório. Porém infelizmente não se obtiveram maiores resultados devido aos constantes problemas apresentados pela fonte de radiação (ver Apêndice I). No futuro novas alternativas serão tomadas para superar as dificuldades com a fonte.

b) Técnica de excitação indireta. Nesta técnica os cristais são coloridos (centro F) e é provocado o acoplamento do centro F com o CN^- formando pares. O centro F é excitado com um laser de Ar^+ (na linha 514 nm) e neste processo de excitação o centro F transfere energia ao CN^- excitando seus modos de estiramento. Este por sua vez emite radiação em 4,8 μm .

Resultados interessantes foram obtidos com o uso desta técnica ao estudar a fluorescência de amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ de duas procedências: cristais do Departamento de Física de Utah crescidos com técnica de ultra-alta pureza e cristais do IFQSC que possuem pequenas concentrações de OCN^- introduzido, involuntariamente, durante o crescimento. Este fato permitiu a possibilidade de estudar a possível inibição da fluorescência de-

vido à presença do OCN^- nas amostras do IFQSC (possibilidade levantada na ref. 11). Nossos resultados mostraram que após ter observado a fluorescência nas amostras ultra-puras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ o mesmo também aconteceu com as amostras que continham o OCN^- como impureza adicional deixando evidente que o OCN^- em pequenas concentrações no $\text{KCl}:\text{CN}^-$ não inibe a fluorescência do CN^- . Outra consequência positiva de ordem prática é que com estes resultados não precisa ser implementada a técnica de ultra alta pureza no IFQSC sem prejudicar a continuidade desta linha de pesquisa, além do que seria preciso nova aparelhagem mais sofisticada e extremos cuidados no uso da técnica.

Também foi estudado o comportamento da fluorescência do CN^- ao se modificar sistematicamente a concentração de centros F no cristal. Observou-se que para concentrações em torno de $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a eficiência da fluorescência é máxima e para maiores ou menores concentrações diminui a intensidade de emissão deixando clara a presença de fatores inibidores da fluorescência do CN^- tais como formação de aglomerados de centro F em concentrações maiores ou então diminuição de pares centro F - CN^- devido às menores concentrações.

O tempo de vida do CN^- pode ser obtido pela interação da radiação eletromagnética com a molécula⁽³⁴⁾. Esta interação é descrita pela equação de onda

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V + v - \frac{i\hbar}{2} \hat{\Gamma}_{\text{op}} \right) \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (5.1)$$

onde $v = e \times E_0 \cos \omega t$ descreve a presença do campo de radiação e $\hat{\gamma}_{op}$ é introduzido considerando que a molécula pode efetuar transições entre os estados e portanto haverá um tempo de vida para cada estado de energia. $\hat{\gamma}_{op}$ é chamado de operador decaimento definido como $\hat{\gamma}_{op} \psi = \gamma \psi$.

Como a probabilidade de uma molécula no estado E_n é $\psi_n \psi_n^*$ e decai de acordo com

$$\psi = \sum_n a_n(t) \psi_n \exp \left\{ - \left(\frac{\gamma_n}{2} + i \frac{E_n}{\hbar} \right) t \right\} \quad (5.2)$$

onde $|a_n(t)|^2$ é a probabilidade do sistema estar num particular estado n . Introduzindo a (5.2) na (5.1) obtém-se uma equação para os coeficientes $a_n(t)$

$$i \hbar e^{-\gamma_n t} \frac{d}{dt} a_n = E_0 \cos \omega t \sum_m a_m \mu_{nm} e^{(S_n + S_m^*) t} \quad (5.3)$$

$$\text{onde } S_n = \frac{\gamma_n}{2} + i \frac{E_n}{\hbar}$$

Em sistemas de dois níveis isolados o conjunto infinito de equações em (5.3) reduz-se a duas. Em particular para $n = 2$ obtém-se

$$e^{-\gamma_2 t} \frac{d}{dt} a_2 = \frac{a_1 \mu_{21}}{2i\hbar} E_0 x e^{-i(\omega - \omega_{21})t} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)t/2} \quad (5.4)$$

onde μ_{21} é o momento de dipolo.

