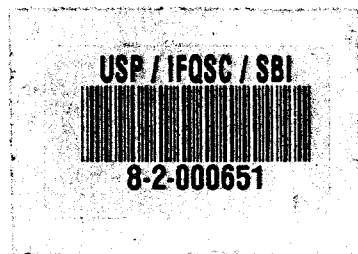


"ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS
DE Eu^{+2} EM UM CAMPO CRISTALINO
DE SÍMETRIAS O_h E C_{2v}^* "

Luiz Antonio de Oliveira Nunes



Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Jarbas Caiado de
Castro Neto.

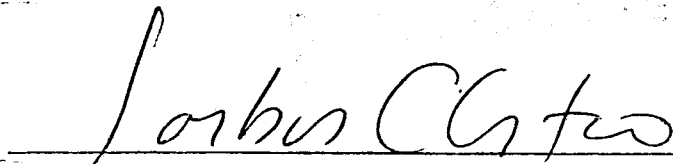
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1983

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

LUIZ ANTONIO OLIVEIRA NUNES

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE dezembro DE 1983.

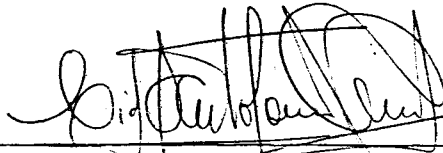
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Jarbas C. de Castro Neto - Orientador



Dr. Michel André Aegerter



Dr. Cid Araújo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto pela sua excelente orientação, dedicação e experiência científica; que foram fundamentais para a realização desse trabalho.

Ao Prof. José Maria Bassalo pelo incentivo nos tempos de graduação.

Aos Professores Silvestre Ragusa e Michel André Aegerter pelas proveitosas discussões com quem mantivemos.

Ao Sr. Domingos Aiello pelo auxílio prestado na montagem do laboratório.

Aos técnicos Nelson Maurici, Djalma Chinaglia, Ercio Santoni, da Oficina de Componentes Óticos de Alta Precisão do IFQSC/USP.

Aos técnicos das Oficinas de Eletrônica e Mecânica do IFQSC/USP.

Aos professores e técnicos responsáveis pelo Setor Computacional do IFQSC/USP.

A Sra.Marli Gonçalves . que com dedicação e paciência datilografou este trabalho.

A Rosana e a Cristina pelos serviços de secretaria.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do IFQSC/USP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o auxílio financeiro do CNPq e BID-FINEP.

RESUMO

Neste trabalho estudamos através de técnicas de espectroscopia de dois fótons, transições entre níveis de um defeito de configuração $4f^7$, transições estas proibidas via um único fóton. Analisamos o efeito do campo cristalino sob os níveis de energia do defeito. O íon estudado foi o Eu^{+2} com defeito nas matrizes de CaF_2 , KCl , KI . Desenvolvemos alguns equipamentos e instrumentos necessários para realização do experimento.

Os espectros de absorção de dois fótons nas transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8P_{7/2})$ apresentam-se como um conjunto de três e quatro linhas estreitas nas simetrias O_h e C_{2v} respectivamente. Estes resultados estão em concordância com os cálculos de teoria de grupo. As transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8P_{5/2})$ apresentam-se como duas linhas na simetria O_h (CaF_2) em concordância com os cálculos teóricos. No caso dos cristais com simetria C_{2v} essas transições são inexplicavelmente ausentes.

ABSTRACT

We have applied the technique of two photon absorption to study transitions between different levels of the $4f^7$ configuration. These transitions are forbidden for one photon. The effect of the crystal field in these electronic states is studied. The ion we have chosen is Eu^{+2} in ionic crystals of KCl , KI and CaF_2 . The experimental technique was implanted at the laboratory with several parts developed by ourselves.

The two photon absorption spectra of the $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8P_{7/2})$ is composed of three and four sharp lines in the O_h and C_{2v} symmetry respectively. These results are in agreement with the group theory calculations of the problem. The transition $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8P_{5/2})$ appears as two sharp lines in the O_h symmetry (CaF_2) in agreement with the theory, those transitions are not present in the crystals with C_{2v} symmetry and this result is not understood.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS	
Introdução	3
1.1. Espectroscopia de dois fótons em gases ...	3
1.2. Espectroscopia de dois fótons em cristais.	7
1.3. Técnicas utilizadas em espectroscopia de dois fótons	9
1.3.1. Espectroscopia de absorção	9
1.3.2. Espectroscopia de fluorescência ...	10
1.3.3. Espectroscopia de foto-emissão	11
CAPÍTULO II - TEORIA DA ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS	
Introdução	14
2.1. Interação da luz com a matéria : absorção de dois fótons	15
2.2. Regra de seleção para transição de dois fótons	22
2.3. Redutibilidade de uma representação	25
2.4. Regras de seleção	36
2.5. Perturbação do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos	41
CAPÍTULO III- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS I: ELETRÔNICA	
Introdução	47
3.1.1. Arquitetura dos microprocessadores.	48
3.1.2. A Estrutura	50
3.1.3. Desenvolvimento de um interfaceador de aquisição de dados	56

CAPÍTULO IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS : LASER

4.1. Laser	76
4.2. Montagem experimental	81

CAPÍTULO V - ESPECTROSCOPIA DO ÍON DE Eu^{+2}

Introdução	84
5.1. Propriedades das impurezas de terras raras em fluoreto de cálcio	84
5.2. Propriedades do íon Eu^{+2} em cristais alcalinos	85

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E CONCLUSÕES DO EXPERIMENTO

Introdução	89
6.1. $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$	89
6.2. $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$	96
6.3. $\text{KI}:\text{Eu}^{+2}$	100

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
----------------------------------	-----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	: Espectro de absorção de dois fótons livre do efeito Doppler em gases	4
Figura 2	: Montagem para eliminar o efeito Doppler	5
Figura 3	: Diagrama de energia do átomo de hidrogênio	6
Figura 4	: Montagem utilizada por Fröhlich	8
Figura 5	: Espectro de polarização obtido por Fröhlich *Direção $ 1,0,0 $ e a direção de referência 0° ..	9
Figura 6	: Espectroscopia de absorção	10
Figura 7	: Espectroscopia de luminescência	11
Figura 8	: Montagem utilizada por Bayer	12
Figura 9	: Ângulos α, σ, τ relativos ao vetor de Polytning..	27
Figura 10	: Direção de propagação do vetor do Polytning em relação aos eixos	28
Figura 11	: Arquitetura de um microcomputador	49
Figura 12	: Estrutura mais geral de um microprocessador ...	50
Figura 13	: Arquitetura interna da C.P.U. (6502)	53
Figura 14	: Arquitetura da unidade de comunicação serial ..	55
Figura 15	: Decodificação de barra de endereços	57
Figura 16	: Gerador de pulsos de controle	58
Figura 17	: Gerador de sinais de controle	59
Figura 18	: Conversor digital analógico na configuração de fonte de tensão	60
Figura 19	: Conversor analógico digital	62
Figura 20	: Diagrama de pinos da V.I.A.	65
Figura 21	: Diagrama em bloco do sistema de aquisição	67
Figura 22	: Integrador de "gate"	68
Figura 23	: Aplicações do integrador de "gate"	69
Figura 24	: Diagrama de pulso	70
Figura 25	: Aplicação do módulo 4141-1	71
Figura 26	: Configuração diferencial do TRA 510	72
Figura 27	: Fluoxograma responsável pela aquisição de dados.	75

Figura 28 : Laser de corante (configuração de Hanser)	77
Figura 29 : Laser de corante utilizado no experimento	79
Figura 30 : Diagrama em blocos de nosso experimento	82
Figura 31 : Diagrama de excitação	83
Figura 32 : Espectro de emissão de Eu^{+2} em NaCl	86
Figura 33 : Espectro vibrônico de Eu^{+2} em KCl	87
Figura 34 : Espectro de excitação de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$	88
Figura 35 : Diagrama de energia de uma configuração $^8\text{S}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$ submetida a um campo de simetria octaédrica	91
Figura 36 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$...	92
Figura 37 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$...	93
Figura 38 : Diagrama de energia com o estado fundamental de gerado	94
Figura 39 : Diagrama de energia de um íon de configuração $^6\text{P}_{7/2}$ submetido a um campo O_h	95
Figura 40 : Níveis de energia de um íon submetido a uma si- metria C_{2v}	97
Figura 41 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$	99
Figura 42 : Diagrama de energia como estado fundamental dege- nerado	98
Figura 43 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2}$ (en- velhecido)	102
Figura 44 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{KI}:\text{Eu}^{+2}$	103
Figura 45 : Espectro de absorção de dois fótons $\text{KI}:\text{Eu}^{+2}$ (enve- lhado)	104

INTRODUÇÃO

As técnicas de ótica não linear são poderosas ferramentas no estudo de propriedades eletrônicas da matéria. Essas técnicas são complementares às de ótica convencional, no sentido que dão informações sobre propriedades e níveis eletrônicos não acessíveis classicamente. Em particular a técnica de absorção de dois fótons permite o estudo direto de estados em que a absorção de um fóton é proibida. A técnica de absorção de dois fótons foi largamente empregada no estudo de átomos livres e de absorção inter-banda de cristais puros, tendo sido no entanto muito pouco utilizada no estudo de defeitos em sólidos. Neste trabalho esta técnica é utilizada no estudo de transições proibidas para um fóton em defeitos em cristais iônicos. O defeito escolhido foi Eu^{+2} em cristais de CaF_2 , KCl e KI . Nesses cristais, a simetria do campo cristalino que o defeito é submetido é O_h no cristal de CaF_2 e C_{2v}^* nos cristais de KCl e KI . Tendo em vista que as transições estudadas são proibidas para um fóton, portanto apresentam um longo tempo de vida, as larguras de linha são bastantes reduzidas, permitindo um estudo de alta resolução da perturbação do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos.

Considerando o problema em estudo, desenvolvemos o tratamento teórico do fenômeno de absorção de dois fótons no capítulo II.

O tratamento perturbativo da interação da luz com a matéria é utilizado para obtermos a expressão da probabilidade de transição induzida por dois fótons e a forma do operador transição de dois fótons. Neste mesmo capítulo estudaremos a perturbação do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos da impureza, utilizando as técnicas de teoria de grupos.

Para execução desse trabalho, a técnica experimental de absorção de dois fótons foi desenvolvida no laboratório. Esta montagem, que é descrita nos capítulos III e IV, envolveu o desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados que é imprescindível para fazermos uma boa média do sinal, já que este é bastante fraco e bastante ruidoso. Também foi necessário o desenvolvimento de toda eletrônica de detecção síncrona por integração de gate, controle de motores de passo e amplificadores de pulsos rápidos. As técnicas de lasers, principalmente de lasers de corante, tiveram também que ser implementados no laboratório.

