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

ESPECTROSCOPIA DE DOIS FOTONS DE
TRANSIÇÕES $f \rightarrow f$ EM DEFEITOS EM
SÓLIDOS

Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Car-
los, Universidade de São Paulo
para o concurso de Livre-Docên-
cia.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos

1 9 8 4

Dedico este trabalho a
Beth, Leo, Gab e Gui

Este trabalho contou com o apoio financeiro da FINEP, FAPESP, do CNPq e FINEC.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Milton Ferreira de Souza, Sérgio Carlos Zilio, Máximo Siu Li pelos incentivos e discussões que foram fundamentais para a execução deste trabalho.

Aos estudantes Luiz Antonio de O. Nunes, Gabriel P. de Souza, Tomaz Catunda e Franklim M. Matinaga pela execução de grande parte deste trabalho.

Ao professor Michel A. Aegerter pelas discussões e empréstimos de equipamentos e partes para a montagem experimental.

Aos professores Silvestre Ragusa e Luiz Nunes de Oliveira pelas discussões teóricas sobre este trabalho.

Aos técnicos Domingos Aiello, Djalma A. Chinaglia, Nelson Maurici Antonio e Ercio Santoni pelos auxílios nas montagens, manutenção e construção de partes dos experimentos.

À Rosana pela paciência e dedicação em datilografar este trabalho.

Aos técnicos da Oficina Mecânica e Eletrônica pelos serviços.

À Beth pela paciência que teve em me suportar por todos estes anos, pelo amor que nos faz quase sempre feliz e pelos filhos que nós temos.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - Teoria de Absorção de Dois Ftons por Defei- tos Cristalinos	5
1.1. Teoria de interação da luz com a maté- ria e a absorção de dois ftons	5
1.2. Simetrias na expressão de $W^{(2)}$	10
1.3. Regras de seleção	15
1.4. Teoria de campo cristalino de simetria octaédrica	17
1.5. Termos de ordem superior em $W^{(2)}$	19
CAPÍTULO II - Antissimetria na Forma de Linha e Ressonân - cias de Fano	21
2.1. Ressonância de Fano	24
2.2. Ressonância de Fano em estados vibrôni- cos	31
CAPÍTULO III - Técnicas Experimentais	40
3.1. Procedimento experimental	41
3.2. Lasers	45
3.3. Eletrônica	47
CAPÍTULO IV - Resultados Experimentais	51
4.1. Estrutura do campo cristalino nos ní- veis ${}^6P_{7/2}$ e ${}^6P_{5/2}$ do Eu^{+2}	53
4.2. Forma das linhas de absorção de dois fo- tons	61

4.3. Efeito da temperatura na largura das li	
nhas de absorção de dois fotons	68
4.4. Formação de pares de Eu^{+2} observada pe-	
la absorção de dois fotons	72
CAPÍTULO V - Conclusão	75
REFERÊNCIAS	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	- Técnicas de espectroscopia	2
FIGURA 2	- Esquema de níveis na absorção de dois ftons.	6
FIGURA 3	- Estrutura dos níveis $^8S_{7/2}$, $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$ do Eu^{+2} em campos cristalinos de simetria O_h e C_{2v}	14
FIGURA 4	- Energia dos níveis $\Gamma^{(6)}$, $\Gamma^{(7)}$ e $\Gamma^{(8)}$ provenientes de $J = 7/2$ em uma simetria O_h como função de x	20
FIGURA 5	- Espectro de absorção (espalhamento de elétrons) do He	22
FIGURA 6	- Níveis de energia no modelo de Fano	23
FIGURA 7	- Níveis de energia do átomo de He	25
FIGURA 8	- Forma de linha das ressonâncias de Fano para diferentes valores de q	30
FIGURA 9	- Ressonância de Fano na transição $^4A_2 \rightarrow ^2E$ do $KMgF_3 + V^{+3}$	32
FIGURA 10	- Níveis vibrônicos no modelo para o cálculo da assimetria na forma de linha do Eu^{+2} como defeito em cristais iônicos	34
FIGURA 11	- Arranjo experimental típico para a técnica de espectroscopia de dois ftons	42
FIGURA 12	- Esquema de excitação utilizado em nossos experimentos de espectroscopia de dois ftons do Eu^{+2}	43
FIGURA 13	- Arranjo experimental utilizado	44
FIGURA 14	- Laser de corante utilizado no experimento ...	46
FIGURA 15	- Sistema de aquisição de dados desenvolvido para os experimentos	48

FIGURA 16 - Software do sistema de aquisição de dados ...	50
FIGURA 17 - Raiz quadrada do sinal de absorção de dois fo tons como função da intensidade do laser	52
FIGURA 18 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em CaF_2 na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$	54
FIGURA 19 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em CaF_2 na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$	55
FIGURA 20 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em KCl na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$	57
FIGURA 21 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em KI na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ a tempe ratura de 77°K	58
FIGURA 22 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em KI na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ a tempe ratura de 4°K	60
FIGURA 23 - Forma das linhas de absorção de dois ftons do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$	62
FIGURA 24 - Forma das linhas de absorção de dois ftons do $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$	63
FIGURA 25 - Formas das linhas de absorção de dois ftons em $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$	64
FIGURA 26 - Comparação da forma da linha de absorção de dois ftons do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ com uma Lorentzia- na	65
FIGURA 27 - Comparação da forma da linha de absorção de dois ftons do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ com uma Gaussiana	66
FIGURA 28 - Ajuste da forma da linha de absorção de dois ftons do $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$ por uma forma de Fano com $q = 10$	67

FIGURA 29 - Mesmo que a figura 18 mas a temperatura de 210°K	69
FIGURA 30 - Mesmo que a figura 18 mas a temperatura de 240°K	70
FIGURA 31 - Largura das linhas de absorção de dois fo- tons $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ como função da temperatura.	71
FIGURA 32 - Espectro de absorção de dois ftons do KCl $+ \text{Eu}^{+2}$ envelhecido, mostrando o aparecimento de linhas adicionais devido à formação de pa res de Eu^{+2}	73
FIGURA 33 - Mesmo que a figura 32 mas para cristais de $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$	74

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Transições de dois ftons permitidas para o Eu ⁺² em uma simetria O _h	16
TABELA II - Transições de dois ftons permitidas em uma simetria C _{2v}	17

RESUMO

Nós utilizamos a técnica de espectroscopia de dois fotons no estudo de transições $f \rightarrow f$, proibidas para um foton. O estudo foi realizado no íon de Eu^{+2} como impureza em cristais iônicos de CaF_2 , KCl e KI . As técnicas experimentais de lasers e microcomputadores foram completamente desenvolvidas em nossos laboratórios. Analisamos a perturbação do campo cristalino nos níveis estudados, a forma das linhas de absorção e o alargamento das linhas devido à interação com fonons óticos. Os resultados da perturbação do campo cristalino foram interpretados em termos de teoria de grupos e de teoria de campo cristalino. Encontramos formas de linhas assimétricas nas absorções do Eu^{+2} em KI que foram interpretadas em termos de ressonâncias de Fano. Observamos também a formação de pares de Eu^{+2} através da técnicas de dois fotons.

ABSTRACT

We have employed the two photon absorption spectroscopy to study some $f \rightarrow f$ transition of defect in ionic crystals. The experiments were carried out on Eu^{+2} in KCl , CaF_2 and KI and the experimental technique was completely developed, including most of the parts and equipment, in our laboratories. We have analyzed the crystal field perturbation on the levels; the line shape; and line broadening due to the interaction of defect with the optical phonons. Our experimental results of the crystal field perturbation were analysed with the use of group theory and crystal field theory. We have found assymmetric line shape in the two photon absorptions of Eu^{+2} in KI . This behavior was interpreted as Fano resonances. We have also observed the formation of pairs with this technique.

INTRODUÇÃO

A altas intensidades de luz, obtidas com as técnicas modernas de lasers, é possível provocar uma transição entre níveis eletrônicos de um átomo pela absorção de dois fotons. Nesse caso a diferença de energia entre os níveis eletrônicos deverá ser igual à soma das energias dos dois fotons absorvidos. Na figura 1 esquematizamos três diferentes técnicas de espectroscopia; espectroscopia de absorção de um foton (convencional), espectroscopia Raman e espectroscopia de dois fotons. Como veremos no capítulo II deste trabalho, as regras de seleção para absorção de dois fotons são idênticas às de espectroscopia Raman e complementares às de transições de um foton (transições permitidas por dipolo), sendo os níveis acessíveis nas duas primeiras técnicas normalmente não acessíveis pela técnica convencional de absorção de um foton. Na espectroscopia Raman a energia dos níveis acessíveis é igual à diferença entre os dois fotons envolvidos no processo, um incidente e outro espalhado, sendo portanto acessíveis com esta técnica, níveis com energia de até da ordem de alguns milhares de cm^{-1} , o que limita a técnica normalmente ao estudo de níveis vibracionais ou rotacionais não acessíveis pela técnica de espectroscopia no infravermelho. Com a técnica de espectroscopia de dois fotons os níveis acessíveis podem estar em energias correspondentes ao espectro visível, ultravioleta de vácuo, energias estas correspondentes à transições eletrônicas. Pode-se notar portanto, que as três técnicas citadas são complementares.

Apesar da técnica de absorção de dois fotons ter sido extensivamente empregada em física atômica, somente muito recentemente esta técnica foi utilizada com sucesso no estudo de defeitos em sólidos³. As dificuldades são várias, sendo a mais determinante

Figura 1 - Técnicas de espectroscopia. (a) Espectroscopia convencional de absorção de um foton. (b) Espectroscopia Raman. (c) Espectroscopia de absorção de dois fotons.

o dano induzido nos cristais sob as intensidades altas de luz envolvidas. Neste trabalho a técnica de espectroscopia de dois ftons foi empregada no estudo de transições proibidas por dipolo do íon Eu^{+2} como defeito em cristais iônicos.