Suponhamos, agora, que o sistema é preparado no estado 1 em $t = 0$ quando um campo elétrico fraco com frequência próxima da frequência de transição é ligado. As condições iniciais serão: $a_1(t = 0) \sim 1$ e $a_2(t = 0) = 0$. Deste modo a molécula no estado 1 começa a efetuar transições ao estado 2 por absorção de energia. Para tempos suficientemente curtos os termos de amortecimento podem ser considerados nulos $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ então a equação (5.4) fica

$$\frac{d}{dt} a_2 = \frac{\mu_{21}}{2i\hbar} E_0 x e^{i(\omega_{21} - \omega)t} \quad (5.5)$$

e o módulo ao quadrado será

$$|a_2|^2 = \frac{|\mu_{21}|^2}{4\hbar^2} E_0^2 x^2 \frac{\text{Sen}^2(\omega - \omega_{21})t/2}{\left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2} t\right)^2} t^2 \quad (5.6)$$

Para uma distribuição espectral em que o campo faz parte de uma distribuição térmica

$$|\mu_{21}|^2 E_0^2 \, d\nu = \frac{2}{3} |\mu_{21}|^2 \frac{\rho(\nu)}{\epsilon_0} \, d\nu \quad (5.7)$$

introduzindo esta equação na (5.6) e integrando em todo o intervalo de frequência em torno de ν_{21} obtém-se

$$\frac{|a_2|^2}{t} = \frac{|\mu_{21}|^2}{6\epsilon_0\hbar} \rho(\nu_{21}) \quad (5.8)$$

que dá a taxa de transição.

Na aproximação de Einstein

$$R_{2 \rightarrow 1} = B_{21} \rho(\nu_{21})$$

portanto

$$B_{21} = \frac{1}{6\epsilon_0\hbar^2} |\mu_{21}|^2 \quad (5.9)$$

e como

$$A_{21} = \frac{16\pi^2\hbar}{c^3} \nu^2 B_{21}$$

então

$$A_{21} = \tau^{-1} = 16 \frac{n^3 \nu}{c^3 \hbar} |\langle \mu_{21} \rangle|^2 \quad (5.10)$$

onde τ será o tempo de decaimento ou vida média do processo.

Para uma molécula diatômica (como é o caso estudado no presente trabalho) com momento de dipolo p , distância de equilíbrio r_0 , massa reduzida m^* , carga efetiva $e^* = (dp/dr)_{r=r_0}$

e frequência de oscilação ω a equação (5.10) que dá o inverso da vida média na transição de emissão espontânea pode ser reescrita como

$$\tau^{-1} = \frac{2e^{*2}\omega^2}{m^*c^3} \times \frac{2m^*\omega}{3\hbar} |\langle \bar{r} \rangle|^2 \quad (5.11)$$

onde o segundo fator é definido como a força de oscilador.

Na matriz de KCl o tempo de vida do CN^- é da ordem de 5mseg ⁽⁹⁾, isto representa um longo tempo de decaimento de defeitos moleculares em sólidos.

O tempo de vida da fluorescência pode ser reduzido pela presença de outros processos de emissão não radiativos com taxa τ_{nr}^{-1} de modo que

$$\tau_f^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (5.12)$$

com τ_{nr}^{-1} fortemente dependente do material hospedeiro ⁽¹¹⁾ ou então da presença de processos de transferência de energia pa-

ra outros defeitos que podem inibir a fluorescência. Alta concentração (acima de 6 mol %) de CN^- também inibem a fluorescência por mecanismos de transporte de energia.