No Capítulo V faremos uma breve discussão de processos via um único fóton em cristais iônicos, mais propriamente em cristais de CaF_2 tendo como impureza o íon Eu^{+2} .

Os resultados experimentais obtidos são mostrados e analisados no Capítulo VI. Mostraremos que o nível ${}^6\text{P}_{7/2}$ do íon Eu^{+2} tem sua degenerescência levantada pelo campo cristalino de acordo com a previsão da teoria dos grupos. O nível fundamental do íon ${}^8\text{S}_{7/2}$ interage fracamente com a rede e, de acordo com os resultados experimentais, é degenerado. O espectro de alta resolução mostra também, no caso em que a matriz cristalina é KCl ou KI, a presença de pares de íons de Eu^{+2} . Finalmente pudemos avaliar a técnica de absorção de dois fótons como ferramenta no estudo de impureza em sólidos. Os resultados experimentais obtidos são bastante claros e mostram detalhes da interação do íon com a vizinhança que dificilmente poderiam ser visto com técnicas convencionais.

CAPÍTULO I

TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÔTONS

INTRODUÇÃO:

No início da década passada a espectroscopia de dois fôtons tornou-se uma poderosa ferramenta no estudo das propriedades atômicas de sólidos e gases. Somente com o advento dos lasers de alta potência, e posteriormente com os lasers de corante, a espectroscopia de dois fôtons surge como uma técnica complementar à espectroscopia de um único fóton, tornando possível o estudo da probabilidade de transição para níveis atômicos inatingíveis via, um único fóton, e propiciando um estudo preciso de transições atômicas na região do ultravioleta, na qual as fontes luminosas não possuem grande estabilidade e estão fora da região de operação dos lasers de corante.

1.1. Espectroscopia de dois fôtons em gases:

Utiliza-se as técnicas de espectroscopia de dois fôtons em gases com o intuito de eliminar o efeito Doppler, e o de excitar níveis atômicos na região do ultravioleta. O arranjo experimental para eliminarmos o efeito Doppler consiste em fazer com que um raio luminoso reflita sobre si mesmo, através de um espelho, de modo que as ondas que se deslocam tanto para a esquerda como para a direita se desloquem sobre o mesmo eixo. A célula gasosa deve ser colocada no campo de ondas estacionárias resultante desta superposição. Então sintoniza-se o laser a uma frequência que seja exatamente a metade da frequência de transição atômica selecionada. Cada átomo do gás pode absorver simultaneamente dois

fótons que chegam em direções opostas. Um dos fótons possui deslocamento Doppler para o azul e outro para o vermelho. Para um átomo estacionário ou se movendo perpendicular à direção do laser, esses dois fótons têm a mesma energia. Em todos os casos a energia total de dois fótons absorvidas é constante, independente da velocidade do átomo. Quando a frequência do laser se afasta da metade da frequência de transição, nenhum átomo pode absorver os dois fótons que se propagam em direções opostas (há um pequeno sinal de fundo devido a átomos que absorvem dois fótons que se propagam na mesma direção). Quando o comprimento de onda do laser coincide com a transição atômica, observa-se um rápido aumento do número de átomos que absorvem luz e conseqüentemente o sinal livre do efeito Doppler vê-se aumentado consideravelmente, posto que podem contribuir a ele todos os átomos da amostra, e não só os estacionários. A forma da curva de absorção resultante é mostrada na Figura 1.

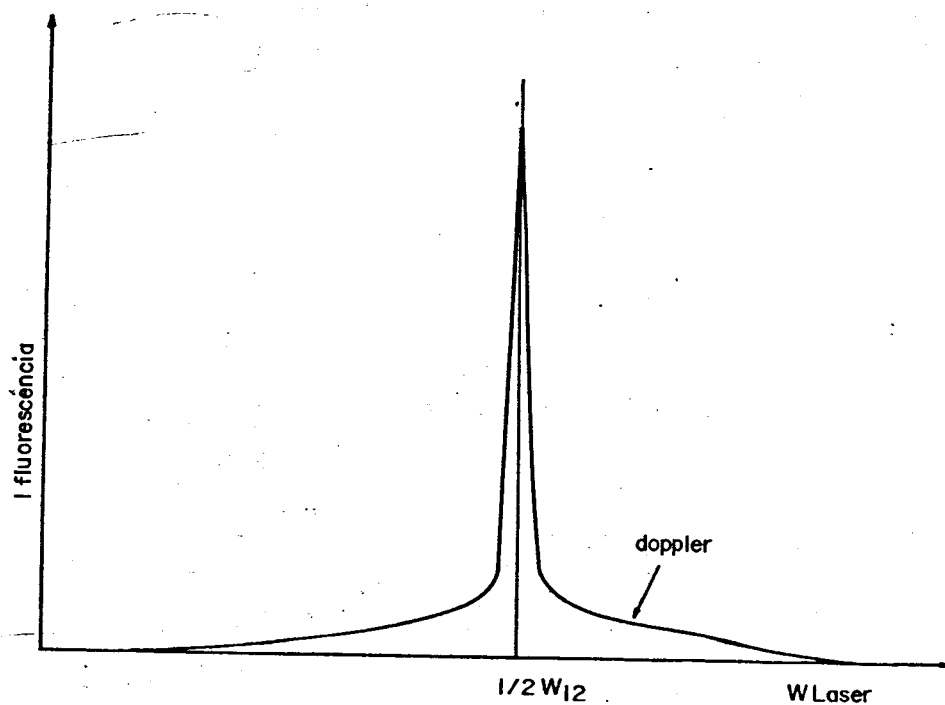


Figura 1 - Espectro de absorção de dois fótons livre do efeito Doppler em gases.

Uma excitação, via dois fótons, de particular interesse é a transição do estado $1S_{1/2}$ ao estado $2S_{1/2}$ no átomo de hidrogênio. Posto que o último estado possui uma vida média grande, espera-se que a linha seja extremamente estreita. Os cálculos teóricos sugerem que a largura natural da linha seja da ordem de 1Hz, o que faz com que a transição seja a mais estreita conhecida em qualquer sistema físico. A excitação devida a dois fótons desta transição foi observada pela primeira vez em 1974 por Siu Au Lee em Stanford¹. A raia alfa-Lyman tem um comprimento de onda de 121,5nm um fóton com metade desta energia corresponde a 243,0nm, que está no ultravioleta e fora do alcance dos lasers de corante. Para superar esta barreira experimental foi desenvolvido um laser de corante de alta potência centrado em 486,0nm para bombear um cristal dobrador de frequência, a partir do cristal tinha-se a frequência original e seus harmônicos, cerca de 2% em 243,0nm. Os átomos que absorvem dois fótons passam para um estado excitado emitindo um único fóton no ultravioleta (121,5nm), estes fótons escapam através de uma janela e são detectados por uma foto-multiplificadora, como mostra a Figura 2.

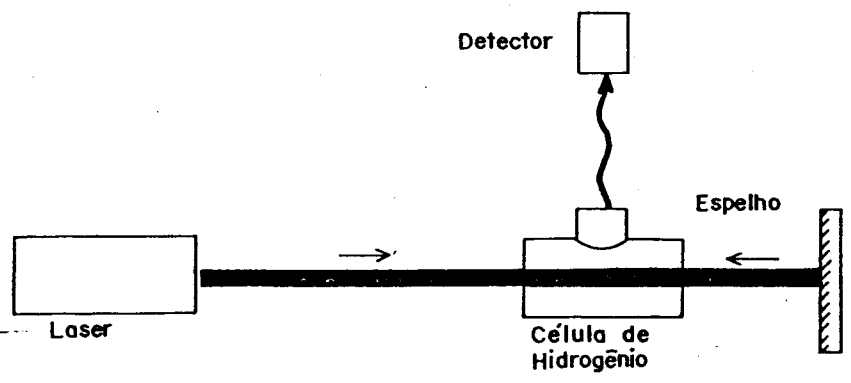


Figura 2 - Montagem para eliminar o efeito Doppler.

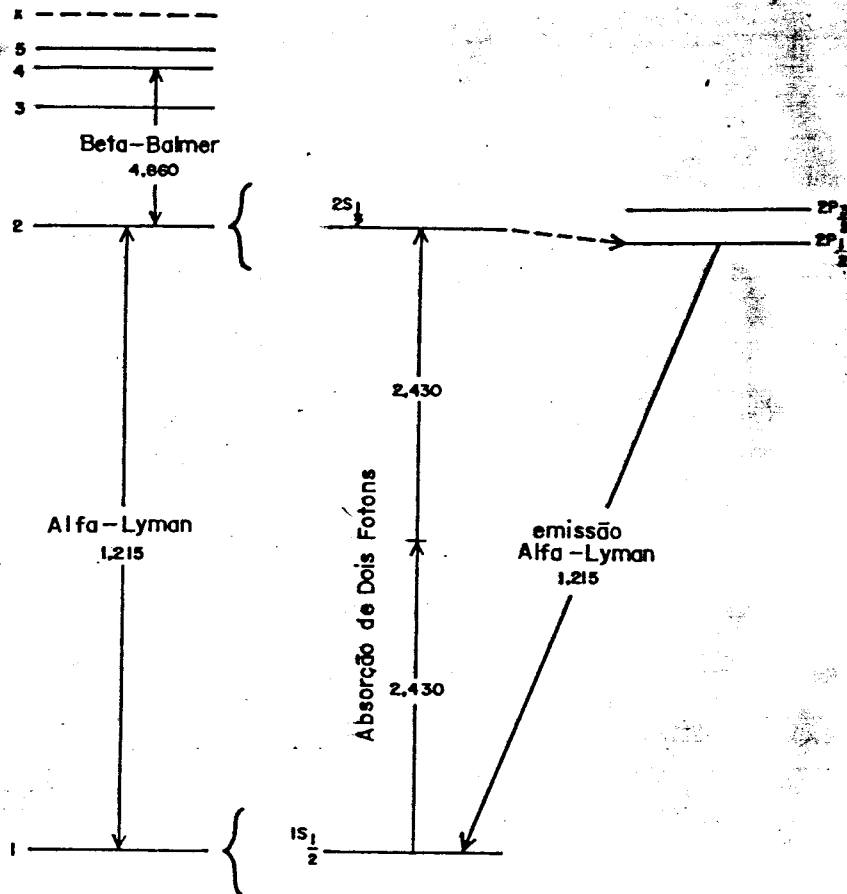


Figura 3 - Diagrama de energia do átomo de Hidrogênio

O estado $1S_{1/2}$ apresenta grande interesse pois seu "Lamb shift" consistiu o maior predito pela eletrodinâmica quântica. Em 1950 Herzberg mediu este efeito com uma precisão de apenas 14%. A espectroscopia multi-fotônica dava a oportunidade de medir este efeito com maior precisão.