O íon európio pode ser colocado substitucionalmente em cristais iônicos. Em cristais de CaF_2 o íon Eu^{+2} substitui o Ca^{+2} , ficando portanto submetido a um campo cristalino de simetria cúbica (O_h). Em halogenetos alcalinos (KCl , NaCl , etc.) o Eu^{+2} substitui os íons positivos da rede (K^+ , Na^+ , etc.) e para que haja compensação de cargas uma vacância positiva está sempre presente na vizinhança do európio. Devido à presença desta vacância, a simetria local do campo cristalino¹ sobre o európio fica reduzida para C_{2v} . O íon Eu^{+2} tem sete elétrons f em sua camada externa², com configuração $4f^7$, com estado fundamental $^8S_{7/2}$. A transição do estado fundamental para a configuração $4f^65d$ no qual um dos elétrons é levado para um nível d é permitida por dipolo, tendo sido estudada extensivamente^{4,5}. Tendo em vista que nesta transição o elétron é levado a um estado bastante externo (estado $5d$), há uma interação muito grande com os fonons da rede e a transição é observada como uma banda bastante larga com luminescência tendo um enorme deslocamento com relação à absorção⁴ ("Stokes shift").

Outros níveis da configuração $4f^7$ do Eu^{+2} , $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$, tem energia² que superpõe-se com a banda larga de absorção $4f^7 \rightarrow 4f^65d$. A transição do estado fundamental para estes outros níveis da configuração $4f^7$ não é permitida por dipolo, já que envolve níveis da mesma paridade. Recentemente, estas transições $f \rightarrow f$ do Eu^{+2} foram observadas pela técnica de absorção de dois ftons em cristais de CaF_2 e SrF_2 ^{6,7,8}. Como esperado, as linhas de absorção observadas são bastante estreitas, pois a interação com a rede é bastante fraca devido às transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ serem

internas ao íon, ou em outras palavras, o íon não muda de forma em consequência da transição. Na referência 8 um estudo detalhado da intensidade das linhas de absorção é feito.

No presente trabalho, algumas propriedades das transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{+2} em cristais de KCl, KI e CaF_2 foram pesquisados. Os problemas que estudamos, e que serão discutidos detalhadamente nos próximos capítulos, foram:

i) A estrutura dos níveis $^6P_{7/2}$ do Eu^{+2} , provocada pelo campo cristalino, foi estudada em termos das simetrias locais do campo cristalino, tendo sido dada ênfase nos cristais KCl e KI que tem simetria C_{2v} , não estudada anteriormente.

ii) Assimetria na forma da linha das absorções de dois ftons no Eu^{+2} em KI. Esta assimetria pode ser interpretada em termos de uma teoria similar à desenvolvida por Fano para explicar a assimetria na transição para os estados auto-ionizáveis do He.

iii) O alargamento da linha de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em CaF_2 como função da temperatura. O alargamento da linha foi interpretada como uma mistura das configurações $4f^7$ e $4f^65d$ provocada pelos fonons óticos.

iv) Formação de agregados de íons Eu^{+2} em KCl e KI. Em consequência da existência da vacância na vizinhança do európio nestes cristais, o íon pode se deslocar na rede cristalina e consequentemente formar agregados. Observamos esses agregados através do aparecimento de absorções extras no espectro de dois ftons.

CAPÍTULO I

TEORIA DE ABSORÇÃO DE DOIS FOTONS POR DEFEITOS CRISTALINOS

O processo de absorção de dois ftons entre dois níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$ é indicado na figura 2. Os níveis tem energias E_a e E_b e os ftons frequências ω_k e ω_q . Quando $E_b - E_a$ é igual $\hbar(\omega_k + \omega_q)$ a transição entre $|a\rangle$ e $|b\rangle$ pode ocorrer. Supomos que existe um nível intermediário $|n\rangle$ que não está em ressonância com nenhum dos ftons. O cálculo da probabilidade de absorção de dois ftons $W^{(2)}$ será feito na seção 1 deste capítulo através da teoria de perturbação em que a hamiltoniana de interação do átomo com o campo eletromagnético é tomada como perturbação sobre a hamiltoniana do átomo. Veremos naquela seção que $W^{(2)}$ é proporcional, a menos de constantes conhecidas, ao quadrado do elemento de matriz $\langle b|T|a\rangle$ onde T é o operador transição de dois ftons. O cálculo de $W^{(2)}$, e consequentemente das regras de seleção, se reduz portanto ao cálculo deste elemento de matriz. No problema em estudo, absorção de dois ftons por defeitos cristalinos, o cálculo deste elemento de matriz envolve a redução do operador T no grupo pontual do defeito, feito na seção 2, e a redução dos estados eletrônicos $|a\rangle$ e $|b\rangle$ no mesmo grupo, também descrito na seção 2. Feito estas operações as propriedades de multiplicação de grupo serão utilizadas na seção 3 para obtenção das regras de seleção. Na seção 4 estudaremos o campo cristalino.

1.1. Teoria de interação da luz com a matéria e a absorção de dois ftons

Nesta seção faremos uma revisão da teoria da interação da

Figura 2 - Absorção de dois fotons de frequência ω_k e ω_q entre uma transição entre os níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$.

luz com um eletron ligado a um potencial $V(r)$, obteremos a hamiltoniana do problema e através da teoria de perturbação, a probabilidade do processo de absorção de dois fotons. Maiores detalhes do cálculo podem ser encontrados nas referências 9 e 10.

Consideramos portanto, um eletron ligado a um potencial $V(r)$ que tem portanto uma hamiltoniana dada por

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \quad (1)$$

e auto-estados $|n\rangle$.

Quando este eletron interage com a radiação eletromagnética, caracterizada por um potencial vetor $\vec{A}(r,t)$, a hamiltoniana do problema é obtida através da substituição $\vec{p} \rightarrow (\vec{p} - \frac{e\vec{A}(r,t)}{c})$. já que a expressão em parênteses representa o momentum cinético quando se inclui o campo eletromagnético (modelo do átomo vestido). Com esta substituição em (1) obtemos a hamiltoniana do átomo sob a ação do campo eletromagnético

$$H = H_0 + H_{int}(t) \quad (2)$$

onde

$$H_{int} = - \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (3)$$

é a hamiltoniana de interação com a radiação, e que será considerada muito menor que H_0 para utilizarmos um tratamento perturbativo.

O vetor potencial é uma superposição das componentes de Fourier, cada uma com vetores de onda $\vec{k}$, podendo ser escrito sob a forma :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} (A_{\vec{k}}^0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{\vec{k}} t)} + \text{c.c.}) \quad (4)$$

onde $\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$ são os vetores de polarização e $A_{\vec{k}}^0$ as amplitudes da onda com vetor de onda $\vec{k}$ e polarização $\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$. Utilizando esta forma do potencial vetor em H_{int} e considerando apenas os termos que até segunda ordem de perturbação que descrevem a absorção de dois ftons, ou seja, os termos de $\vec{p} \cdot \vec{A}$ que envolve a absorção de um fton de frequência $\omega_{\vec{k}}$ ou outro de frequência $\omega_{\vec{q}}$ e o termo de $\vec{A}^2$ que envolve a absorção de dois ftons $\omega_{\vec{k}}$ e $\omega_{\vec{q}}$, H_{int} assume a seguinte forma:

$$H_{\text{int}} = - \frac{e}{mc} \left[\sum_{\vec{k}} \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}} A_{\vec{k}}^0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{\vec{k}} t)} - \sum_{\vec{q}} \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{q}} A_{\vec{q}}^0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{\vec{q}} t)} \right] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} A_{\vec{k}}^0 A_{\vec{q}}^0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{q}} e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} e^{-i(\omega_{\vec{k}} + \omega_{\vec{q}}) t} \quad (5)$$

Fazendo uso agora da teoria de perturbação dependente do tempo, até segunda ordem de perturbação de H_{int} , tendo como base os auto-estados $|n\rangle$ de H_0 obtemos que a amplitude de probabilidade de absorção de dois ftons, $M_{ba}^{(2)}$, em uma transição entre os níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$ como indicado na figura 1 é dada por:

$$M_{ba}^{(2)} = \frac{e^2}{c^2} \omega_{\vec{q}} \omega_{\vec{k}} A_{\vec{k}}^0 A_{\vec{q}}^0 \sum_n \left[\frac{\langle b | \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_{\vec{q}} \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_{\vec{k}}} + \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_{\vec{q}} \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar \omega_{\vec{q}}} \right] \quad (6)$$

A probabilidade de absorção de dois fotons é dada pela regra de ouro de Fermi

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ba}^{(2)}|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \quad (7)$$

que para o caso ressonante, isto é, a soma das energias dos fotons igual a diferença entre a energia dos níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$, podemos escrever

$$W^{(2)} = \frac{(2\pi)^3}{\hbar} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q \left| \sum_n \left[\frac{\langle b | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar\omega_k} + \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | a \rangle}{E_n - E_a - \hbar\omega_q} \right] \right|^2 \quad (8)$$

onde também utilizamos a relação $I_j = \frac{\omega_j^2}{2\pi c} |A_j^0|^2$ para escrevermos $W^{(2)}$ em função das intensidades de luz de vetor de onda j . É interessante observar a dependência de $W^{(2)}$ no produto das intensidades de luz das duas frequências, o que favorece o fenômeno em altas intensidades de luz. A dependência de $W^{(2)}$ com o inverso da diferença de energia do foton e dos estados intermediários $|n\rangle$, indica que a absorção de dois fotons pode ser favorecida caso exista um estado do átomo com energia próxima à energia de um dos fotons.