Por outro lado a transferência de energia pode não ser inibidora da fluorescência, como é o caso da transferência de energia do centro F para o CN^- , ou então numa das técnicas de excitação direta em que é excitado o modo fundamental do CN^- (10) e por um processo de transferência de energia vibracional ($v - v$) entre as moléculas vizinhas excitadas, passam a ocupar estados de energia superiores. Uma ilustração deste processo é mostrado na Fig.31. Neste processo os níveis de energia vibracionais são de osciladores anarmônicos. Duas moléculas vizinhas na matriz hospedeira interagem através de interação dipolo-dipolo distante de modo que quando estão no estado excitado $v = 1$ elas podem trocar um quantum de energia vibracional, mas para que haja conservação de energia neste processo $v - v$ serão emitidos fônons para a rede cristalina com uma frequência ω_a igual à diferença provocada pela anarmonicidade dos níveis de energia. Tem se observado que este processo é muito mais sensível com o aumento da temperatura do que o processo $E - V$ (14).

Em suma, em ambos os processos de excitação do CN^- os mecanismos inibidores da fluorescência estão presentes e no caso do OCN^- certamente, no futuro, novos trabalhos serão feitos variando a concentração nas amostras de $\text{KCl}:\text{CN}^-$ eluci-

dando concretamente até que ponto é inibida a fluorescência do CN^- e assim entender mais a fundo a molécula diatômica mais importante no que se refere ao estudo das propriedades óticas de defeitos moleculares em cristais iônicos.

Por outro lado, como para maiores concentrações de CN^- tem-se

Fig.31 - Diagrama de níveis de energia com emissão de fonons da transferência $V - V$ de um par de moléculas excitadas no nível $v = 1$.

observado uma diminuição da fluorescência ⁽¹¹⁾ espera-se que o mesmo ocorrerá se a concentração de OCN^- for aumentada. Portanto, acredita-se que o fator mais importante como inibidor da fluorescência está relacionado com o material hospedeiro, fenômeno que já foi observado ⁽¹¹⁾ até mesmo em alta temperatura ⁽³²⁾ em que a vida média da fluorescência do CN^- registra um

aumento com o aumento do número atômico do íon na rede. Deste modo supõe-se que:

A fluorescência do CN^- depende fortemente do potencial rotacional formado no halogeneto alcalino. As condições mais favoráveis têm sido observadas nos halogenetos de Cs (11) (35).

Embora estes aspectos não tenham sido estudados no presente trabalho, foi eliminada a possibilidade de que outros defeitos, como o OCN^- , presentes no material hospedeiro sejam fatores determinantes na inibição da fluorescência vibracional do CN^- .

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES

1. Estudar o dicroísmo induzido de outros halogenetos alcalinos impurificados com 1 mol % de KCN^- .
2. Observar fluorescência vibracional do centro F_H (CN^-) em outros halogenetos alcalinos.
3. Melhorar as condições de operação da fonte de radiação de infra-vermelho e com ela usar a técnica de excitação direta.
4. Aumentar sistematicamente a concentração de OCN^- nas amostras de KCl:CN^- (ex.: 1 mol % OCN^- e 1 mol % CN^-) e estudar o fenômeno de inibição da fluorescência por mecanismos diretos ou indiretos de excitação. Sendo que no presente trabalho foram estudadas pequenas concentrações de OCN^- da ordem de 10^{-2} mol %.
5. Influência de um campo externo (pressão uniaxial) sobre a fluorescência do CN^- no sistema KCl:CN^- .
6. Tratamento teórico da sugestão 5.

7. Estudar fluorescência intracavidade de laser F_B (II). No laboratório está disponível um laser de centro F_A (II) cuja cavidade, similar à usada na ref. 11, pode ser preparada para a obtenção do laser de centro F_B (II) sintonizável entre 2,3 e 2,7 μm podendo excitar o segundo harmônico (2,4 μm) do CN^- .
8. Estudar propriedades ativas de outros halogenetos alcalinos impurificados com CN^- de modo a obter ação Laser de CN^- (14).

APÊNDICE I

PROPRIEDADES ROTACIONAIS E TUNELAMENTO DE DEFEITOS CN^-

Em meios cristalinos espera-se que uma molécula tenha várias orientações de equilíbrio.