O método mais simples de medir Lamb-shift seria determinar o comprimento de onda absoluto da transição $1S_{1/2}$ à $2S_{1/2}$, mas o Lamb-shift calculado a partir deste dado depende da constante de Rydberg. O grupo de Stanford encontrou um método melhor, explorando uma coincidência peculiar, mas não acidental². Se as fórmulas de Bohr fossem corretas o intervalo entre $n=1$ e $n=2$ (alfa-Lyman) seria quatro vezes o intervalo de $n=2$ à $n=4$ (beta-Balmer).

Na verdade estes níveis são deslocados devido a correções relativísticas, mas estas correções são bem conhecidas para os níveis $n=2$ e $n=4$, portanto se fizermos uma comparação entre as transições dos níveis de $n=1$ a $n=2$ e $n=2$ a $n=4$, podemos estimar o Lamb-shift do estado fundamental. Na prática as coisas não foram tão simples pois apareciam erros sistemáticos e erros devido a imprecisão dos aparelhos. O melhor resultado foi obtido por Wieman para o "Lamb-shift" do estado $1S_{1/2}$, 8161 ± 29 MHz. Os cálculos teóricos prediziam um valor de $(8149,43 \pm 0,03)$ MHz. Conclui-se que foi dado um passo significativo em comparação com a medida anterior feita por Herzberg.

1.2. Espectroscopia de dois fótons em cristais:

A primeira excitação de dois fótons foi verificada por Kaiser e Garrett³ em um cristal de fluoreto de cálcio dopado com europio; os dois fótons foram gerados por um laser de rubi com energia de $1,78$ eV, produzindo uma luminescência de $2,9$ eV. A intensidade da luz emitida aumenta com o quadrado da potência de bombeio, esta dependência mostra que o fenômeno é não linear. O coeficiente de absorção para dois fótons em cristais alcalinos com impurezas foi calculado por Gold e Hernandez⁴. Para o KCl com prata, estes cálculos foram confirmados por Fröhlich, a banda A do KCl dopado com prata possui uma transição de $4d^{10} \rightarrow 4d^3 5s$, esta transição é permitida por paridade para uma transição via dois fótons. Este experimento pode ser realizado usando-se o feixe fundamental e o segundo harmônico do laser de Rubi (segundo harmônico $3,5$ eV, fundamental $1,78$ eV), sendo a frequência da excitação de $5,34$ eV. Faremos agora uma breve discussão sobre o experimento de Fröhlich, cujo diagrama encontra-se na Figura 4.

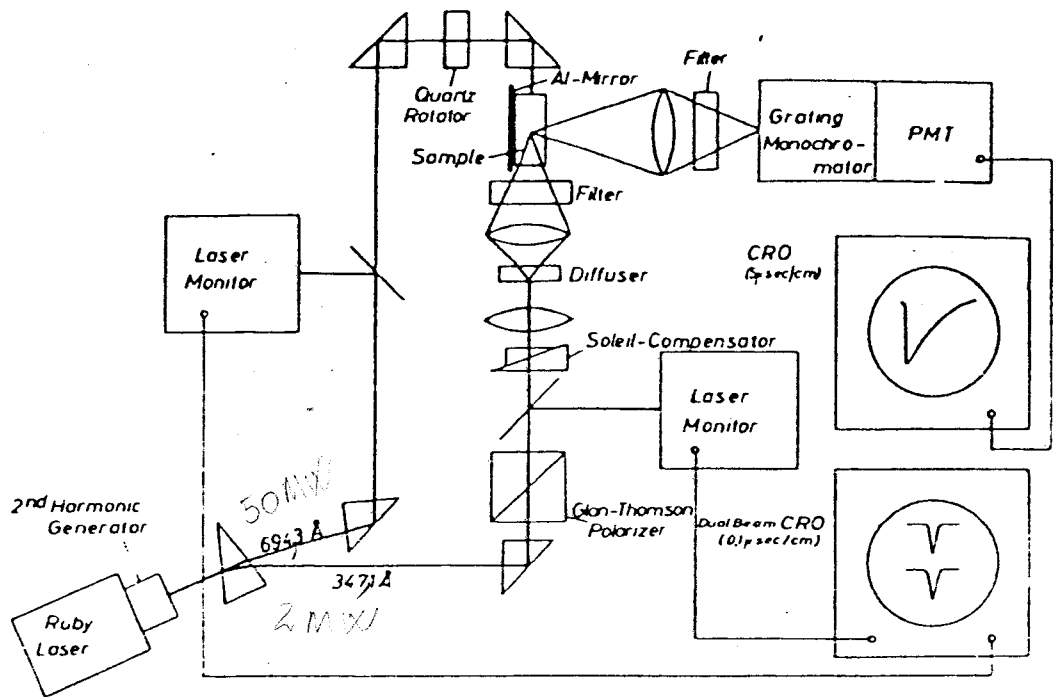


Figura 4 - Montagem utilizada por Fröhlich⁵

Como fonte de luz de Fröhlich utilizou um laser pulsado de Rubi bombeando um gerador de segundo harmônico (KDP). A partir do gerador de segundo harmônico temos dois feixes de radiação, um de 694,3nm outro de 347,1nm, a duração do pulso é de aproximadamente 2.0×10^{-8} sec e as potências são respectivamente 50MW e 2MW. Estas duas componentes estão perpendicularmente polarizadas uma com relação a outra, as quais são separadas através de um prisma. O feixe de luz ultravioleta ao passar por um compensador sofre uma variação de polarização de 180° , o mesmo não acontecendo com o feixe vermelho que possui polarização fixa, para cada passo do experimento; posteriormente os feixes são misturados e focalizados na amostra. A luz emitida é monitorada através de um monochromador.

Assumindo que o defeito está sob influência de um campo cristalino octaédrico, podemos estimar a probabilidade de ocorrên

cia das transições. Utilizando o método desenvolvido por Inoue e Toyozawa¹² concluímos que a configuração do estado excitado é do tipo $\Gamma(1) + \Gamma(3) + \Gamma(4)$. A transição de $\Gamma(1) \rightarrow \Gamma(3)$ é 90% mais provável se fizermos incidir no cristal o feixe vermelho com uma polarização fixa de 90° e provocarmos uma variação de polarização no feixe ultravioleta de 180° (Figura 5). A mesma transição possui apenas 10% de probabilidade se fixarmos o feixe de 694,3nm a uma polarização de 135° e fizermos girar o outro feixe.

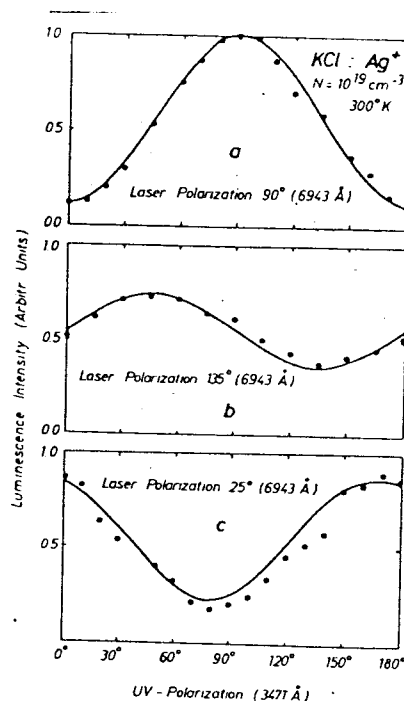


Figura 5 - Espectro de polarização obtido por Fröhlich⁵
* direção $[1 0 0]$ e a direção de referência 0° .

1.3. Técnicas utilizadas em espectroscopia de dois fótons:

Tanto na espectroscopia de um fóton, como na espectros-

copia multifotônica, as técnicas de detecção são as mesmas. Passaremos agora a fazer uma breve descrição destas técnicas.

1.3.1 - Espectroscopia de absorção:

Nesta técnica é feita uma comparação da intensidade transmitida de um feixe na presença do outro, e uma variação de fluxo é tomada como a absorção necessária para a ocorrência da transição. O coeficiente de absorção é observado como função da frequência do laser.

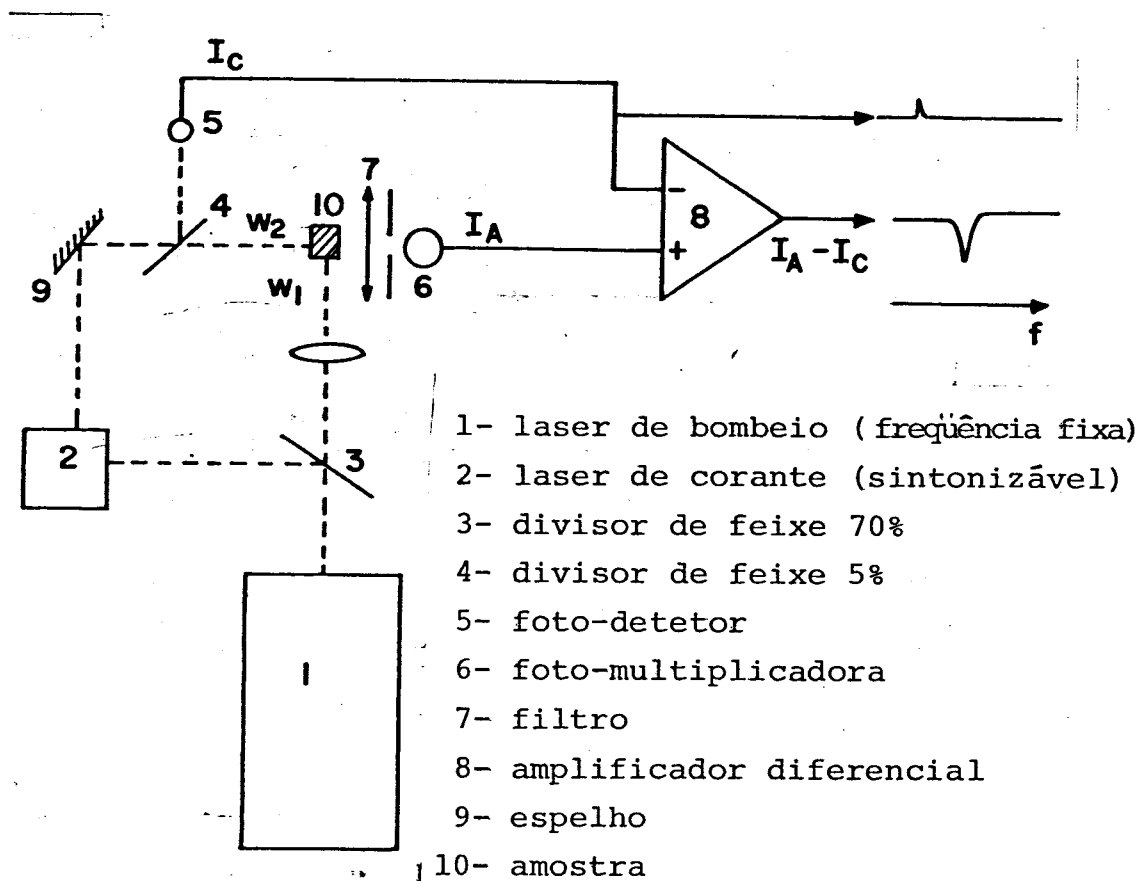


Figura 6 - Espectroscopia de Absorção.