Podemos aqui definir o operador transição de dois fotons T como

$$T = \sum_n \left[\frac{\vec{\epsilon}_k \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{x} \cdot \vec{\epsilon}_q}{E_a - E_n - \hbar\omega_k} + \frac{\vec{\epsilon}_q \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{x} \cdot \vec{\epsilon}_k}{E_a - E_n - \hbar\omega_q} \right] \quad (9)$$

de forma que escrevemos $W^{(2)}$ como

$$W^{(2)} = \frac{(2\pi)^3}{\hbar} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q | \langle b | T | a \rangle |^2 \quad (10)$$

1.2. Simetrias na expressão de $W^{(2)}$

O objetivo desta seção é utilizar a teoria de grupos para obtermos as regras de seleção para absorção de dois fotons à partir da equação (10). Mostraremos como o tensor T se reduz nas representações dos grupos de interesse para o trabalho; O_h e C_{2v} e discutiremos como se reduzem, nas representações dos mesmos grupos, os estados envolvidos no problema. Chamando de Γ_b e Γ_a as representações irredutíveis dos auto-estados $|b\rangle$ e $|a\rangle$ respectivamente e Γ_T as representações irredutíveis de T , o teorema básico de teoria de grupos diz que somente se $\Gamma_b \times \Gamma_T \times \Gamma_a$ contém a representação identidade o elemento de matriz $\langle b | T | a \rangle$ será não nulo e a transição entre $|a\rangle$ e $|b\rangle$ será permitida. Os resultados discutidos a seguir são baseados no extenso trabalho de Inoue e Toyozawa (referência 2).

1.2.1. Redução de T nos Grupos O_h

Definindo os vetores de polarização dos dois fotons através de suas componentes no sistema cartesiano, ou seja $\vec{\epsilon}_k = l_k \hat{x} + m_k \hat{y} + n_k \hat{z}$ pode-se mostrar¹¹ que o tensor transição de dois fotons se reduz nas seguintes representações irredutíveis do grupo O_h :

$$T = C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_4 \Gamma^{(4)} \quad (12)$$

onde as constantes C_j dependem da direção de propagação da luz

no cristal e da polarização da luz através dos cossenos diretores do campo elétrico, como segue:

$$C_0 = (\ell_k \ell_q + m_k m_q + n_k n_q) \quad (13a)$$

$$C_1 = (\ell_k \ell_q + m_k m_q) + (m_k m_q + \ell_k \ell_q - 2n_k n_q) \quad (13b)$$

$$C_2 = (\ell_k m_q + m_k \ell_q) + (m_k n_q + n_k m_q) + (n_k \ell_q + \ell_k n_q) \quad (13c)$$

$$C_3 = (\ell_k m_q - m_k \ell_q) + (m_k n_q - n_k m_q) + (n_k \ell_q - \ell_k n_q) \quad (13d)$$

As constantes C_j podem ainda ser escritas em termos dos ângulos de Euler, para facilitar a análise dos dados experimentais. O resultado dessa álgebra pode ser encontrado nas referências 9 ou 12 para luz propagando em diferentes direções do cristal. Por exemplo, para os dois ftons propagando na direção $[1,0,0]$ do cristal, um com polarização na direção $\hat{z}$, $\alpha_k = 0$, as constantes C_j dependem da seguinte forma da polarização do outro fton

$$C_0 = \frac{1}{2} \cos^2 \alpha_q$$

$$C_1 = \cos^2 \alpha_q$$

(14)

$$C_2 = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q$$

$$C_3 = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q$$

é a probabilidade de transição depende de α_q , como segue

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

1.2.2. Redução de T no grupo C_{2v}

Para obtermos as representações irredutíveis de T no grupo C_{2v}^* (o * significa com inversão) utilizamos o método da correlação que nos permite decompor as representações de um grupo mais simétrico nas de um grupo menos simétrico. Uma consulta às tabelas de grupos das referências 13 e 14 mostra que esta decomposição tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)} &: A_1 \\ \Gamma^{(3)} &: A_1 + A_2 \\ \Gamma^{(4)} &: A_2 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(5)} &: A_1 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(6)} &: E' \\ \Gamma^{(7)} &: E' \\ \Gamma^{(8)} &: E' + E' \end{aligned} \tag{15}$$

e a probabilidade de absorção neste grupo tem a forma:

$$W^{(2)} = \frac{(2\pi)^3}{\hbar} \frac{e^4}{c^2} I_k I_q \{ \langle b | (C_0 + C_1 + C_2) A_1 + (C_1 + C_3) A_2 + \\ + (C_2 + C_3) B_1 + (C_2 + C_3) B_2 | a \rangle \}^2 \tag{16}$$

1.2.3. Estrutura dos níveis eletrônicos

Reduziremos agora as estados $^8S_{7/2}$, $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$ do Eu^{+2} em termos das representações irredutíveis dos grupos O_h e C_{2v} . Utilizando as tabelas de caráter das representações do grupo O_h , as tabelas de caráter de esféricos harmônicos com $J=7/2$ e $J=5/2$ no grupo O_h e as propriedades básicas de teoria de grupos mostra-se que a redução desses estados no grupo O_h tem a seguinte forma

$$\begin{aligned} ^8S_{7/2} &: \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \\ ^6P_{7/2} &: \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \\ ^6P_{5/2} &: \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \end{aligned} \quad (17)$$

No grupo C_{2v}^* os estados ficam reduzidos da seguinte forma

$$\begin{aligned} ^8S_{7/2} &: 4 E' \\ ^6P_{7/2} &: 4 E' \\ ^6P_{5/2} &: 3 E' \end{aligned} \quad (18)$$

Em vista dos resultados apresentados podemos construir a figura 3, que mostra a estrutura desses níveis eletrônicos quando sob a ação de um campo cristalino de simetria O_h e C_{2v} . Obviamente as separações entre níveis em qualquer dessas simetrias depende do conhecimento detalhado da parte radial da função de onda do eletrôn e de parâmetros do potencial do campo cristalino. Este tema será objetivo da seção 1.4.

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

1.3. Regras de seleção

As regras de seleção para transição de dois fótons podem agora ser obtidas. Como já foi mencionado, o elemento de matriz $\langle \Gamma_b | \Gamma_T | \Gamma_a \rangle$ somente será não nulo se o produto das representações $\Gamma_b \otimes \Gamma_T \otimes \Gamma_a$ contiver a matriz identidade. Consultando as tabelas de produto de representações do grupo O_h na referência 14 construímos a tabela I dos termos que tem contribuição não nula para o elemento de matriz de $W^{(2)}$.

Com a tabela I todas as regras de seleção para o grupo O_h ficam determinadas. A dependência de $W^{(2)}$ com os ângulos de polarização podem também ser obtidas à partir da tabela fazendo-se uso do C_j em termos dos ângulos de Euler, por exemplo para a luz propagando na direção $|1,0,0|$ esses coeficientes são dados nas eq. (15).

É importante notar que os elementos de matriz não nulos, por exemplo $\langle \Gamma^{(6)} | \Gamma^{(1)} | \Gamma^{(6)} \rangle$, devem ser escritos em termos de constantes, pois estes envolvem elementos de matriz da parte radial da função de onda, constantes essas que não serão calculadas aqui.

TABELA I

$ b\rangle \backslash a\rangle$	$\Gamma^{(6)}$	$\Gamma^{(7)}$	$\Gamma^{(8)}$
$\Gamma^{(6)}$	$C_0 \Gamma^{(1)} + C_3 \Gamma^{(4)}$	$C_2 \Gamma^{(5)}$	$C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$
$\Gamma^{(7)}$	$C_2 \Gamma^{(5)}$	$C_0 \Gamma^{(1)} + C_3 \Gamma^{(4)}$	$C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$
$\Gamma^{(8)}$	$C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$	$C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$	$C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + 2 C_3 \Gamma^{(4)}$

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

Para a simetria C_{2v} os estados iniciais e finais do elemento de matriz de T tem simetria E' . Consultando as tabelas de produto de representações deste grupo observamos que todos termos do elemento de matriz (equação 16) contém a identidade, sendo portanto não nulos, o que é resumido na tabela II.

TABELA II

<div><div> a></div><div> b></div></div>	E'
E'	$(C_0 + C_1 + C_2)A_1 + (C_1 + C_2)A_2 + (C_2 + C_3)B_1 + (C_2 + C_3)B_2$

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

1.4. Teoria de campo cristalino de simetria octaédrica

Na seção anterior fizemos a redução dos estados eletrônicos da configuração $4f^7$ do Eu^{+2} nos grupos O_h e C_{2v} e pudemos obter a estrutura dos níveis resultantes, sem no entanto termos obtido informação sobre o valor das separações entre os níveis. Nesta seção mostraremos como a separação relativa entre os níveis pode ser obtida a partir do conhecimento da simetria do campo cristalino. Não é interessante fazer o mesmo tipo de cálculo para a simetria C_{2v} já que esta é muito baixa e portanto seriam necessários muitos parâmetros para descrever a energia dos níveis.