Algumas características do CN^- , tais como o comportamento com a temperatura, forma espectral e potencial rotacional podem ser explicadas com um potencial cosseno de duplo poço⁽³⁰⁾

$$V = V_0 (1 - \cos 2\theta) \quad (\text{I.1})$$

A equação de Schrödinger para este potencial é a equação de Mathieu

$$\frac{d^2 \psi}{d\theta^2} + (4\alpha + 16q \cos 2\theta) \psi = 0 \quad (\text{I.2})$$

onde

$$\alpha = \frac{2\pi^2 I}{h^2} (W - V_0)$$

$$q = \frac{\pi^2 I V_0}{2h^2}$$

que pode ser resolvida exatamente ⁽³¹⁾. Onde V_0 é a barreira de potencial da molécula e I é o momento de inércia da molécula.

Quando $kT \ll V_0$ ($W \ll V_0$) a molécula ocupa estados de energia abaixo do topo da barreira. Na aproximação harmônica os níveis de energia correspondem aos níveis do oscilador harmônico.

$$W = hc \tilde{\nu}_n^{\text{lib}} = hc \tilde{\nu}_0^{\text{lib}} (n + 1/2) \quad (\text{I.3})$$

$$\tilde{\nu}_0^{\text{lib}} = 2(\tilde{\nu}_0 \tilde{B})^{1/2}$$

onde $\tilde{B}(= h/8\pi^2 cI)$ é a constante rotacional (todos os valores com o símbolo $\tilde{\nu}$ são em cm^{-1}) e n é o número quântico libracional com regra de seleção $\Delta N = 0$ (ramo Q).

Para $\tilde{\nu}_0^{\text{lib}} \ll \tilde{\nu}_0$ o librador harmônico é duplamente degenerado, mas na realidade a degenerescência é levantada devido a possibilidade de tunelamento através da barreira de potencial.

Quando $kT > V_0$ ($W > V_0$) as energias correspondem às de uma molécula livre. As energias de rotor livre são

$$\tilde{\nu}_j^{\text{rot}} = \tilde{B} J(J + 1) \quad (\text{I.4})$$

com $(2J + 1)$ de degenerescência para cada nível. As regras de

seleção são

$$\Delta J = \pm 1$$

$$(\Delta J = +1, \text{ Ramo R } \text{ e } \Delta J = -1, \text{ Ramo P})$$

$$\Delta J = 0, \text{ Ramo Q (proibido)}$$

A forma da banda rotacional - vibracional é fortemente determinada pela população térmica dos estados rotacionais

$$\Delta \tilde{\nu}_{PR}^{\text{max}} = (8 \tilde{B} kT/hc)^{1/2}$$

Em temperaturas intermediárias ($kT \approx V_0$) um número significativo de moléculas ocupam estados de energia acima e abaixo da barreira. No espectro serão observados os ramos P, Q e R em intensidade comparável.

Um modelo mais acurado (usando a aproximação "tight binding tunneling") para descrever o comportamento de dipolo [111] do CN^- é o modelo de dipolo elástico sob pressão uniaxial.

Na Fig. 32 é ilustrado o estado fundamental e o estado excitado de dipolos [111] e o levantamento da degenerescência por pressão S_{100} , S_{110} , S_{111} . As transições óticas (com força de oscilador da ordem de 1) são indicadas no diagrama de

Fig.32- Transições vibracionais de dipolos [111] com tunelamento nos vizinhos mais próximos sob pressão uniaxial S_{100} , S_{110} e S_{111} . Na parte inferior são indicados os histogramas das transições resultantes para luz polarizada $\parallel$ e $\perp$ à pressão aplicada.

níveis e na parte inferior o histograma da absorção espectral para luz polarizada paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) à pressão aplicada. As transições calculadas ⁽⁵⁾ a partir do elemento de matriz de dipolo para transições óticas entre os apropriados estados de tunelamento sob alta pressão aplicada (a pressão não é suficientemente alta, $\sim 7 \cdot 10^8 \text{ din.cm}^{-2}$, para deformar o potencial cristalino local).