Esta técnica não é proveitosa devido a variação de fluxo do feixe ω_2 ser ínfima em presença de sua intensidade. O amplificador diferencial e o foto-detetor, são usados para corrigir efeitos devidos a flutuações do laser de bombeio.

1.3.2 - Espectroscopia de fluorescência ou luminescência:

O evento de absorção é seguido de um fenômeno de emissão com uma frequência característica da amostra. Nesta técnica monitora-se a intensidade da fluorescência com respeito de frequência de uma das fontes luminosas, como mostrado na Figura 7.

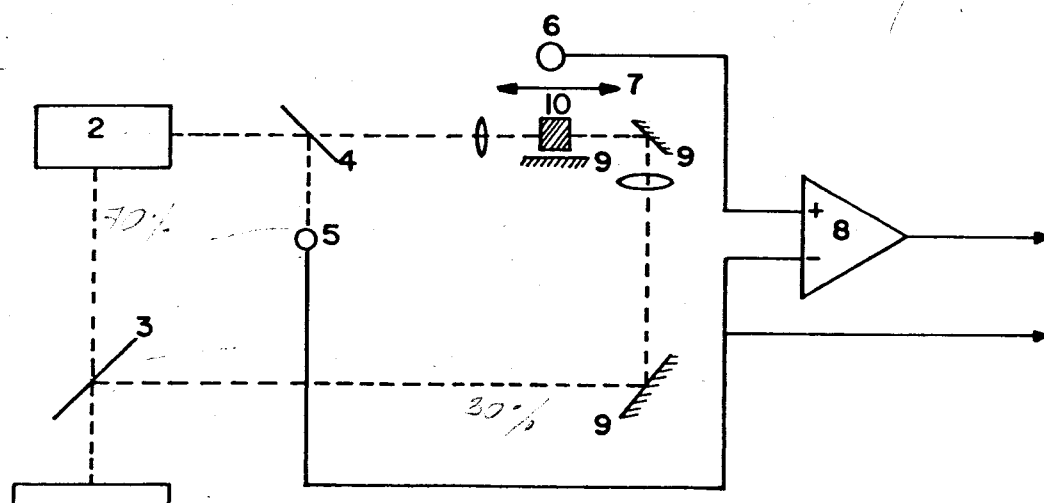


Figura 7 - Espectroscopia de luminescência

- 1 - laser de bombeio (frequência fixa)
- 2 - laser de corante (sintonizável)
- 3 - divisor de feixe 70%
- 4 - divisor de feixe 5%
- 5 - foto-detetor
- 6 - foto-multiplicadora
- 7 - filtro
- 8 - amplificador diferencial
- 9 - espelho
- 10 - amostra

Esta técnica possui uma grande sensibilidade, já que a luminescência é monitorada sem nenhum sinal de fundo, tornando as sim esta percepção muito mais sensível. O amplificador diferencial possui a finalidade de normalizar o sinal de luminescência com a potência do laser de bombeio.

Na Figura 8 mostramos a montagem utilizada por Bayer⁹, na qual monitora-se a luminescência normalizada pela absorção no cristal. Esta montagem ficará mais elaborada se ao invés de monitorarmos a diferença entre os sinais I_{L1} e I_{A1} , monitorarmos a razão entre os dois sinais (I_{L1}/I_{A1}).

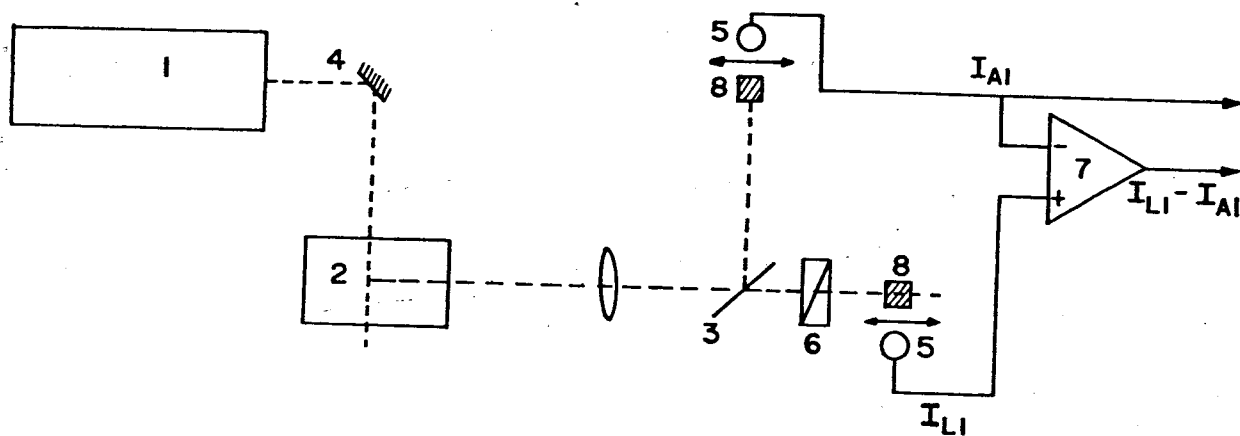


Figura 8 - Montagem utilizada por Bayer⁹

- 1 - laser de bombeio
- 2 - laser de corante (sintonizável)
- 3 - divisor de feixe 50%
- 4 - espelho
- 5 - foto-multiplicadora
- 6 - compensador
- 7 - amplificador diferencial

1.3.3 - Espectroscopia de foto-emissão ou foto-condutividade:

O evento de absorção resulta na excitação de elétrons livres, que são detectados eletricamente. Nesta técnica estuda-se a magnitude da foto-corrente como função de uma das fontes de excitação.

A foto-emissão é bem observada em átomos, semi-condutores, metais e isolantes. Para sólidos esta técnica ainda não é bem entendida. Inamura (1968) estudou os níveis do CS_3Sb e K_3Sb utilizando respectivamente um laser de Nd e um laser de Rubi. Hartman (1969) estudou a distribuição dos níveis de energia para vários cristais; para o KCl a energia do foto-elétron é de 1,8eV, devido a uma excitação de dois fótons de 7,2 eV. Esta foto-corrente responde quadraticamente com a intensidade do laser.

CAPÍTULO II

TEORIA DA ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS E PERTUBAÇÃO DO CAMPO
CRISTALINO SOB O DEFEITO

INTRODUÇÃO:

Nosso objetivo final consiste em interpretar níveis de energia de íons ligados a uma estrutura cristalina, mais propriamente níveis de configuração 4f, para os quais transições via dipolo elétrico são proibidas por paridade. Como o operador probabilidade de transição via dois fótons possui paridade par, as transições entre níveis de mesma paridade tornam-se permitidas. Somente para cristais que não possuem centro de inversão, as transições entre estes níveis são observadas via um único fóton⁶.

Neste capítulo faremos um relato formal dos processos que envolvem dois fótons, processos esses previstos por Göppert-Mayer⁷ em 1931. Inicialmente faremos uma análise da interação da radiação com a matéria, calculando sua hamiltoniana de interação, em seguida utilizaremos a teoria de perturbação usual para calcularmos a probabilidade de ocorrência de um processo que envolva dois fótons⁸, e escreveremos a dependência angular deste coeficiente como função dos ângulos de Euler¹⁰.

Evitando as expansões de multipolo para calcularmos o efeito do campo cristalino sob o íon de transição, e fugindo das imensas diagonalizações, faremos uso da teoria de grupos aplicada a grupos pontuais¹¹. Reduzimos tanto a probabilidade de transição como a representação de cada nível no grupo pontual adequado¹². Inicialmente estudamos um íon submetido a uma simetria cúbica (CaF_2), e posteriormente fazemos uma correlação para o mesmo íon submetido a uma simetria C_{2V}^* (KCl). Veremos como a ação do campo

cristalino levanta a degenerescência dos níveis de energia do íon livre. Este trabalho foi pioneiramente elaborado por Inoue e Toyozawa¹², no qual se estudou a redução da probabilidade de transição para fenômenos que envolvam dois fótons.

Finalmente, calcularemos o espaçamento relativo entre os níveis de energia¹³, como função de um fator de escala a ser confirmado através de resultados experimentais¹⁴.

2.1. Interação da luz com a Matéria: Absorção de Dois Fótons

A interação de elétrons com o campo eletromagnético de radiação pode ser estudada com o auxílio da teoria de perturbação, esta circunstância está ligada a relativa debilidade das interações eletromagnéticas. A interação do elétron com o campo eletromagnético é determinada por sua carga, a constante de estrutura fina $\alpha = e^2/hc$ estabelece a proporção da interação.

Inicialmente estamos interessados na forma deste operador de interação. Admitindo que o potencial escalar ϕ seja nulo, de modo que o campo de radiação seja descrito por um único potencial vetor \vec{A} , este vetor pode ser escrito como uma expansão de Fourier

$$\vec{A}_{kn}(r,t) = \vec{\epsilon}_{kn} \{ A_{kn}^0 e^{i(kr - \omega_k t)} + A_{kn}^{0*} e^{-i(kr - \omega_k t)} \} \quad (2.1)$$

A_{kn}^0 e A_{kn}^{0*} representam os operadores de criação e aniquilação de fótons de diferentes estados, $\vec{\epsilon}_{kn}$ indica o seu vetor polarização.