A hamiltoniana H_0 introduzida no início deste capítulo pode ser escrita em detalhe como

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r) \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i + eV_{\text{cris}} \quad (19)$$

onde foram incluídos termos do átomo livre (os quatro primeiros termos) e o potencial do campo cristalino (último termo). No caso de íons terras raras o termo do campo cristalino é bastante fraco comparado com todos os outros termos de H_0 e podemos portanto, tratar V_{cris} como perturbação sobre os níveis do íon livre, sem levar em conta mistura de configurações. Neste caso escrevemos

$$H_0 = H_{\text{livre}} + eV_{\text{cris}}$$

A expressão geral para representar o potencial cristalino é uma superposição de esféricos harmônicos

$$V_{\text{cris}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell m} r^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (20)$$

O campo cristalino descrito em (20) deve satisfazer as operações de simetria do grupo a que o potencial pertence. No caso do grupo O_h essa restrição simplifica enormemente o problema e o potencial fica escrito como uma soma de apenas seis esféricos harmônicos e apenas duas constantes¹⁵; B e x.

$$V_{0h} = B x r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + \\ + (1 - |x|) r^6 \left[\sqrt{\frac{3}{14}} Y_6^0 + \sqrt{\frac{3}{14}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (21)$$

O método a ser utilizado neste trabalho consistirá em, a partir dos dados experimentais para obter as constantes B e x do potencial cristalino. Para facilitar esse trabalho utilizaremos a referência 15 que apresenta um estudo da estrutura de níveis eletrônicos de diversos J em função do parâmetro x , parâmetro esse que dá a intensidade relativa das contribuições dos esféricos harmônicos com $\ell = 6$ e $\ell = 4$. Por exemplo, para $J = 7/2$ podemos obter da referência 15 a energia dos níveis em função de x , mostrado na figura 4.

1.5. Termos de ordem superior em $W^{(2)}$

Recentemente foi demonstrado⁸ que em um cálculo realista das intensidades de absorção de dois fótons por defeitos em cristais é necessário a inclusão de termos de ordem superior no cálculo de $W^{(2)}$. Para descrever a intensidade de absorções de dois fótons em $Gd^{+3} : LaF_3$ por exemplo, Downer⁸ teve que incluir em $W^{(2)}$ termos de quarta e sexta ordem de perturbação. Como não estaremos interessados em intensidades absolutas ou intensidades relativas entre diferentes configurações, não discutiremos este problema neste trabalho.

Figura 4 - Energia dos níveis $\Gamma^{(6)}$, $\Gamma^{(7)}$ e $\Gamma^{(8)}$ provenientes de $J = 7/2$ em uma simetria O_h como função de x .

CAPÍTULO II

ANTISSIMETRIA NA FORMA DE LINHA E RESSONÂNCIAS DE FANO

Entre os fenômenos mais interessantes encontrados no espectro de gases nobres estão as formas assimétricas das linhas dos estados auto-ionizáveis. Essas linhas ocorrem quando a energia de um nível coincide com a energia de um contínuo e que foram descobertas em 1935¹⁶. Na figura 6 o fenômeno é mostrado através da absorção do He no VUV. Somente trinta anos mais tarde essa assimetria ficou entendida completamente através do clássico trabalho de Fano¹⁷. O fenômeno ocorre devido a efeitos de interferência entre as duas maneiras, representadas na figura 6, em que o elétron pode ser foto-ionizado: diretamente do estado fundamental para o contínuo (caminho T_1 na figura 6) ou do estado fundamental para o estado auto-ionizável e daí para o contínuo através de um acoplamento V entre o estado auto-ionizável e o contínuo (caminho T_2 seguido de V na figura 6). Fano mostrou (seus cálculos serão discutidos na seção seguinte) que a interferência é construtiva em um lado da linha e destrutiva do outro e que a curva pode ser parametrizada através de um único parâmetro, q .

Na absorção de dois fótons do Eu^{+2} observamos uma assimetria na forma de linha em um dos cristais estudados. Esta assimetria pode ser explicada em termos de uma teoria similar à de Fano. Este cálculo foi desenvolvido por nós e será apresentado na seção 2.2.

Figura 5 - Espectro de absorção (espalhamento de eletrons) do He.

Figura 6 - Níveis de energia no modelo de Fano.

2.1. Ressonâncias de Fano

Em átomos de dois elétrons, o contínuo de absorção acima do limite de ionização apresenta uma estrutura bastante complexa de níveis. Esta estrutura é devido aos chamados estados auto-ionizáveis que tem energia acima do primeiro limite de ionização. Nos estados auto-ionizáveis os dois elétrons são excitados simultaneamente, e a auto-ionização pode ocorrer devido à possibilidade de um dos elétrons decair para o estado fundamental e o outro ficar com energia acima do nível de ionização. Na figura 7 os níveis do He são mostrados para exemplificar esta situação.

A presença de um contínuo superposto aos níveis discretos, provoca uma assimetria na forma da linha como já citado. Vejamos agora como é o formalismo desenvolvido para o fenômeno por Fano¹⁷.

Supomos que o átomo tem hamiltoniana H com auto-estados discretos $|y\rangle$ e contínuos $|\psi_E\rangle$ de tal forma que

$$\langle y | H | y \rangle = E_y \quad (22)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \psi_{E''} \rangle = E' \delta(E' - E'') \quad (23)$$

Suporemos que os estados discretos e contínuos podem ter aproximadamente a mesma energia. Isto significa que teoria de perturbação não degenerada não poderá ser utilizado no problema e também que o elemento de matriz de H entre estados discretos e contínuo é não nulo. Usaremos para este elemento de matriz fora da diagonal o símbolo V_{kE}

$$V_{kE} = \langle y | H | \psi_E \rangle \quad (24)$$

Figura 7 - Níveis de energia do átomo de He.

O procedimento usual consiste em diagonalizar a hamiltoniana. A diagonalização produz um novo conjunto de auto-estados $|\beta_E\rangle$ que é a seguinte combinação linear de $|y\rangle$ e $|\psi\rangle$

$$|\beta_E\rangle = a(E)|y\rangle + \int b_{E'}(E)|\psi_{E'}\rangle dE' \quad (25)$$

Aplicando a hamiltoniana em $|\beta_E\rangle$ e contraindo com $|y\rangle$ e com $|\psi_{E'}\rangle$ obtemos as duas relações

$$aE_y + \int b_{E'} V_{E'}^* dE' = aE \quad (26a)$$

$$aV_{E'} + b_{E'}(E' - E) = 0 \quad (26b)$$

que resolvidas nos permitem encontrar o valor de $b_{E'}$. Cuidado deve ser tomado para achar a solução de (26), pois V_E obtido de (26b) é singular em $E' = E$. Esta dificuldade foi ultrapassada por Fano através do procedimento desenvolvido por Dirac. A solução formal tem a forma

$$b_{E'} = aV_{E'} \left[\frac{1}{(E - E')} + Z(E) \delta(E' - E) \right] \quad (27)$$

onde $Z(E)$ é uma função a ser determinada pela substituição de $b_{E'}$ na equação (26a). Procedendo desta forma o valor obtido é

$$Z(E) = \left[E - (E_y + P \int \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} dE') \right] / |V_E|^2 \quad (28)$$

O valor principal da integral no parênteses é algumas vezes interpretado como um deslocamento de energia no estado discreto $|y\rangle$ devido à presença do contínuo. Escrevendo este termo como $F(E)$ temos

$$Z(E) = \left[E - (E_y + F(E)) \right] / |V_E|^2 \quad (29)$$

A condição de ortonormalidade dos estados contínuos e o valor encontrado para b_E determinam o valor de a

$$|a|^2 = \frac{|V_E|^2}{[E - (E_y + F(E))]^2 + \pi^2 |V_E|^4} \quad (30)$$

Desta forma temos determinado a função de onda $|\beta_E\rangle$ que diagonaliza H ; expressão (25).

Definindo

$$\Delta = - \text{Arc tg} (\pi / Z(E)) \quad (31a)$$

podemos reescrever as expressões (27) e (30) como

$$b_{E'} = \frac{V_{E'}}{\pi V_E} \cdot \frac{\text{sen } \Delta}{(E - E')} - \cos \Delta \delta(E - E') \quad (31b)$$

$$a = \frac{\text{sen } \Delta}{\pi V_E} \quad (32)$$

O parâmetro Δ é interpretado com o "phase shift" das funções de onda contínua causado pela interação com o discreto. É interessante observar a variação súbita que ocorre em Δ quando $Z(E) = 0$, ou seja quando $E = E_y + F(E)$. Voltaremos a esse ponto mais tarde.

O objetivo final desta seção é calcular a probabilidade de transição para os auto-estados $|\beta_E\rangle$ a partir do estado fundamental. Suporemos que um operador genérico T , que pode muito bem

ser o operador transição de dois ftons, é o responsável pela transição eletrônica entre um estado fundamental $|f\rangle$ e os auto-estados $|\beta_E\rangle$. A probabilidade de transição será proporcional portanto ao quadrado do elemento de matriz $\langle\beta_E|T|f\rangle$. Utilizando as expressões (31), (32) e (25) obtemos

$$\langle\beta_E|T|f\rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \left[\langle\phi|T|f\rangle \sin \Delta - \langle\psi_E|T|f\rangle \cos \Delta \right] \quad (33)$$

onde

$$|\phi\rangle = |y\rangle + P \int dE' \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{(E - E')} \quad (34)$$

é o estado discreto $|y\rangle$ modificado pela mistura de estados do contínuo. A variação súbita de sinal de Δ quando E passa pela ressonância, isto é, $E = E_y + F(E)$, causa uma mudança de sinal entre as contribuições de $\langle\phi|T|f\rangle$ e $\langle\psi_E|T|f\rangle$ na equação (33) já que $\cos \Delta$ é par em Δ e $\sin \Delta$ impar. Isto significa que quando tomarmos o quadrado de $\langle\beta_E|T|f\rangle$ para obtermos a probabilidade de transição teremos uma interferência entre os dois termos e esta interferência será construtiva de um lado da ressonância e destrutiva do outro.