APÊNDICE I I

ESPECTRÔMETRO DE FEIXE SIMPLES COM FONTE DE RADIAÇÃO DE CORPO
NEGRO

Nos capítulos anteriores foram discutidos alguns aspectos da espectroscopia de absorção e emissão do CN^- usando espectrofotômetros comerciais (espectrofotômetros Perkin-Elmer 180 e Cary 17) e fontes de radiação não convencionais (laser Ar^+). Neste apêndice é mostrada uma outra alternativa mais simples, para o estudo dos aspectos acima citados. Foi montado um espectrômetro de feixe simples com parte do equipamento já disponível no laboratório (osciloscópios, registradores, lock-in, etc.) e o restante construído no laboratório ou nas oficinas de apoio (Eletrônica, Ótica, Mecânica) neste equipamento destaca-se a fonte de radiação de corpo negro (32).

O espectrômetro de feixe simples montado no laboratório é mostrado na Fig. 33. O monocromador tem intervalo de resposta de $3,6 \mu\text{m}$ até $7,2 \mu\text{m}$, justamente o intervalo de absorção (ou emissão) do CN^- que é em torno de $4,8 \mu\text{m}$ (mais detalhes sobre o monocromador, ver seção 4.2.4.). O motor de passo controla com versatilidade a varredura do espectro possibilitando a escolha do intervalo do espectro a ser observado, a velocidade da varredura e o tamanho do passo. O registrador com memória permite superpor os sinais da linha de base (sem

Fig. 33 - Espectrômetro de feixe simples montado no laboratório.

amostra) e o próprio espectro da amostra.

O sistema ótico do espectrômetro de feixe simples (parte escura da Fig.33) está composto de espelhos coletores (côncavos) e um elemento dispersivo (rede de difração) com máxima resposta em torno de 5 μm .

Os espelhos côncavos foram feitos com substrato de prata e filme protetor de MgF_2 . Na Fig.33 o espelho E_1 tem raio de curvatura 300 mm e os espelhos E_2 e E_3 tem raio de curvatura 200 mm. A rede de difração tem 148 l/mm e máxima resposta em 5 μm . Ela faz parte do monocromador Jarrel-Ash modelo 82010. Maiores detalhes sobre estes componentes óticos podem ser encontrados na seção 4.2.4.

Uma característica importante do espectrômetro de feixe simples é a qualidade dos espectros obtidos com boa resolução. O monocromador é o componente fundamental para avaliar a resolução das medidas. Portanto antes de continuar será feita uma pequena revisão da teoria da resolução para um monocromador do tipo aqui usado (para uma revisão mais completa ver referência 33).

Num monocromador do tipo da Fig. 33 há duas fendas envolvidas (S_1 e S_2) de modo que a resolução pode ser escrita como

$$\Delta \lambda = \sqrt{(\Delta \lambda_1)^2 + (\Delta \lambda_2)^2} \quad (\text{II.1})$$

onde $\Delta\lambda_1$ é a resolução da fenda de entrada do feixe e respectivamente $\Delta\lambda_2$ corresponde à resolução da fenda de saída.

A resolução dependerá tanto da abertura de cada fenda como também do meio dispersor. Esta dependência está expressa em

$$\Delta\lambda_i = \Delta X_i D_x^{-1} \quad i = 1, 2 \quad (\text{II.2})$$

onde ΔX_i é a abertura de cada fenda i e D_x é a dispersão linear da rede de difração. Conforme a equação (II.2), para maiores aberturas das fendas a resolução será mais pobre. A dispersão é um parâmetro da rede e é definida como $dx/d\lambda$ que é a razão da separação infinitesimal entre duas imagens no intervalo de comprimento de onda $d\lambda$. Normalmente é apresentado o recíproco da dispersão linear dado em $\text{\AA}/\text{mm}$.