O hamiltoniano que descreve a interação de um elétron em um potencial estático $V(r)$, com um campo eletromagnético carac

terizado pelo potencial vetor $A(r,t)$ é dada por:

$$H = \frac{\left| \mathbf{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(r,t) \right|^2}{2m} + V(r) \quad (2.2)$$

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \sum_n \vec{A}_{kn}(r,t) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{kn} \sum_{q\alpha} \vec{A}_{kn} \cdot \vec{A}_{q\alpha}$$

Escrevemos $H = H_0 + H_I$, onde $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)$ e H_I é a hamiltoniana de interação.

Se considerarmos apenas a parte da hamiltoniana de interação

$$H_I = -\frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \sum_{kn} \vec{A}_{kn}(r,t) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{kn} \sum_{q\alpha} \vec{A}_{kn} \cdot \vec{A}_{q\alpha} \quad (2.3)$$

Fazendo-se a substituição de (2.1) em (2.3), obtemos:

$$H_I = \sum_K (U_k e^{-i\omega_k t} + U_k^* e^{i\omega_k t}) + \sum_{kq} V_{kq} e^{-i(\omega_k + \omega_q)t} + \sum_{kq} V_{kq}^* e^{i(\omega_k + \omega_q)t} + \sum_{kq} W_{kq} e^{-i(\omega_k - \omega_q)t}$$

onde:

$$U_k = \frac{e}{2mc} A_k^0 \mathbf{p} \cdot \vec{\epsilon}_k e^{i\mathbf{k}r}$$

$$V_{kq} = \frac{e^2}{mc^2} A_k^0 A_q^0 \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{\epsilon}_q e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})r}$$

$$W_{kq} = \frac{2e^2}{2mc^2} A_k^0 A_q^0 \vec{\epsilon}_k \cdot \vec{\epsilon}_q e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})r}$$

Como estamos interessados apenas em descrever fenômenos que envolvam a absorção de dois fótons, consideraremos o seguinte hamiltoniano de interação.

$$\begin{aligned}
H_I = & - \frac{e}{mc} \sum_k p A_k^0 \vec{\epsilon}_k e^{i(kr - \omega_k t)} - \frac{e}{mc} \sum_q p A_q^0 e^{i(qr - \omega_q t)} + \\
& + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{kq} A_k^0 A_q^0 \vec{\epsilon}_k \vec{\epsilon}_q e^{i(k+q)r} e^{-i(\omega_k + \omega_q)t} \quad (2.4)
\end{aligned}$$

Os dois primeiros termos descrevem a absorção de um único fóton, um de frequência ω_k e outro de frequência ω_q . O terceiro termo descreve a absorção simultânea de dois fótons, um de frequência ω_k e outro de frequência ω_q .

A probabilidade de absorção desses fótons por unidade de tempo W na transição entre os níveis a e b , é dada pela equação 2.5.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \quad (2.5a)$$

$$M_{ba}(t) = \frac{i}{2\pi} A_{ba}(t) \quad (2.5b)$$

onde A_{ba} é a amplitude da probabilidade de transição, que pode ser calculada através da teoria de perturbação. Suponha um sistema descrito pelo hamiltoniano H_0 , com auto estados $|n\rangle$ e auto valores E_n^0 submetido a uma ação temporal $H_I(t)$.

Temos:

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle ,$$

$$e \quad H_I(t) = 0 \text{ para } t < t_0$$

e desejamos resolver a equação de Schrödinger

$$(H_0 + H_I(t)) \psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) ,$$

O procedimento padrão consiste em desenvolver a função de onda perturbada $\psi(t)$, em termos dos auto estados não perturbados onde os coeficientes $A_n(t)$ satisfazem um conjunto de equações que podem ser obtidas a partir da equação de Schrödinger.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_{na}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + H_I(t)) |\psi(t)\rangle$$

$$\sum_n i\hbar \frac{dA_{na}(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n H_I(t) A_{na}(t) e^{iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

Tomando o produto escalar $\langle a | n \rangle = \delta_{na}$

$$i\hbar \frac{dA_{na}(t)}{dt} = \sum_n A_{na}(t) e^{i(E_a - E_n)t/\hbar} \langle a | H_I(t) | n \rangle \quad (2.6)$$

Considerando que inicialmente ($t < t_0$) a população está toda no nível a

$$A_{na}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int dt' e^{i(E_a - E_n)t'/\hbar} \langle a | H_I(t') | n \rangle \quad (2.7)$$

Através de um processo iterativo, substitui-se (2.7) em (2.6) e obtém-se a seguinte expansão:

$$\begin{aligned} A_{ba}(t) = & \delta_{ab} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H_{ba} I(t) e^{i(\omega_b - \omega_a)t} + \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t H_{bn} I(t) e^{i(\omega_b - \omega_n)t} dt \\ & + \int_{t_0}^t H_{na} I(t) e^{i(\omega_n - \omega_a)t} dt' + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde: $H_{ba}^I = \langle b | H_I(t) | a \rangle$

$H_{bn}^I = \langle b | H_I(t) | n \rangle$

$N_{na}^I = \langle n | H_I(t) | n \rangle$

Estamos interessados em calcular a probabilidade de absorção para dois fótons. Como consideramos a carga do elétron como parâmetro de expansão, devemos calcular contribuição da hamiltoniana de interação somente de primeira ordem nos termos que contém A^2 e contribuições até segunda ordem nos termos que contém apenas A .

Substituindo (2.4) em (2.8), e observando as considerações acima:

$$\begin{aligned}
 A_{ba}^I(t) = & -2\pi i \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \langle b | V_{kq} | a \rangle - 2\pi i \delta(E_b - E_a - 2\hbar\omega_k) \\
 & \sum \frac{\langle b | U_k | n \rangle \langle n | U_k | a \rangle}{E_a + \hbar\omega_k - E_n} - 2\pi i \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \\
 & \sum_n \left(\frac{\langle b | U_k | n \rangle \langle n | U_q | a \rangle}{E_a - \hbar\omega_k - E_n} + \frac{\langle b | U_q | n \rangle \langle n | U_k | a \rangle}{E_a - \hbar\omega_q - E_n} \right) - \\
 & - 2\pi i \delta(E_b - E_a - 2\hbar\omega_q) \frac{\langle b | U_q | n \rangle \langle n | U_q | a \rangle}{E_a + \hbar\omega_q - E_n}
 \end{aligned}$$

Negligenciaremos o segundo e o quinto termo da equação acima, pois os mesmos representam a absorção de dois fótons idênticos, e não estamos interessados neste tipo de processo.

$$\begin{aligned}
 A_{ba}^I(t) = & -2\pi i \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \langle b | V_{kq} | a \rangle - \\
 & -2\pi i \delta(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \sum \frac{\langle b | U_k | n \rangle \langle n | U_q | a \rangle}{E_a - \hbar\omega_k - E_n} +
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\langle b | U_q | n \rangle \langle n | U_k | a \rangle}{E_a - \hbar\omega_q - E_n} \quad (2.9)$$

Substituindo (2.9) em (2.5b)

$$M_{ba} = \frac{e^2}{mc^2} A_k^0 A_q^0 \vec{\epsilon}_k \vec{\epsilon}_q \langle b | e^{i(k+q)r} | a \rangle +$$

$$+ \left(\frac{e}{mc}\right)^2 A_k^0 A_q^0 \sum \left\{ \frac{\langle b | P_{\vec{\epsilon}_k} | n \rangle \langle n | P_{\vec{\epsilon}_q} | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_k} + \right.$$

$$\left. + \frac{\langle b | P_{\vec{\epsilon}_q} | n \rangle \langle n | P_{\vec{\epsilon}_k} | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_q} \right\} \quad (2.10)$$

Como o comprimento de onda da luz de bombeio é muito maior que as dimensões atômicas ($\lambda_k, \lambda_q \gg a_0$), podemos tomar em boa aproximação.

$$e^{ikr} \sim 1 \quad e^{iqr} \sim 1$$

Agora reescreveremos a equação (2.10) na aproximação de dipolo elétrico.

$$M_{ba} = \frac{e^2}{mc^2} A_k^0 A_q^0 \sum_{ij} \vec{\epsilon}_{ki} \vec{\epsilon}_{kj} \{ \delta_{kj} \langle b | a \rangle +$$

$$+ \frac{1}{m} \sum_n \left\{ \frac{\langle b | P_i | n \rangle \langle n | P_j | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_k} + \frac{\langle b | P_j | n \rangle \langle n | P_i | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_q} \right\} \quad (2.11)$$

É conveniente escrever a equação acima no espaço de coordenadas, usaremos o seguinte artifício

$$[H_0, x_i] = \frac{\hbar}{im} P_i, \text{ portanto}$$

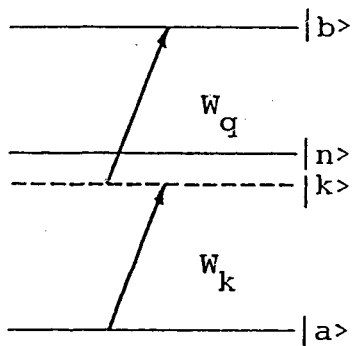
$$\langle b | P_i | a \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_b - E_a) \langle b | x_i | a \rangle$$

$$M_{ba} = e^2 \frac{\omega_k \omega_q}{c^2} A_k^0 A_q^0 \sum_{ij} \vec{\epsilon}_i \vec{\epsilon}_j \sum_n \left\{ \frac{\langle b | x_i | n \rangle \langle n | x_j | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_k} + \frac{\langle b | x_j | n \rangle \langle n | x_i | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_q} \right\} \quad (2.12)$$

Substituindo a equação (2.12) em (2.5a), podemos escrever a probabilidade de transição para fenômenos que envolvem a absorção de dois fótons

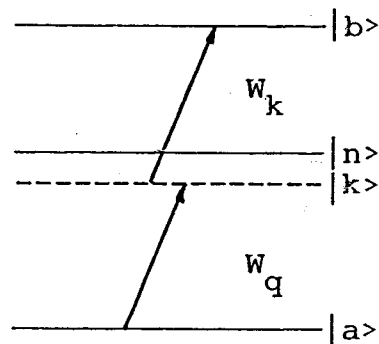
$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \sum_n \left\{ \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_k x | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_q x | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_k} + \frac{\langle b | \vec{\epsilon}_q x | n \rangle \langle n | \vec{\epsilon}_k x | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_q} \right\} \quad (2.13)$$

Apresentamos a seguir os diagramas da amplitude de probabilidade para a absorção de dois fótons.