Calcularemos agora a probabilidade de transição. Para tal definimos a variável energia reduzida ϵ por

$$\epsilon = -\cot \Delta = \frac{E - E_y - F(E)}{\pi |V_E|^2} = \frac{E - E_y - F(E)}{\Gamma/2} \quad (35)$$

onde $2\pi\Gamma$ é a largura de linha do estado auto-ionizável $|y\rangle$. Definimos também o parâmetro q por

$$q = \frac{\langle\phi|T|f\rangle}{\pi V_E^* \langle\psi_E|T|f\rangle} \quad (36)$$

que é a razão entre a probabilidade de transição para o estado discreto modificado e a probabilidade de transição para o contínuo. Com esses parâmetros definidos calculamos a razão entre probabilidade de transição para os auto-estados $|\beta_E\rangle$, normalizada para a probabilidade de transição para o contínuo e obtemos:

$$\left[\frac{\langle \beta_E | T | f \rangle}{\langle \psi_E | T | f \rangle} \right]^2 = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} = 1 + \frac{q^2 - 1 + 2q}{1 + \epsilon^2} \quad (37)$$

Na figura 8 a forma de linha gerada pela expressão (37) é mostrada para diferentes valores de q . A forma assimétrica da absorção, provocada pela interferência entre os dois termos de $\langle \beta_E | T | f \rangle$ descrita pela família de curvas da equação (37) é a assinatura das ressonâncias de Fano. É interessante notar que para um parâmetro q muito maior que 1 a forma da linha tende a ficar simétrica e que para $q = 0$ a transição aparece na realidade como uma anti-transição.

Figura 8 - Forma de linha das ressonâncias de Fano para diferentes valores de q .

2.2. Ressonância de Fano em estados vibrônicos

Nesta seção estudaremos um fenômeno bastante similar à ressonância de fano descrita na seção anterior, sendo que aqui o contínuo de absorção será substituído por uma banda de absorção larga de uma transição vibrônica. Os resultados obtidos aqui serão utilizados no estudo da forma de linha das transições de dois fons de Eu^{+2} em cristais iônicos.

O aparecimento da forma de linha assimétrica ou anti-ressonância no espectro de absorção de defeitos em sólidos já foi tratado em alguns artigos em termos de forma de linha de Fano. Shibatani e Toyozawa¹⁸ fizeram o cálculo teórico da forma de linha da absorção de um nível de um defeito que tem energia maior que a energia da banda proibida de um cristal. O processo é idêntico ao descrito por Fano e a forma de linha pôde ser expressa por uma equação idêntica à equação (37). Posteriormente Sturge et al¹⁹ desenvolveram a teoria para a forma de linha de absorção de um defeito que tem uma linha de zero fonon superposta a uma banda vibrônica, sendo os dois níveis acoplados pela interação spin-órbita. Eles mostraram que a forma de linha obtida pôde também ser escrita em uma expressão similar à de Fano com o parâmetro q definido de outra forma. Os resultados de Sturge foram utilizados no estudo do espectro do $\text{KMgF}_3 + \text{V}^{+2}$ com sucesso (figura 9). Posteriormente esses resultados foram utilizados por A. Lempicki et al²⁰ para explicar antiressonâncias presentes nas absorções de Cr^{+3} em vidro.

A teoria que desenvolveremos aqui é similar à de Sturge mas leva em conta que tanto a banda vibrônica quanto a de zero fonon tem transições permitidas e que um acoplamento genérico existe entre as duas absorções. Começamos definindo os níveis de energia do problema.

Para um defeito em um sólido, segundo a aproximação de

Figura 9 - Transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ do $KMgF_3 + \nu^{+3}$ após subtração do fundo de absorção. A linha contínua é a expressão de Fano (equação 37) com parâmetro $q = 1.3$.

Born-Oppenheimer os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser tratados separadamente, já que o segundo é bem mais lento que o primeiro. Desta forma os níveis eletrônicos + vibracionais, "vibrônicos", podem ser encontrados resolvendo-se os estados vibracionais para o potencial adiabático apropriado para os estados eletrônicos. Na figura 10 esses potenciais são apresentados esquematicamente, em função da coordenada generalizada Q , para três níveis eletrônicos, $|\psi_0\rangle$ = fundamental, $|\psi_1\rangle$ = estado excitado 1 e $|\psi_2\rangle$ = estado excitado 2. $|\phi_n\rangle$ representam os auto-estados vibracionais que são auto-funções do oscilador harmônico.

A probabilidade de transição entre quaisquer desses estados será proporcional a $\langle \psi_i | H_{int} | \psi_j \rangle \langle \phi_k | \phi_l \rangle$ já que o operador H_{int} , que faz a transição eletrônica, não atua nas coordenadas nucleares. Para um eletrão no estado fundamental $|\psi_0\rangle$ $|\phi_0\rangle$, a transição para o estado eletrônico 2 somente será possível para o nível $|\psi_2\rangle$ $|\phi_0\rangle$, transições de zero fonon, já que os dois potenciais tem a mesma coordenada de equilíbrio $Q = 0$ e as funções de onda do oscilador harmônico são ortonormais. Para uma transição eletrônica entre estado fundamental e estado eletrônico 1 a probabilidade de transição será proporcional a $\langle \psi_0 | H_{int} | \psi_1 \rangle \langle \phi_0 | \phi_m \rangle$. Como os estados ϕ_m tem coordenada de equilíbrio diferente do estado fundamental o elemento de matriz $\langle \phi_0 | \phi_m \rangle$ será diferente de zero para qualquer m . Neste caso o espectro de absorção aparece como um contínuo devido à excitação de um número muito grande de estados vibrônicos.

Tomemos como ponto de partida $|\psi_0 \phi_0\rangle$ e $|\psi_1 \phi_0\rangle$ níveis como indicado na figura 10. Neste caso o espectro de absorção terá, como explicado, uma linha estreita de zero fonon $|\psi_0 \phi_0\rangle \rightarrow |\psi_2 \phi_0\rangle$ superposto a uma banda larga que é composta das transições $|\psi_0 \phi_0\rangle \rightarrow |\psi_1 \phi_m\rangle$ todas permitidas. Usaremos o símbolo $|ij\rangle$ pa

Figura 10 - Níveis vibrônicos no modelo para o cálculo da assimetria na forma de linha do Eu^{+2} como defeito em cristais iônicos.

ra $|\psi_i \phi_j\rangle$ e $\hbar\epsilon$ e $\hbar\eta$ para as energias dos estados $|\psi_1 \phi_o\rangle$ e $|\psi_2 \phi_m\rangle$ respectivamente, ou seja $H_o |\psi_1 \phi_o\rangle = \hbar\epsilon |\psi_1 \phi_o\rangle$ e $H_o |\psi_2 \phi_m\rangle = \hbar\eta |\psi_2 \phi_m\rangle$. Para um tempo qualquer a função de onda do eletrôn será uma superposição de todos estados permitidos

$$|\beta(t)\rangle = |00\rangle + \sum_m y_m(t) |1m\rangle + x(t) |2o\rangle \quad (38)$$

Consideramos a hamiltoniana do sistema como

$$H = H_o + H_{2\omega} + H_I \quad (39)$$

onde H_o é a hamiltoniana do defeito, $H_{2\omega}$ é a hamiltoniana de transição de dois fotons e H_I a hamiltoniana de acoplamento entre os níveis 2 e 1. Para simplificar os cálculos suporemos que os dois fotons absorvidos na transição são idênticos e utilizamos uma simplificação da equação (5) para $H_{2\omega}$.

$$H_{2\omega} = \mu E^2 e^{-i2\omega t} \quad (4)$$

onde μ é o momento do operador transição de dois fotons e ω a frequência dos fotons.

Também utilizaremos

$$\langle 2o | H_{2\omega} | oo \rangle = \mu_2 \hbar E^2 e^{-i2\omega t} \quad (41)$$

$$\langle 1m | H_{2\omega} | oo \rangle = \mu_1 \hbar \langle m | o \rangle E^2 e^{-i2\omega t} \quad (42)$$

para o elemento de matriz da transição de dois fotons onde μ_1 e μ_2 são os momentos da transição. O elemento de matriz da hamiltoniana de acoplamento entre os estados 1 e 2 é dado por

$$\langle 20 | H_I | 1m \rangle = \Omega \hbar \langle 0 | m \rangle \quad (43)$$

Utilizando as expressões (38), (41), (42) e (43) na equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \beta(t) \rangle = H_0 + H_{2\omega} + H_I | \beta(t) \rangle \quad (44)$$

contraída com $|20\rangle$ e $|1m\rangle$ obtemos as duas equações de movimento para $x(t)$ e $y(t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} y_m(t) = \mu_2 \hbar \langle m | 0 \rangle E^2 e^{-i2\omega t} + \eta \hbar y_m(t) + \Omega \hbar x(t) \langle m | 0 \rangle \quad (45)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} x(t) = \mu_1 \hbar E^2 e^{-i2\omega t} + \Omega \hbar \sum_m y_m(t) \langle 0 | m \rangle + \epsilon \hbar x(t) \quad (46)$$

onde também foi assumido que os elementos de matriz $\langle 1m | H_{2\omega} | 20 \rangle$, $\langle 20 | H_{2\omega} | 1m \rangle$, $\langle 20 | H_{2\omega} | 20 \rangle$, $\langle 1m | H_{2\omega} | 20 \rangle$, $\langle 1m | 20 \rangle$, $\langle 20 | 1m \rangle$, $\langle 1m | H_I | 1m \rangle$, $\langle 20 | H_I | 20 \rangle$ são todos nulos.