A resolução espectral é limitada, não pela difração da fenda de entrada, mas pela difração causada pela abertura a, determinada pelo tamanho da rede, apesar disto a difração na fenda de entrada impõe uma limitação na intensidade transmitida para pequenas larguras, portanto um limite inferior $b_{\min}$ deve ser considerado para a fenda de entrada.

$$b_{\min} \geq \frac{2\lambda f}{a} \quad (\text{II.3})$$

onde f é a distância focal do espelho do monocromador, λ é o comprimento de onda em torno ao qual está sendo considerada a difração. Como exemplo tomamos $\lambda = 4,8 \mu\text{m}$, $f = 0,5 \text{ m}$ e $a = 5 \text{ cm}$ que introduzidos na equação (II.3) obtém-se o valor $b_{\min} \geq 96 \mu\text{m}$.

A resolução do instrumento pode ser reescrita introduzindo a equação (II.2) na equação (II.1) obtendo

$$\Delta\lambda = D_x \sqrt{(\Delta X_1)^2 + (\Delta X_2)^2} \quad (\text{II.4})$$

Esta é a resolução associada às fendas e à rede de difração. Outros fatores que influem na resolução são as dimensões do detetor e a sua distância da fenda de saída. O detetor usado no espectrômetro de feixe simples é de PbSe da IR Industries tipo 5755 (padrão) com dimensões de 2mm x 2mm. Se o detetor for colocado próximo da fenda (abertura máxima 2mm) a resolução será menor do que se colocado distante (a intensidade cairá apreciavelmente). De qualquer maneira, estes fatores não são tão determinantes quanto os considerados nas equações (II.3) e (II.4). Portanto a resolução do espectrômetro de feixe simples pode ser controlada sistematicamente pela variação das fendas S_1 e S_2 .

Como a técnica de crescimento dos cristais não usa técnica de ultra-alta pureza, as amostras possuem impurezas de OCN^- nas quais se observaram duas fortes absorções (no modo

longitudinal anti-simétrico) com separação de $9,1 \text{ cm}^{-1}$, uma em $2181,8 \text{ cm}^{-1}$ e a outra em $2172,7 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao isótopo $^{18}\text{O} \text{ } ^{12}\text{C} \text{ } ^{14}\text{N}$. Estes picos de absorção são muito mais estreitos que a absorção do CN^- . Este fato será aproveitado como referência para calibração da resolução do espectrômetro de feixe simples. As amostras de $\text{KCl} + 1 \text{ mol } \% \text{CN}^-$ foram cortadas e polidas com espessuras entre 1 mm e 2,5 mm, pois espessuras maiores provocavam a saturação da escala de absorção.

No esquema da Fig.33 o sinal que sai em S_2 é coletado no detetor de PbSe. O sinal recebido pelo lock-in é armazenado no registrador com dois canais de memória. Os sinais registrados correspondem à linha de base (I_0) e à absorção do sistema $\text{KCl}:\text{CN}^-$ (I). No registrador com memória pode ser obtida a razão I/I_0 .

Ao se realizar as experiências foram obtidos vários espectros cada um deles com uma largura das fendas S_1 e S_2 diferentes de modo que cada espectro é levantado com uma resolução diferente e assim obter o grau de qualidade do espectro pela sua resolução. A amostra é mantida à temperatura ambiente e os resultados são mostrados nas Figuras 34 e 35. As medidas diretas obtidas do espectrômetro de feixe simples foram em microns, mas as figuras colocaram-se em escala de cm^{-1} . A conversão é feita simplesmente fazendo $\tilde{\lambda} (\text{cm}^{-1}) = \lambda (\mu\text{m})^{-1}$, por exemplo $5 \mu\text{m}$ pode ser escrito como 2000 cm^{-1} .