Corresponde ao Termo:

$$\langle b | \vec{\epsilon}_k x | n \rangle \frac{\langle n | \vec{\epsilon}_q x | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_k}$$



Corresponde ao Termo:

$$\langle b | \vec{\epsilon}_q x | n \rangle \frac{\langle n | \vec{\epsilon}_k x | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_q}$$

Na discussão anterior admitiu-se que o estado interme-

diário não é ressonante com as frequências ω_k e ω_q . Bonch-Bruевич e Khodovot (1965)¹², trataram o problema em que o estado intermediário é ressonante com a luz incidente. Outras restrição é quanto as fontes de luz, elas devem ser estatisticamente independentes.

2.2. Regra de Seleção para Transição de dois Fótons:

O operador T de probabilidade de absorção para dois fótons, possui as propriedades de um tensor de segunda ordem. Um tensor pode ser decomposto em suas partes simétricas e anti-simétrica. A parte simétrica por sua vez subdivide-se em uma transformação escalar e uma parte de quadrupolo¹⁰.

Faremos agora esta decomposição.

$$T = \frac{\langle x | n \rangle \langle n | x \rangle}{E_a - E_n - \hbar \omega_k} + \frac{\langle x | n \rangle \langle n | x \rangle}{E_a - E_n - \hbar \omega_q} \quad (2.14)$$

Definiremos os seguintes operadores:

$$\Lambda(\omega_i) = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{E_a - E_n - \hbar \omega_i} \quad (2.15a)$$

$$\Lambda_+ = \Lambda(\omega_q) + \Lambda(\omega_k)$$

$$\Lambda_- = \Lambda(\omega_q) - \Lambda(\omega_k)$$

$$\Lambda(\omega_k) = \frac{1}{2} (\Lambda_+ - \Lambda_-) \quad (2.15b)$$

$$\Lambda(\omega_q) = \frac{1}{2} (\Lambda_+ + \Lambda_-) \quad (2.15c)$$

Substituindo (2.15a) em (2.14)

$$T = |x\Lambda(\omega_q)x + x\Lambda(\omega_k)x| \quad (2.16)$$

Substituindo (2.15b) e (2.15c) em (2.16), podemos reescrever o operador T do seguinte modo:

$$T = \frac{1}{2} x(\Lambda_+ + \Lambda_-)x + \frac{1}{2} x(\Lambda_+ - \Lambda_-)x$$

$$T = \frac{1}{2} \{x\Lambda_+x + x\Lambda_+x\} + \frac{1}{2} \{x\Lambda_-x - x\Lambda_-x\} \quad (2.17)$$

Definindo:

$$(x\Lambda_+x)_S = \frac{1}{2} \{ (x\Lambda_+x) + (x\Lambda_+x) \} \quad (2.18a)$$

$$(x\Lambda_-x)_{AS} = \frac{1}{2} \{ (x\Lambda_-x) - (x\Lambda_-x) \} \quad (2.18b)$$

S e AS, são as partes simétricas e anti-simétricas.

Substituindo (2.18a) e (2.18b) em (2.17)

$$T = (x\Lambda_+x)_S + (x\Lambda_-x)_{AS}$$

Faremos agora a decomposição do tensor T em coordenadas cartesianas. Para isso escreveremos tanto a parte simétrica como a anti-simétrica na forma matricial.

$$T = \begin{vmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & B_z & -B_y \\ -B_z & 0 & B_x \\ B_y & -B_x & 0 \end{vmatrix}$$

$$\text{onde: } A_{ij} = \frac{1}{2} \{x_i \Lambda_{+x_j} + x_j \Lambda_{+x_i}\} \quad (2.19a)$$

$$B_x = \frac{1}{2} \{ (x_y \Lambda_{-x_z}) - (x_z \Lambda_{-x_y}) \} \quad (2.19b)$$

$$B_y = \frac{1}{2} \{ (x_z \Lambda_{-x_x}) - (x_x \Lambda_{-x_z}) \} \quad (2.19c)$$

$$B_z = \frac{1}{2} \{ (x_x \Lambda_{-x_y}) - (x_y \Lambda_{-x_x}) \} \quad (2.19d)$$

$$\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q = (\ell_k m_k n_k) \begin{vmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \ell_q \\ m_q \\ n_q \end{vmatrix} + (\ell_k m_k n_k) \begin{vmatrix} 0 & B_z & -B_y \\ -B_z & 0 & B_x \\ B_y & -B_x & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \ell_q \\ m_q \\ n_q \end{vmatrix}$$

A parte escalar difere de zero unicamente para $\Delta J=0$; e a parte de quadrupolo difere de zero para $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$. A parte anti-simétrica desaparece a menos que $\Delta J=0, \pm 1$.

$$\begin{aligned} \epsilon_k T \epsilon_q = & \ell_k \ell_q A_{xx} + m_k m_q A_{yy} + n_k n_q A_{zz} + (\ell_k m_q + \ell_q m_k) A_{xy} + \\ & + (n_k \ell_q + n_q \ell_k) A_{xy} + (m_k m_q + m_q m_k) A_{yz} + (\ell_k m_q - \ell_q m_k) B_z + \\ & + (n_k \ell_q - n_q \ell_k) B_y + (m_k n_q - m_q n_k) B_x \end{aligned} \quad (2.20)$$

Substituindo (2.19) em (2.20)

$$\begin{aligned} \epsilon_k T \epsilon_q = & \frac{1}{3} (\ell_k \ell_q + m_k m_q + n_k n_q) (x_x \Lambda_{+x_x} + x_x \Lambda_{+x_y} + x_y \Lambda_{+x_x} + x_y \Lambda_{+x_y} + x_z \Lambda_{+x_x} + x_z \Lambda_{+x_y}) + \\ & + \frac{1}{2} (\ell_k \ell_q - m_k m_q) (x_x \Lambda_{+x_x} - x_x \Lambda_{+x_y} + x_y \Lambda_{+x_x} - x_y \Lambda_{+x_y}) + \frac{1}{6} (\ell_k \ell_q + m_k m_q - \\ & - 2n_k n_q) (x_x \Lambda_{-x_x} + x_x \Lambda_{-x_y} + x_y \Lambda_{-x_x} - 2x_y \Lambda_{-x_y}) + \frac{1}{2} (m_k n_q + m_q n_k) (x_x \Lambda_{-x_x} + x_x \Lambda_{-x_y} + x_y \Lambda_{-x_x} + x_y \Lambda_{-x_y}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + x_z \Lambda + x_z) + \frac{1}{2} (n_q \ell_k + n_k \ell_q) (x_z \Lambda + x_x + x_x \Lambda + x_z) + \\
& + \frac{1}{2} (\ell_k m_q + \ell_q m_k) (x_x \Lambda + x_y + x_y \Lambda + x_x) + \frac{1}{2} (m_k n_q - m_q n_k) x \\
& \times (x_y \Lambda - x_z - x_z \Lambda - x_y) + \frac{1}{2} (n_k \ell_q - n_q \ell_k) (x_z \Lambda - x_x \Lambda - x_z) + \\
& + \frac{1}{2} (\ell_k m_q - \ell_q m_k) (x_x \Lambda - x_y - x_y \Lambda - x_x) \quad (2.21)
\end{aligned}$$

Substituindo (2.21) em (2.16) e (2.16) em (2.13) podemos escrever a probabilidade de ocorrência de fenômenos onde estão envolvidos a absorção de dois fótons em coordenadas cartesianas.

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 | \langle b | \epsilon_k \cdot \epsilon_q | a \rangle |^2 \quad (2.22)$$

2.3. Redutibilidade de Uma Representação:

Descreve-se as propriedades de simetria em termos de certas operações de simetria, operações estas que transformaram um arranjo espacial em um arranjo visualmente indistinguível do primeiro. Um grupo de operações de simetria para o qual existe um ponto que permanece invariante após cada operação é chamada de grupo pontual.

O hamiltoniano que descreve o sistema será invariante por transformações de coordenadas correspondentes a tais operações de simetria. Se o hamiltoniano for invariante frente a um grupo G de transformações de simetria, então as auto-funções pertencentes a um nível de energia n vezes degenerado formam uma base para uma representação de G. Se G contém todas as operações de simetria do hamiltoniano, diz-se que a representação é irredutível.

vel.

Redulibidade de uma representação: Seja um espaço ψ que se transforma segundo Γ^ψ . Suponha que existe uma transformação U que leva a base ψ a outra ψ' , e sejam estas, tais que existam dois ψ'_a e ψ'_b , de modo que qualquer operação do grupo G produza somente misturas entre as ψ'_a ou entre as ψ'_b , porém nunca entre ambos os conjuntos. Neste caso diz-se que o espaço ψ se reduz (decompõe) em dois sub-espacos ψ'_a e ψ'_b ; e escreve-se¹²

$$\Gamma^\psi = \Gamma^{\psi'_a} + \Gamma^{\psi'_b}$$

Agora reduziremos tanto o operador probabilidade de absorção de dois fótons T , como os estados envolvidos na transição $D(J)$.

Comparando a dependência angular da expressão (2.21) com a tabela A24 da referência 15, na qual estão dispostas as funções geradoras da base do grupo de simetria O_h , conclui-se que:

$$\Gamma^{(1)} = |(\ell_k \ell_q + m_k m_q + n_k n_q)|^2$$

$$\Gamma^{(3)} = |\sqrt{3} (k_q - m_k m_q)|^2 + |2m_k n_q - \ell_k \ell_q - m_k m_q|^2$$

$$\Gamma^{(5)} = |\ell_k m_q + m_k \ell_q|^2 + |m_k n_q + m_q n_k|^2 + |n_k \ell_q + \ell_k n_q|^2$$

$$\Gamma^{(4)} = |\ell_k m_q - m_k \ell_q|^2 + |m_k n_q - m_q n_k|^2 + |n_k \ell_q - \ell_k n_q|^2$$

$$-(\epsilon_k T \epsilon_q)^2 = C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)} \quad (2.23)$$

Escrevemos agora a probabilidade de absorção reduzida no grupo de simetria O_h , substituindo (2.23) em (2.22)

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{4} A_k^2 A_q^2 \langle b | C_{O\Gamma}^{(1)} + C_{1\Gamma}^{(3)} + C_{2\Gamma}^{(5)} + C_{3\Gamma}^{(4)} | a \rangle \quad (2.24)$$

Para uma melhor análise dos resultados experimentais, é conveniente introduzir os ângulos de Euler α, σ, τ em vez de l_i, m_i, n_i , para definir as direções do vetor de Poynting (\vec{S}), e do vetor de polarização $\vec{\epsilon}_i$ da luz incidente¹⁰.