Procurando soluções que oscilam com frequência 2ω , ou seja

$$y_m(t) = y_m e^{-i2\omega t} \quad (47)$$

$$x(t) = x e^{-i2\omega t}$$

obtemos as expressões para $x(t)$ e $y_m(t)$

$$(2\omega - \eta) y_m = \mu_1 E^2 \langle m | 0 \rangle + \Omega x \langle m | 0 \rangle \quad (48)$$

$$(2\omega - \epsilon) x = \mu_2 E^2 + \Omega \sum_m y_m \langle 0 | m \rangle \quad (49)$$

Substituindo y_m de (48) em (49) obtemos

$$(2\omega - \epsilon)x = \mu_2 E^2 + (\Omega \mu_1 E^2 + \Omega^2 x) \sum_m \frac{| \langle m | o \rangle |^2}{2\omega - \eta} \quad (50)$$

Denominando

$$\sum_m \frac{| \langle m | o \rangle |^2}{2\omega - \eta} = G(\omega) \quad (51)$$

obtemos

$$x(t) = \mu_1 + \frac{\Omega \mu_2 + \Omega^2 \mu_1 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \frac{\langle m | o \rangle}{2\omega - \eta} E^2 e^{-i2\omega t} \quad (52)$$

e

$$y_m(t) = \left[\frac{\mu_2 + \Omega \mu_1 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right] E^2 e^{-i2\omega t} \quad (53)$$

O termo $G(\omega)$ dá justamente a forma da banda de absorção contínua, isto é, da transição $|oo\rangle \rightarrow |1m\rangle$.

Calculado $x(t)$ e $y_m(t)$ podemos agora calcular a susceptibilidade não linear $X_{NL}^{(2)}$ através de

$$P_{NL}^{(2)} = N \langle \beta(t) | \mu | \beta(t) \rangle = X_{NL}^{(2)} E^2 e^{-i2\omega t} \quad (54)$$

onde $P_{NL}^{(2)}$ é a polarização não linear e N é o número de defeitos por unidade de volume. Substituindo os valores de $x(t)$ e $y_m(t)$ obtidos na expressão de $|\beta(t)\rangle$ e utilizando este na expressão (54) obtemos

$$X_{NL}^{(2)} = N \hbar \frac{[(2\omega - \epsilon) \mu_1^2 + 2\Omega \mu_1 \mu_2] G + \mu_2^2}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \quad (55)$$

Para obtermos informação da forma da linha tomamos a parte imaginária de $X_{NL}^{(2)}$, pois $\text{Im}(X)$ é proporcional à absorção.

$$\begin{aligned} \text{Im}(X_{NL}^{(2)}) = N h \mu_1^2 G_2 & \frac{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1)(2\omega - \epsilon + 2\Omega\mu_2/\mu_1)}{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1) + (\Omega^2 G_2)} \\ & + \frac{\Omega^2 G_1 (2\omega - \epsilon + 2\Omega\mu_2/\mu_1) + \Omega^2 \mu_2^2/\mu_1^2}{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1)^2 + (\Omega^2 G_2)^2} \end{aligned} \quad (56)$$

onde $G(\omega)$ foi escrito em termos de sua parte real e imaginária, isto é, $G(\omega) = G_1 + i G_2$.

A equação (56) pode ser reescrita sob a forma

$$\text{Im}(X_{NL}^{(2)}) = N h \mu_1^2 G_2 \frac{(\xi + q)^2}{\xi^2 + 1} \quad (57)$$

onde

$$\xi = \frac{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \quad (58)$$

e

$$q = \frac{G_1}{G_2} + \frac{\mu_2}{\Omega G_2 \mu_1} \quad (59)$$

A expressão para a forma de linha da absorção, equação (57), ficou exatamente igual à de Fano, equação (37). O parâmetro ξ é proporcional à diferença entre o dobro da energia do laser (2ω) e a energia do nível 2 corrigida pelo acoplamento com o contínuo ($\epsilon + \Omega^2 G_1$) dividida por $\Omega^2 G_2$. Este último termo é proporcional à largura de linha do nível 2, já que Ω é o acoplamento

entre 1 e 2 que faz o nível 2 decair.

O parâmetro q aqui encontrado (equação 59) tem dois termos. O primeiro é idêntico ao encontrado por Sturge¹⁹ que é a razão entre as partes reais e imaginária de $G(\omega)$ e o segundo, é semelhante ao q de Fano que é a razão entre os momentos das transições para os estados 2 e 1, ou seja, razão entre as amplitudes de absorção entre os estados discreto e o contínuo.

Encontramos portanto, uma expressão para a forma da linha idêntica à de Fano, para a absorção de dois fótons em um sistema em que temos uma linha de zero fonon superposta a uma absorção vibrônica.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreveremos as técnicas de laser e eletrônicas desenvolvidas para execução deste trabalho de ótica não linear.

Como foi discutido na introdução, o aparecimento dos fenômenos de ótica não linear e em particular da absorção de dois ftons, se dá apenas a altas intensidades de luz. Para obter essas intensidades se faz necessário a utilização de lasers, principalmente de lasers pulsados, que em sistemas de laboratório podem atingir potências da ordem de centenas de megawatts. Na espectroscopia de dois ftons os lasers devem também ser sintonizáveis, sendo utilizados para este fim lasers de corante. Na seção 2 deste capítulo, descrevemos o sistema de lasers desenvolvido.

Nos experimentos descritos o sinal observado é bastante fraco, sendo necessário tratar e fazer muitas médias para se obter um bom espectro. Para flexibilizar este processo de obtenção de espectros, desenvolvemos um sistema de aquisição de dados controlado por microcomputador que automatiza completamente a experiência, fazendo as médias necessárias, controlando a frequência do laser e outras variáveis do experimento. Na seção 3 deste capítulo descreveremos brevemente este sistema.

3.1. Procedimento experimental

Um experimento típico de espectroscopia de dois ftons é esquematizado na figura 11. Dois lasers são utilizados como fonte de luz que incidem na amostra em estudo. As técnicas de detecção podem ser basicamente duas: absorção e luminescência. Na técnica de absorção a intensidade de um dos lasers é monitorada em função da presença do segundo laser, que tem frequência variável. Na técnica de luminescência um detector (detector 3 na figura 11) monitora a luminescência de uma transição que só ocorre se os dois ftons dos lasers forem absorvidos. Em nosso experimento utilizaremos o segundo tipo de arranjo.

Os níveis envolvidos no estudo do Eu^{+2} que aqui apresentamos é mostrado na figura 12. A absorção de dois ftons é feita entre dois níveis da configuração $4f^7$. O nível excitado transfere a excitação para a configuração $4f^65d$, através do acoplamento H_I discutido na seção 3.2, sendo que este último decai, emitindo a radiação azul que é detectada. Nos experimentos executados, os dois ftons absorvidos provém do mesmo laser, com λ que varia de 7100 a 7300 Å. É interessante notar que a transição $4f^7 \rightarrow 4f^7$ é proibida por dipolo, portanto o decaimento do estado excitado $4f^7$ não pode acontecer diretamente para o estado fundamental.

Na figura 13 mostramos a montagem experimental utilizada. Um laser de Nd:YAG modelo DCR 1 da firma Quanta-Ray é utilizado para bombear o laser de corante. O comprimento de onda do Nd:YAG é 1.06μ . O segundo harmônico ($\lambda = 532 \text{ nm}$) é gerado através de um cristal de KDP* para ser injetado como fonte de energia no laser de corante descrito na seção 2. Este laser de corante é também amplificado através de um amplificador saturado e incide sobre o cristal em estudo, que está situado dentro de um dewar de hélio líquido.

Figura 11 - Arranjo experimental típico para a técnica de espectroscopia de dois fotons.

Figura 12 - Esquema de excitação utilizado em nossos experimentos de espectroscopia de dois fotons do Eu^{+2} .

Figura 13 - Arranjo experimental utilizado.

quido. A emissão do cristal é detectada transversalmente por uma fotomultiplicadora ITT FW 130, sendo que um filtro que barra a luz do laser é colocado entre o cristal e a fotomultiplicadora. O sinal da fotomultiplicadora é coletado pelo sistema de aquisição de dados através de um integrador de gate. O sistema de aquisição é sincronizado ao laser através do seu "trigger" que dispara o processo de interrupção do microcomputador. O microcomputador controla o comprimento de onda do laser de corante através de um motor de passos e é ligado ao computador VAX 11/780 para troca de dados e programas entre os dois computadores. Também está ligado ao sistema de aquisição de dados um display CRT, através de dois conversores digital analógico, para que os dados possam ser vistos durante a aquisição de dados. Na seção 3 descreveremos melhor este sistema.

3.2. Lasers

Descrevemos aqui apenas o laser de corante construído para o experimento, já que o laser Nd:YAG é um equipamento comercial. O laser de corante foi, com exceção da rede de difração, totalmente construído por nós, inclusive todos componentes óticos do experimento. A cavidade é esquematizada na figura 14. O segundo harmônico do Nd:YAG incide perpendicular à página. A cavidade é fechada de um lado pela cunha e do outro pela rede de difração em Littrow. O expensor de feixe é um conjunto de prismas, todos com ângulo $\alpha = 38^\circ$. A luz entra em cada prisma em ângulo de Brewster e sai normal à face oposta. A ampliação de largura do feixe em cada prisma é $(\cos \alpha / \cos \theta_B)$ sendo que a ampliação no nosso conjunto de quatro prismas é de aproximadamente 4. Este expensor de feixe é utilizado para que o feixe ilumine um grande número de

Figura 14 - Laser de corante utilizado no experimento.

linhas da rede de difração, aumentando a resolução do laser. Os prismas tem "coating" anti-refletor nas faces em que a luz sai normal. O corante circula na cubeta forçado por uma bomba com acoplamento magnético.