Usando os valores das aberturas S_1 e S_2 do monocro-

FIGURA 34

Relação de intensidades I/I_0
de $\text{KCl} + 1 \text{ mol\% Cs}$ medio em espec
trômetro de feixes simples. Variando
a resolução. Observe que a escala não é
linear

FIGURA 35

Relação de intensidades I/I_0
de KCl + 1 mol % CN medido em espectro-
metro de feixe simples.

mador e o recíproco da dispersão linear $D_1^{-1} = 128 \text{ Å/mm}$ da rede de difração para calcular a resolução dos espectros obtidos, esta foi variada de $13,1 \text{ cm}^{-1}$ até $2,9 \text{ cm}^{-1}$. Os picos de OCN^- começam a serem resolvidos à resolução de $9,4 \text{ cm}^{-1}$ e abaixo desta os picos serão cada vez melhor definidos até atingir a resolução de $2,9 \text{ cm}^{-1}$. Porém a intensidade do sinal tem diminuído bastante e portanto, o ruído tende a aumentar comparativamente com o sinal recebido.

Ao lado dos picos de OCN^- encontra-se o espectro de CN^- e tem meia largura apreciavelmente maior, portanto, a forma do espectro muda pouco no intervalo das resoluções acima tratadas. A temperatura de He líquido a largura do espectro de CN^- estreita-se drasticamente até uma meia largura em torno de $4,6 \text{ cm}^{-1}$ de modo que no espectrômetro de feixe simples bastaria usar, no monocromador, aberturas da ordem de $600 \text{ }\mu\text{m}$. Em temperaturas maiores a abertura das fendas podem ser gradualmente aumentadas, pois a banda vai alargando-se e como consequência haverá menos exigência na resolução.

Um bom teste para estes resultados é compará-los com os espectros obtidos num espectrofotômetro comercial, por exemplo, o Perkin-Elmer 180. Estes espectros, mostrados nas Figuras 36 e 37, também têm como parâmetro variável a resolução e abrangem o intervalo estudado com o espectrofotômetro de feixe simples montado no laboratório. Comparando ambos os resultados concluiu-se que o espectrômetro montado está em condi-

FIGURA 3 6

Relação de intensidades I/I_0
de $KCl + 1 \text{ mol } \%$ CN medido no espectrô-
metro Perkin Elmer.

FIGURA 37

Relação de intensidades I/I_0
de $\text{KCl} + 1 \text{ mol CN}$ medido no espectro
fotômetro Perkin Elmer variando a re-
solução.

ções de realizar medidas com um bom grau de resolução. A separação dos picos de OCN^- em ambos os casos é de 9 cm^{-1} .

O espectrômetro de feixe simples pode rapidamente ser convertido em configuração para emissão de CN^- (em $4,8\text{ }\mu\text{m}$ por excitação ótica direta em $2,4\text{ }\mu\text{m}$) colocando entre o cristal e a fonte um filtro passa alta (para radiação menor que $4\text{ }\mu\text{m}$) e mantendo o cristal num criostato à baixa temperatura.

A temperatura de operação da fonte de radiação é próxima dos 1000°C na qual obtém-se alta densidade de radiação em $2,4\text{ }\mu\text{m}$. O esquema de construção da fonte de radiação é mostrado na Fig. 3 com o chopper acoplado na saída do feixe.

A resistência de fio Kanthal de $1,5\text{ }\Omega/\text{m}$, permite uma dissipação de 26 W e a temperatura é medida com um termo-par de cromel-alumel introduzido no interior do núcleo de cobre.

O chopper tem um controle versátil da frequência entre 10 Hz e 600 Hz .

A temperatura de fusão do cobre é de 1080°C ; é bem próxima da temperatura de operação da fonte de radiação. Este fato provocou constantes problemas no funcionamento da fonte. O que provocou sérios transtornos na continuidade dos trabalhos para o estudo de emissão de CN^- por excitação direta em $2,4\text{ }\mu\text{m}$ em que a molécula é excitada no segundo harmônico decaindo por um fóton em $4,8\text{ }\mu\text{m}$ para o primeiro estado excitado e por sua vez decaindo novamente por um fóton para o estado fundamental.

- //// cimento refratário
- |||| manta refratária
- Alumina
- Alumina Globular

FIG. 38

Fonte de radiação de corpo negro e chopper

No futuro, serão estudadas novas maneiras para melhorar as condições de operação da fonte de radiação de corpo negro, como por exemplo construir um regulador de potência que faça um controle preciso da corrente que passa pela resistência de aquecimento do núcleo de cobre e desta maneira diminuir as flutuações de temperatura.