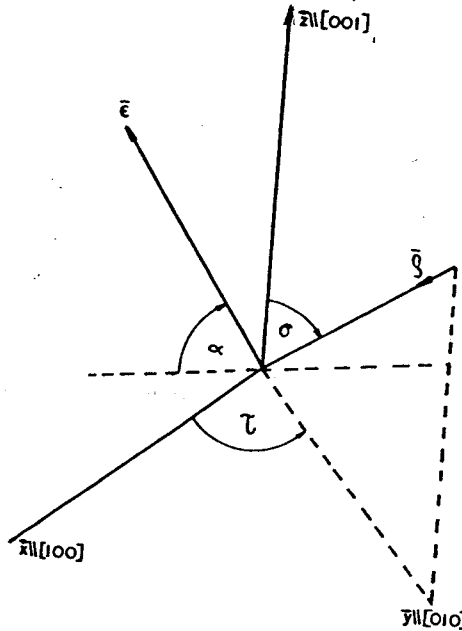


Figura 9:- Ângulos α, σ, τ relativos ao vetor de Poynting.

$$l_i = \cos(\vec{\epsilon}, \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (\cos\alpha + i\sin\alpha) \sin\tau - (\sin\alpha + i\cos\alpha) \cos\sigma \cos\sigma \}$$

$$m_i = \cos(\vec{\epsilon}, \vec{y}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (-\cos\alpha + i\sin\alpha) \cos\tau - (\sin\alpha + i\cos\alpha) \cos\sigma \cos\sigma \}$$

$$n_i = \cos(\vec{\epsilon}, \vec{z}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (\sin\alpha + i\cos\alpha) \sin\sigma \}$$

quando a luz está circularmente polarizada à direita, e o sinal inferior quando a mesma encontra-se circularmente polarizada à esquerda. Para luz linearmente polarizada, considera-se apenas a parte real. Inserindo as relações de l, m, n na equação (2.24), para uma direção específica do vetor de Poynting, obtém-se uma equação para a probabilidade de transição como função do ângulo de rotação α_i, σ, τ , do vetor de polarização da luz incidente.

Nosso próximo passo é escrever a probabilidade de absorção para dois fótons linearmente polarizados, propagando-se nas direções $|1,0,0\rangle$, $|1,1,0\rangle$ e $|1,1,1\rangle$. Fixaremos a polarização de um feixe ($l_k=0$), faremos a polarização do segundo feixe (α_q) variar em torno da direção especificada.

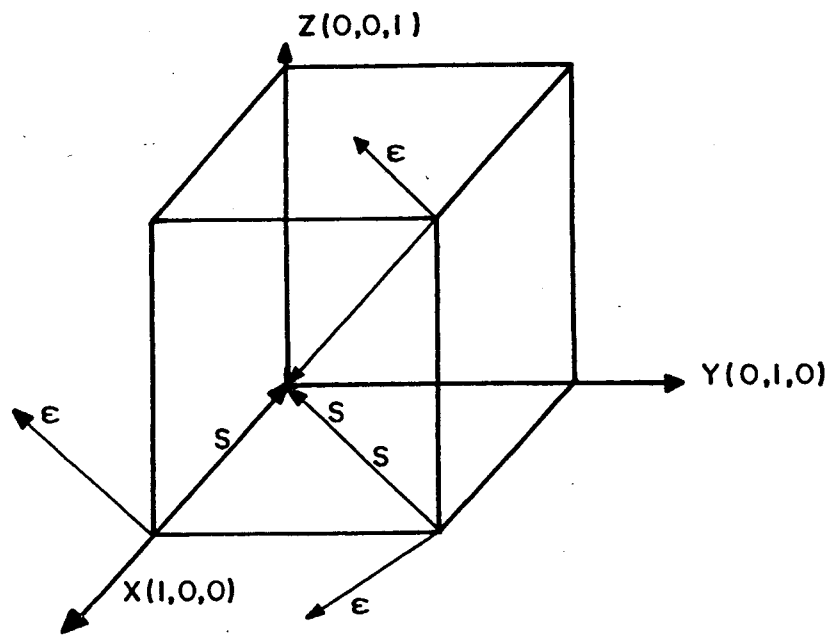


Figura 10 - Direção de propagação do vetor de Poynting em relação aos eixos.

Para dois feixes de luz propagando-se na direção $|1,0,0\rangle$ e assumindo que o segundo feixe possui ângulo de polarização definido ($\alpha_k=0$) temos:

$$\Gamma(1) = \frac{1}{2} \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(3) = \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(4) = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(5) = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha_q$$

Logo a probabilidade de absorção assume a forma:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_q^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle b | C_0 \cos^2 \alpha_q + C_1 \cos^2 \alpha_q + C_2 \sin^2 \alpha_q + C_3 \sin^2 \alpha_q | a \rangle \quad (2.25)$$

Para dois feixes de luz propagando-se na direção $|1,1,0\rangle$ e assumindo que o segundo feixe possui ângulo de polarização definido ($\alpha_k=0$) temos:

$$\Gamma(1) = \frac{1}{2} \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(3) = \frac{5}{8} \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(4) = \frac{1}{4} \sin^2 \alpha_q$$

$$\Gamma(5) = \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q + \frac{1}{4} \sin^2 \alpha_q$$

Logo a probabilidade de absorção assume a forma:

$$\begin{aligned}
W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle b | C_0 \cos^2 \alpha_q + C_1 \cos^2 \alpha_q + \\
+ C_2 \sin^2 \alpha_q + C_3 (\cos^2 \alpha_q + \sin^2 \alpha_q) | a \rangle \quad (2.26)
\end{aligned}$$

Para dois feixes de luz propagando-se na direção $|1,1,1|$ e assumindo que o segundo feixe possui ângulo de polarização definido ($\alpha_k=0$) temos:

$$\Gamma^{(1)} = \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma^{(3)} = \frac{1}{4} \sin^2 \alpha_q + \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q$$

$$\Gamma^{(4)} = \frac{1}{6} \sin^2 \alpha_q$$

$$\Gamma^{(5)} = \frac{1}{4} \cos^2 \alpha_q$$

Logo a probabilidade de absorção assume a forma:

$$\begin{aligned}
W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle b | C_0 \cos^2 \alpha_q + C_1 (\sin^2 \alpha_q + \cos^2 \alpha_q) + \\
+ C_2 \sin^2 \alpha_q + C_3 \cos^2 \alpha_q | a \rangle \quad (2.27)
\end{aligned}$$

Nosso problema consiste em descrever os níveis de um íon sujeito a um campo elétrico de simetria octaédrica. Em uma configuração deste tipo o metal de transição está situado no centro do cubo, enquanto que os ligantes estão situados nos centros das faces.

A parte espacial da função de onda de um elétron em um átomo pode ser escrita como o produto de duas funções, uma depen-

dente apenas da distância radial do elétron ao núcleo, e uma outra dependente apenas das coordenadas angulares do elétron. A primeira está relacionada com o potencial ao qual está submetido o elétron, enquanto que a última não depende do átomo particular em questão, sendo de importância relevante para o estudo que ora fazemos.

Faremos a decomposição da representação angular de cada nível $D^{(J)} = D^{(7/2)}, D^{(5/2)}, D^{(3/2)}$ nas representações irredutíveis do grupo cristalino. O número de vezes que uma certa representação irredutível Γ_i está contida em uma representação Γ é dada por

$$a_n = \frac{1}{N} \sum_L \chi^{-(L)} \chi^{(L)} \quad (2.28)$$

N: número de elementos do grupo

$\chi^{(L)}$: traço da representação redutível

$\chi^{-(L)}$: traço da representação irredutível

O traço da representação de qualquer operação de simetria na qual estão envolvidas rotações, pode ser calculado pela equação

$$\chi^{(a)} = \frac{\text{sen}(J+1/2)\alpha}{\text{sen}\alpha/2} \quad (2.29)$$

A tabela de carácter para o grupo Oh pode ser construída utilizando as propriedades de normalização e ortogonalização, de linhas e colunas.

Sabemos que as representações tensoriais (J inteiro) são invariantes por uma rotação de 2π , enquanto que as representações spinoriais (J semi-inteiro) mudam de sinal: uma rotação de 4π e não 2π torna-se a identidade.

A análise da decomposição de representações spinoriais nos diversos grupos pontuais pode ser obtido por um método desenvolvido por Bethe¹³, que consiste em introduzir os chamados grupos duplos. Além das operações G usuais do grupo introduz-se uma combinação F.G onde F designa uma rotação de 2π (para J semi-inteiro $\chi(G) = -\chi(FG)$).

TABELA DE CARACTER DO GRUPO O_h

	E	F	$8C_3$	$8FC_3$	$3\bar{C}_2+3FC_2$	$6C_2+6FC_2$	$6C_4$	$6FC_4$
Γ (1)	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ (2)	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ (3)	2	2	-1	-1	2	0	0	0
Γ (4)	3	3	0	0	-1	-1	1	1
Γ (5)	3	3	0	0	-1	1	-1	-1
Γ (6)	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ (7)	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ (8)	4	-4	-1	1	0	0	0	0

Através da equação (2.29) calcularemos a tabela de carácter da representação de cada nível $D^{(3/2)}$, $D^{(5/2)}$, $D^{(7/2)}$ e o modo como tais representações se reduzem no O_h ¹².

		E	F	$8C_3$	$8FC_3$	$3\bar{C}_2+3FC_2$	$6C_2+6FC_2$	$6C_4$	$6FC_4$
J= 3/2	$D^{(3/2)}$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
J= 5/2	$D^{(5/2)}$	6	-6	0	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
J= 7/2	$D^{(7/2)}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0

Utilizando a equação (2.28) faremos a decomposição de tais representações no grupo O_h

$$\begin{array}{l}
 D^{(3/2)} : \Gamma^{(8)} \quad \underline{J=3/2} \quad \text{-----} \quad \Gamma^{(8)} \\
 \\
 D^{(5/2)} : \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \quad \underline{J=5/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma^{(7)} \\ \Gamma^{(8)} \end{array} \right. \\
 \\
 D^{(7/2)} : \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} \quad \underline{J=7/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma^{(6)} \\ \Gamma^{(7)} \\ \Gamma^{(8)} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Cada nível desdobrado, é caracterizado por uma representação $\Gamma^{(i)}$ de G , possuindo uma degenerescência g_r igual a dimensão de $\Gamma^{(i)}$. As funções de onda de cada nível transformam-se de acordo com as representações de $\Gamma^{(i)}$.

Utilizaremos agora o método da correlação, que nos permite decompor um grupo mais simétrico em um grupo de menor simetria. Na verdade utilizamos esse método quando decompos os harmônicos esféricos (base de um grupo de simetria esférica) no grupo de simetria octaédrica. Calcularemos agora a correlação entre o grupo octaédrico duplo e o grupo de simetria C_{2v}^* e veremos como cada representação do grupo Oh^* se decompõe no grupo C_{2v}^* (0^* significa com inversão).