A rede de difração de Littrow pode girar através de um suporte micrométrico controlado pelo motor de passos. A saída de luz neste laser se dá pela cunha. Utilizamos um estágio de amplificador para aumentar a potência do laser. Este amplificador nada mais é que uma cubeta, também com corante circulando e bombeada pelo segundo harmônico do Nd:YAG, mas sem nenhuma cavidade. Através da focalização do feixe de bombeio consegue-se que este amplificador opere saturado, diminuindo as flutuações de intensidade do oscilador. As características desse laser operando com corante Oxazina 725 são: largura de pulso de 7 nseg, potência de pico de 2 MWatts, resolução de 0.1 cm^{-1} , polarização vertical. Maiores detalhes dos lasers desenvolvidos podem ser encontrados na referência 21.

3.3. Eletrônica

Nesta seção faremos uma descrição do sistema de aquisição de dados e a eletrônica periférica desenvolvidos para a execução deste trabalho.

O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido baseado em um microcomputador comercial (Ohio Scientific modelo Superboard II) de baixo custo. Na figura 15 mostramos o diagrama de bloco do sistema.

A interface contém dois Conversores Analógico Digital para entrada de dados; quatro Conversores Digital Analógico para saída de dados para um display; dezesseis linhas de saída parale-

Figura 15 - Sistema de aquisição de dados desenvolvido para os experimentos.

la de dados que são utilizadas para comando do controlador de motor de passo e do integrador de gate. Além disso a interface contém toda a eletrônica de decodificação e uma expansão de 8 Kbytes de memória.

Para transformar o sinal pulsado do experimento em um sinal contínuo, que possa ser lido pelo sistema de aquisição de dados, utilizamos um integrador de gate (Evans Associated model 4130) que tem como função integrar o sinal em um intervalo de tempo que contém o evento. Esse integrador consiste de uma placa de circuitos integrados que quando convenientemente montada faz papel dos "Box Cars". Maiores detalhes do "hardware" do sistema de aquisição de dados podem ser encontrados nas referências 9 e 22.

O fluxograma do "software" desenvolvido para o experimento é mostrado na figura 16. Nesta figura n é o número de médias em cada comprimento de onda do espectro, m é o número total de pontos no espectro e n_p é o número de passos entre dois pontos, ou seja, o $\Delta\lambda$ entre dois pontos do espectro.

Figura 16 - Software do sistema de aquisição de dados.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados do estudo das transições $f \rightarrow f$ em Eu^{+2} , como impureza em cristais iônicos, obtidos através das técnicas descritas no capítulo III. Como teste inicial para demonstrar a absorção de dois ftons fizemos um estudo do sinal de dois ftons em função da intensidade do laser. Na figura 17 mostramos a raiz quadrada do sinal em função da intensidade do laser. A linearidade dos pontos experimentais demonstra que a absorção depende do quadrado da intensidade do laser, como previsto para um fenômeno de absorção de dois ftons (equação 10). Os espectros de absorção de dois ftons são obtidos com a montagem experimental mostrada na figura 13, fazendo uma varredura do laser e monitorando a luminescência em função do comprimento de onda. Para obtermos uma boa relação sinal/ruído são feitas em torno de oitenta médias por ponto do espectro. A intensidade do laser é monitorado pelo sistema de aquisição de dados em cada pulso do laser para fazermos a normalização dos espectros (dividir por I^2). Nos espectros de alta resolução monitoramos também a largura de linha do laser fazendo este passar por um Fabry-Perot, de aproximadamente 1 cm^{-1} de F.S.R. e Finesse melhor que 20, e medindo a intensidade de luz transmitida neste em função do comprimento de onda.

Figura 17 - Raiz quadrada do sinal de absorção de dois fotons como função da intensidade do laser.

4.1. Estrutura do campo cristalino nos níveis ${}^6P_{7/2}$ e ${}^6P_{5/2}$ do Eu^{+2}

Nas figuras 18 e 19 mostramos o espectro de absorção de dois ftons do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ nas regiões das transições $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7({}^6P_{7/2})$ e $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7({}^6P_{5/2})$ respectivamente, para luz se propagando na direção $[1,1,1]$ e linearmente polarizada. Espectros semelhantes a esse já tinham sido obtidos nas referências 6, 7 e 8. O espectro é compatível com a estrutura de níveis prevista na seção 1.2 (figura 3) desde que seja considerado que o nível fundamental não sofre a ação do campo cristalino. Esta suposição é razoável, pois o estado fundamental é bastante interno ao átomo, sendo portanto pouco perturbado pelo campo cristalino. Os resultados de luminescência das transições de um fton⁴ também são compatíveis com esta suposição. A análise das intensidades relativas (seção 1.2) mostra que para luz linearmente polarizada propagando na direção $[1,1,1]$ as intensidades das transições para as representações $\Gamma^{(6)}$ e $\Gamma^{(7)}$ devem ser iguais, portanto a absorção correspondente a essas duas representações devem ser as de 27596 cm^{-1} e 27622 cm^{-1} e a correspondente a representação $\Gamma^{(8)}$ deve ser a absorção em 27602 cm^{-1} .

As energias dos níveis encontradas experimentalmente podem ser explicadas em termos do potencial do campo cristalino (equação 21) tomando o valor $B = 5.9 \text{ cm}^{-1}$ e $x = 0.93$ para as constantes deste potencial. Desta maneira é possível fazer o completo reconhecimento da representação de cada linha do espectro como indicado nas figuras.

Figura 18 - Espectro de absorção de dois fotons do Eu^{+2} em CaF_2 na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$.

Figura 19 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em CaF_2 na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$.

Nas figura 20 e 21 são mostrados os espectros do $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$ e $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$ na região da transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^6P_{7/2})$. Nestes espectros, a temperatura de nitrogênio líquido e a luz propagando na direção $[1,0,0]$, observa-se quatro linhas principais, como era esperado para a simetria C_{2v} (figura 3) desde que fizermos a mesma suposição anterior, de que o estado fundamental não é perturbado pelo campo cristalino. A representação irredutível é a mesma para todos níveis, E' , e o campo cristalino não pode ser parametrizado como fizemos para o CaF_2 devido à baixa simetria local do campo.

Para os cristais de $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$ e $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$ as transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^6P_{5/2})$ não foram encontradas nas energias esperadas (aproximadamente 1000 cm^{-1} mais alta energia que as figuras 20 e 21) nem mesmo em toda faixa de varredura do laser (de 27300 a 28600 cm^{-1}), apesar de termos um sinal ruído que permita observação de absorção com sinal até 100 vezes menor que a do nível $4f^7(^6P_{7/2})$.

No espectro apresentado na figura 20 para o cristal de $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$, observamos a presença de linhas de menor intensidade em torno de 27555 cm^{-1} . Explicaremos agora esses conjuntos de linhas fracas. Para assegurarmos que não existem pares ou aglomerados de Eu^{+2} os cristais foram recozidos a 600°C durante várias horas, portanto nenhuma das linhas observadas provém de pares (na seção 4.4 os aglomerados de Eu^{+2} serão estudados). Essas linhas estão presentes à qualquer temperatura, inclusive à temperatura de hélio líquido onde o espectro é muito semelhante ao da figura 20. A separação entre essas linhas e as absorções fortes, afasta a possibilidade das primeiras serem bandas laterais de fonon. Uma explicação plausível para essas linhas fracas é que elas são devidas à transição para o estado $4f^7(^6P_{5/2})$ que não foram encontradas

Figura 20 - Espectro de absorção de dois ftons do Eu^{+2} em KCl na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$.

Figura 21 - Espectro de absorção de dois fotons do Eu^{+2} em KI na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ a temperatura de 77 °K.

neste cristal. Esta explicação é baseada nos seguintes argumentos:

i) a transição para o estado $4f^7(^6P_{5/2})$ não foi observada em outra região do espectro apesar de termos procurado insistentemente.

ii) o estado $^6P_{5/2}$ deve ter sua degenerescência levantada para três níveis de simetria C_{2v} (figura 2) e observamos exatamente três linhas fracas. iii) A razão de intensidades entre os níveis fracos e intensos é compatível com as probabilidades de transições observadas no CaF_2 para transições para os níveis $^6P_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$. Não temos no entanto uma explicação de porque o centro de gravidade do nível $^6P_{5/2}$ haveria de mudar tão violentamente quando o Eu^{+2} está no KCl.

Nos cristais de KI + Eu^{+2} o espectro da figura 21 mostra a presença de várias bandas fracas. Pôde ser observado neste cristal que baixando a temperatura para hélio líquido (figura 22) as absorções fracas laterais desaparecem completamente, inclusive as bandas de baixa energia. Esta observação nos faz concluir que as bandas fracas são devido às duas posições que o Eu^{+2} pode se situar com relação à vacância, uma posição em que a vacância é nn e outra que ela nnn. Quando a temperatura do cristal é baixa suficiente, encontramos a vacância apenas na posição que é mais favorável energeticamente.

Nos cristais de KI + Eu^{+2} não encontramos nenhuma linha fraca que pudéssemos reconhecer como devido às transições para o estado $^6P_{5/2}$. Uma explicação possível é que a energia dessa transição tenha mudado tanto no KI que saiu fora do alcance de nossos lasers. Esta explicação é compatível com a observação da mesma transição no KCl + Eu^{+2} 1000 cm^{-1} abaixo da energia que se esperaria.

Figura 22 - Espectro de absorção de dois fotons do Eu^{+2} em KI na região da transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ a temperatura de 4°K.

4.2. Forma das linhas de absorção de dois ftons

Nas figuras 23, 24 e 25 são mostradas as formas das linhas de absorção de dois ftons para as transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ do Eu^{+2} nos três cristais estudados. Como pode ser observado nas figuras, as linhas são simétricas no CaF_2 e no KCl mas não no KI . Nas figuras 26 e 27 a forma de linha do CaF_2 é comparada com uma Lorentziana e uma Gaussiana respectivamente. Analisando as figuras observamos a forma de linha é melhor descrita em termos de uma Gaussiana.