REFERÊNCIAS

- (1) Seaward, W.D. Low Temperature Physics - LT9, W. Daunt et al., Eds. (plenum Press, Inc., New York, 1965), p.1130.
- (2) Seaward, W.D. and Narayanamurti V., Phys. Rev. 148, 463 (1966).
- (3) Sievers, A.J. et al., Opt. lett 10, 122 (1984).
- (4) Field, G.R. and Sherman, W.F., J. Chem. Phys. 47, 2378 (1967).
- (5) Luty, F., Phys. Rev. B, 10, 3677 (1974).
- (6) Beyeler, H.U., Phys. Rev. B, 11, 3078(1975).
- (7) Góngora, A.D. and Luty, F., Solid State Comm. 14, 923 (1974).
- (8) Devonshire, A.F., Proc. Roy. Soc. (London) A 153, 601 (1936).
- (9) Yang, Y., and Luty, F., Phys. Rev. Lett. 51, 419 (1983).

- (10) Tkach, R.W., Gosnell, T.R. and Sievers, A.J., Opt. Let. 10, 122 (1984). .
- (11) Koch, K.P., Yang, Y. and Luty, F., Phys. Rev. B 29, 5840 , (1984).
- (12) Gosnell, T.R., Tkack, R.W. and Sievers, A.J., Infrared Phys. 25, 35 (1985). .
- (13) Yang, Y. et al., Phys. Rev. B 32, 2724 (1985). .
- (14) Gellermann, W. et al. Opt. Comm. 57, 196 (1986). .
- (15) Mollenauer, L.F., Rev. Sci. Instrum. 49, 809 (1978).
- (16) Nowick, A.S. and Heller, W.R., Adv. Phys. 12, 251 (1963).
- (17) Nye, J.F., "Physical Properties of Crystal" Ed. Oxford University Press (1957).
- (18) Li, M.S., Tese de Doutorado em Ciências (Física). Instituto de Física e Química de São carlos, Universidade de São Paulo (1978).
- (19) Schulman and Compton, "Color Center in Solids", Pergamon Press, The MICmillan Company, NY (1962).

- (20) Fowler, W.B., "Physics of Color Center", Academic Press, NY., (1968).
- (21) Narayanamurti, V. and Pohl, R.O., Rev. Mod. Phys., 42, 201 (1970).
- (22) Legay, F., Chemical and Biochemical Applications of Laser, C.B. Moore (Academic Press, New York, 1977), Vol.II.
- (23) Rebane, K.K., Saari, P.M. and Muring, T.H., Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, F.Williams (Plenum, New York, 1973).
- (24) Florian, R., Schwan, L.O. and Schmid, D., Phys. Rev. A 29 (1984).
- (25) Knox, W.H., Ph.D. Thesis, University of Rochester, 1983.
- (26) Moerner, W.E., Sievers, A.J. and Chraplyvy, A.R., Phys. Rev. Lett. 47, 1802 (1981).
- (27) Dubost, H., Abouat-Marguin, L. and Legay, F., Phys. Rev. Lett. 29, 145 (1972).
- (28) Luty, F., Z. Physik 160, 1 (1960).

- (29) Miehllich, A., Z. Physik 176, 168 (1963).
- (30) Pauling, L. Phys. Rev. 36, 430 (1930).
- (31) Tables Relating to Mathieu Function. (Columbia University Press, New York, 1951).
- (32) Moore, J.H., Davis, C.C. and Coplan, M.A., "Building Scientific Apparatus", Ed. Addison Wesley (1983).
- (33) Demtröder, W., "Laser Spectroscopy", Springer Verlag, NY, (1981).
- (34) Ver por exemplo+ Yariv, A., "Quantum Electronics", 2^a ed. John Wiley and Sons, NY (1975).
- (35) Gosnell, T.R., Tkach, R.W. and Sievers, A.J., Infrared Physics 25, 35 (1985).