A assimetria da forma das linhas no KI pode ser descrita em termos das ressonâncias de Fano apresentada no capítulo II. Na figura 28 a curva experimental da linha em 27770 cm^{-1} é descrita em termos da forma de linha de Fano com $q = 10$. Podemos observar uma boa concordância entre a teoria e a curva experimental. É interessante notar que a assimetria da forma da linha apareceu apenas nas linhas de absorção no KI . Isto é coerente com o fato de que a probabilidade de transição de dois ftons para a banda contínua, $4f^65d$, nos cristais de $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$, ser bem maior que a observada para os cristais de CaF_2 e KCl . Como vimos no capítulo II, equação 59, o fator q de Fano é inversamente proporcional à probabilidade de transição para banda larga e portanto os cristais de KCl e CaF_2 devem ter um q muito grande, consequentemente forma de linha simétrica.

Figura 23 - Forma das linhas de absorção de dois ftons
do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$.

Figura 24 - Forma das linhas de absorção de dois
fotons do KCl e Eu⁺².

Figura 25 - Forma das linhas de absorção de
dois ftons em KI + Eu²⁺.

Figura 26 - Comparação da forma da linha de absorção de dois fótons do CaF₂ + Eu⁺² com uma Lorentziana

Figura 27 - Comparação da forma da linha de absorção de dois ftons do $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ com uma Gaussiana.

Figura 28 - Ajuste da forma da linha de absorção de dois fotons do KI + Eu²⁺ por uma forma de Fano com $q = 10$.

4.3. Efeito da temperatura na largura das linhas de absorção de dois ftons

Nas figuras 29 e 30 mostramos as linhas de absorções de dois ftons do CaF_2 à temperaturas de 210 °K e 240 °K. Como pode ser visto comparativamente com a figura 18, há um efeito apreciável na largura de linha das absorções como função da temperatura. Na figura 31 mostramos um gráfico da largura de linha das três absorções no $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ em função da temperatura. Neste gráfico notamos que a largura da linha é praticamente inalterada de baixas temperaturas até aproximadamente 150 °K. Acima dessa temperatura há um alargamento acentuado das linhas com o aumento da temperatura.

Uma explicação qualitativa para esta dependência da largura de linha com a temperatura é a seguinte: o decaimento dos níveis $4f^7$ do Eu^{+2} é basicamente através da configuração $4f^6 5d$, portanto depende de uma mistura entre níveis f e d. Para baixas temperaturas alguma hamiltoniana, por exemplo a interação spin-órbita, mistura estas funções de ondas, o que dá um limite inferior para a largura de linha abaixo de 150 °K. Acima de 150 °K a temperatura é justamente a suficiente para começar a excitar fonons óticos do cristal e como pode ser visto pela estrutura do cristal, os fonons óticos tiram a simetria do potencial e portanto misturam a paridade das funções de onda. Portanto, o aparecimento de fonons óticos mistura os estados $4f$ e $5d$ e facilita o decaimento do estado $4f^7$ (${}^6P_{7/2}$) alargando o nível. À medida que a população de fonons óticos aumenta, o tempo de vida dos estados $4f^7$ diminuem e as linhas de absorção correspondentes se alargam mais.

Um estudo teórico quantitativo do mecanismo aqui proposto está sendo executado.

Figura 29 - Mesmo que a figura 18 mas a temperatura de 210 °K.

Figura 30 - Mesmo que a figura 18 mas a temperatura de 240°K .

Figura 31 - Largura das linhas de absorção de dois fotons em $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ como função da temperatura.

4.4. Formação de pares de Eu^{+2} observada pela absorção de dois fotons

A presença da vacância na vizinhança do Eu^{+2} quando impureza em halogenetos alcalinos, possibilita que o íon se movimente livremente dentro da matriz cristalina. A interação elástica entre dois dipolos, európio-vacância, favorece a formação de aglomerados complexos (pares, trimeros, etc.) de dipolos²³. A formação desses complexos de Eu^{+2} pôde ser observada através da absorção de dois fotons das transições $f \rightarrow f$. Nas figuras 32 e 33 mostramos os espectros do $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$ e $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$ tratados termicamente à temperatura ambiente por vários meses para que sejam formados pares de Eu^{+2} . Indicamos com uma seta nas figuras as linhas correspondentes ao Eu^{+2} isolado nesses cristais (figuras 20 e 21). Um estudo detalhado da cinética de formação dos pares, da simetria das linhas e da possibilidade de ocorrência de efeitos cooperativos entre os íons do par está sendo estudada.

Figura 32 - Espectro de absorção de dois fotons do KCl + Eu⁺² envelhecido, mostrando o aparecimento de linhas adicionais devido à formação de pares de Eu⁺² .

Figura 33 - Mesmo que a figura 32 mas para cristais de KI + Eu^{+2} .

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Os espectros de dois ftons das transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^6P_{7/2})$ de Eu^{+2} em cristais iônicos foram estudados. A estrutura dos níveis perturbados pelo campo cristalino pôde ser entendida em termos de teoria do campo cristalino. A transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^6P_{5/2})$ está presente nos cristais de $\text{CaF}_2 + \text{Eu}^{+2}$ mas não foi encontrada nos cristais de $\text{KCl} + \text{Eu}^{+2}$ ou $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$. Esta observação não é entendida completamente. Nos cristais de KCl algumas transições fracas com energias próximas às transições para o nível $^6P_{7/2}$ podem ser interpretadas como provenientes das transições para os níveis $^6P_{5/2}$.

A forma das linhas das transições no KCl e CaF_2 é gaussiana, indicando que a largura de linha é devido ao alargamento inhomogêneo. Os cristais de $\text{KI} + \text{Eu}^{+2}$ apresentam formas de linhas não simétricas. Este efeito foi interpretado como resultante da interferência entre as transições para a banda contínua, $4f^65d$, e banda discreta, $4f^7$, em estudo. Este fenômeno é similar à assimetria encontrada na absorção para níveis atômicos auto-ionizáveis, conhecido como ressonâncias de Fano. A descrição teórica para a assimetria foi desenvolvida chegando-se a uma expressão para a forma da linha que é idêntica à de Fano. Fazendo o parâmetro q de Fano igual a 10, obtemos uma boa descrição da forma da linha de absorção $4f^7 \rightarrow 4f^7$ neste cristal.

Fizemos um estudo do alargamento das linhas de absorção como função da temperatura. Os resultados encontrados indicam que um acoplamento com fonons óticos é responsável pelo alargamento da linha. Esses fonons misturam os níveis $4f^7$ com os níveis $4f^65d$,

e esse último nível é o único canal possível para o decaimento do primeiro.

Observamos a formação de pares de íons Eu^{+2} nos cristais de KCl e KI. Os dados de pares obtidos serão estudados no futuro com objetivo de entendermos a simetria local e a cinética de formação dos pares.

REFERÊNCIAS

1. W.E. Bron & W.R. Helder, Phys. Rev. 136, A1433 (1964).
2. J. Sugar & N. Spector, J. Opt. Soc. Am. 64, 1484 (1974).
3. a) M.C. Downer; A. Bivas & N. Bloembergen, Opt. Commun. 41, 335 (1982); b) M.C. Downer; A. Bivas, Phys. Rev. B 28, 3677 (1983); c) Referências 6, 7 e 8 abaixo.
4. W.E. Bron & M. Wagner, Phys. Rev. 145, 689 (1966).
5. a) E. Loh, Phys. Rev. 184, 348 (1969) ou
b) G. Baldini & M. Guzzi, Phys. Stat. Sol. 30, 601 (1968).
6. U. Fritzler & G. Schaak, J. Phys. C 9, L23 (1976).
7. U. Fritzler, Z. Phys. B. 27, 289 (1977).
8. M.C. Downer; C.D.C. Montalvo & H. Crosswhite, Phys. Rev. B 28, 4931 (1983).
9. Luiz Antonio de Oliveira Nunes. Tese de Mestrado. IFQSC, 1983.
10. J.M. Worlock. Laser Handbook, ed. by F.T. Arecchi and E.O. Schulz-DuBois, vol. 1, pg. 1323. North-Holland Publ. Co (1972)
11. M. Inoue & Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jap. 20, 363 (1965).
12. E. Bayer & G. Schaak, Phys. Stat. Sol. 41, 827 (1970). Tabela 1.
13. W.G. Fateley & F.R. Dollish - Infrared and Raman Selection Rules for Molecules and Lattice Vibrations: The Correlation Method. John Wiley (1972).
14. Grinffith, The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge Univ. Press (1977).

15. L. Lea & W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Sol. 23, 1381 (1962).
16. H. Beutler, J. Phys. 93, 177 (1935).
17. U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
18. A. Shibatani & Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jap. 25, 335 (1968).
19. M.D. Sturge; H.J. Guggenheim & M.H.L. Pryce, Phys. Rev. B 2, 2459 (1970).
20. A. Lempicki; L. Andrews; S.J. Nettel; B.C. McCollun & E.I. Solomon, Phys. Rev. Lett. 44, 1234 (1980).
21. Gabriel Pinto de Souza. Tese de Mestrado. IFQSC, 1984.
22. L.A.O. Nunes; F.M. Matinaga & J.C. Castro - A microprocessor controlled system for pulsed laser experiments and its application in two photon absorption spectroscopy of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$.
Trabalho submetido à Revista Brasileira de Física.
23. F.J. Lopes; H. Murrieta; J. Hernandez & J. Rubio, Phys. Rev. B 22, 6428 (1980) e referências citadas.