Apresentamos tanto a tabela de caracteres do grupo Oh^* , como a do grupo C_{2v}^* . As operações de simetria que são comuns aos dois grupos encontram-se assinalados.

TABELA DE CARACTER DO C_{2v}^*

C_{2v}^*	E	F	C_2	iC_2	$\bar{i}C_2$	FC_2	FIC_2	$F\bar{i}C_2$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
B_1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
E	2	-2	0	0	0	0	0	0

TABELA DE CARACTER DO GRUPO O_h^*

	$*O_h$	$*E$	$*F$	$8C_3$	$8FC_3$	$3\bar{C}_2+3FC_2^*$	$6C_2+6FC_2$	$6C_4$	$6FC_4$	I	IF	$18C_3$	$8FC_3$	$3\bar{i}C_2+3F\bar{i}C_2^*$	$6iC_2+6iFC_2^*$	$6iC_4$	$6F\bar{i}C_4$
$\Gamma(1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma(2)$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma(3)$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	0	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma(4)$	3	3	0	0	-1	-1	1	1	1	3	3	0	0	-1	-1	1	1
$\Gamma(5)$	3	3	0	0	-1	1	-1	-1	-1	3	3	0	0	-1	1	-1	-1
$\Gamma(6)$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$\Gamma(7)$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$\Gamma(8)$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	0	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$\Gamma(1)'$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma(2)'$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma(3)'$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	0	-2	-2	1	1	-2	0	0	0
$\Gamma(4)'$	3	3	0	0	-1	-1	1	1	1	-3	-3	0	0	1	1	-1	-1
$\Gamma(5)'$	3	3	0	0	-1	1	-1	-1	-1	-3	-3	0	0	1	-1	1	1
$\Gamma(6)'$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	-2	2	-1	1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$\Gamma(7)'$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	-2	2	-1	1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$\Gamma(8)'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	0	-4	4	1	-1	0	0	0	0

Utilizando a equação (2.28) faremos a decomposição das respectivas representações.

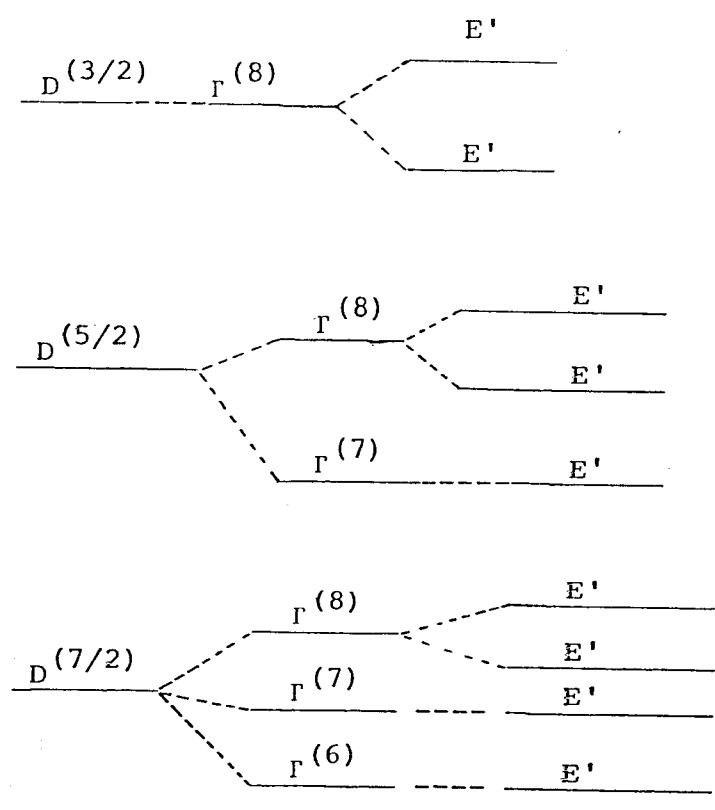
$$\begin{aligned}\Gamma^{(1)} &: A_1 \\ \Gamma^{(3)} &: A_1 + A_2 \\ \Gamma^{(4)} &: A_2 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(5)} &: A_1 + B_1 + B_2 \\ \Gamma^{(6)} &: E' \\ \Gamma^{(7)} &: E' \\ \Gamma^{(8)} &: E' + E'\end{aligned}$$

De posse do resultado anterior podemos reescrever a equação (2.24) no grupo C_{2v}^* . Notificamos apenas que as representações A_2 , B_1 e B_2 representam a parte anti-simétrica do operador.

$$\begin{aligned}W_{O_h}^{(2)} \alpha b &< |C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)} | a > \\ W_{C_{2v}^*}^{(3)} \alpha &< b | (C_0 + C_1 + C_2)A_1 + (C_1 + C_3)A_2 + (C_2 + C_3)B_2 + (C_2 + \\ &+ C_3)B_2 | a > \quad (2.30)\end{aligned}$$

Podemos também reescrever as representações $D^{(3/2)}$, $D^{(5/2)}$, $D^{(7/2)}$, isto é, as representações $\Gamma^{(8)}$; $\Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)}$; $\Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)}$.

$$\begin{aligned}\Gamma^{(8)} &: 2E' \\ \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} &: 3E' \\ \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + \Gamma^{(8)} &: 4E'\end{aligned}$$



2.4. Regras de Seleção

Regras de seleção são todas as condições impostas a um sistema de modo que o elemento de matriz que governa a probabilidade de transição seja diferente de zero.

Um número quântico a ser satisfeito é a paridade. P_j e P_i são as paridades do estado final e inicial de um sistema: a paridade final deve coincidir com a paridade do sistema inicial mais a paridade do fóton absorvido, $P_i P_\phi = P_j$; onde P_ϕ é a paridade do fóton.

Em teoria de grupo o único impedimento quanto a regra de seleção é que os estados envolvidos devem possuir a mesma base geradora: o elemento de matriz $\langle \Gamma^{(f)} | \Gamma_0 | \Gamma^{(i)} \rangle$ difere de zero unicamente se a representação $\Gamma^{(f)}$ estiver contida na representação do produto entre Γ_0 e $\Gamma^{(i)}$; isto é, as representações devem possuir a mesma simetria¹¹.

Calcularemos agora quais os termos da equação (2.22) que contribuem para cada transição. Admitiremos inicialmente que o nível fundamental possui a mesma simetria da representação $\Gamma^{(6)}$, e veremos quais os níveis alcançados, e quais os termos do operador T que contribuem com esta transição.

$$(\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q) = C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

$$\langle (\epsilon_n \cdot T \cdot \epsilon_q) | \Gamma^{(6)} \rangle = \langle C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(6)} \rangle$$

$$= \langle C_0 \Gamma^{(1)} | \Gamma^{(6)} \rangle + \langle C_1 \Gamma^{(3)} | \Gamma^{(6)} \rangle +$$

$$+ \langle C_2 \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(6)} \rangle + \langle C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(6)} \rangle$$

Faremos uso da Tabela A9 (ref.15) onde encontram-se ordenados os produtos dos traços de todas as representações do grupo O_h .

$$= \langle \Gamma^{(6)} | C_0 \Gamma^{(1)} | \Gamma^{(6)} \rangle + \langle \Gamma^{(8)} | C_2 \Gamma^{(3)} | \Gamma^{(6)} \rangle +$$

$$+ \langle \Gamma^{(7)} | C_2 \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(6)} \rangle + \langle \Gamma^{(8)} | C_2 \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(8)} \rangle +$$

$$+ \langle \Gamma^{(6)} | C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(6)} \rangle + \langle \Gamma^{(8)} | C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(6)} \rangle$$

logo os termos que contribuem para as transições de:

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(6)} \text{ são : } C_0 \Gamma^{(1)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(7)} \text{ são : } C_2 \Gamma^{(5)}$$

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(8)} \text{ são : } C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

Partindo de resultados da página 27 e considerarmos a luz incidindo na direção $|1,0,0\rangle$ podemos escrever a probabilidade de transição da seguinte forma:

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(6)} \quad W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0{}^2 A_q^0{}^2 \langle \Gamma^{(6)} | \frac{1}{2} C_0 \cos^2 \alpha_q + \frac{1}{2} (3 \sin^2 \alpha_q | \Gamma^{(6)} \rangle$$

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(7)} \quad W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0{}^2 A_q^0{}^2 \langle \Gamma^{(7)} | \frac{1}{2} C_2 \sin^2 \alpha_q | \Gamma^{(6)} \rangle$$

$$\Gamma^{(6)} \rightarrow \Gamma^{(8)} \quad W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0{}^2 A_q^0{}^2 \langle \Gamma^{(8)} | C_1 \cos^2 \alpha_q + \frac{1}{2} C_2 \sin^2 \alpha_q + \frac{1}{2} C_3 \sin^2 \alpha_q | \Gamma^{(6)} \rangle$$

Agora admitindo que o nível possuía a mesma representação $\Gamma^{(7)}$

$$(\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q) = C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

$$\langle | (\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q) | \Gamma^{(7)} \rangle = C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(7)} \rangle$$

$$= \langle \Gamma^{(7)} | C_0 \Gamma^{(1)} | \Gamma^{(7)} \rangle + \langle \Gamma^{(8)} | C_2 \Gamma^{(3)} | \Gamma^{(7)} \rangle +$$

$$+ \langle \Gamma^{(6)} | C_2 \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(7)} \rangle + \langle \Gamma^{(8)} | C_2 \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(7)} \rangle +$$

$$+ \langle \Gamma^{(8)} | C_3 \Gamma^{(4)} | \Gamma^{(8)} \rangle$$

Logo os termos que contribuem para as transições de

$$\Gamma^{(7)} \rightarrow \Gamma^{(6)} \quad \text{são : } C_2 \Gamma^{(5)}$$

$$\Gamma(7) \rightarrow \Gamma(7) \text{ são : } C_0 \Gamma(1) + C_3 \Gamma(4)$$

$$\Gamma(7) \rightarrow \Gamma(8) \text{ são : } C_1 \Gamma(3) + C_2 \Gamma(5) + C_3 \Gamma(4)$$

Partindo de resultados da página 27 e considerarmos a luz incidindo na direção $|1,0,0\rangle$ podemos escrever a probabilidade de transição da seguinte forma:

$$\Gamma(7) \rightarrow \Gamma(6) \quad W(2) = \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^2 A_q^2 \langle \Gamma(6) | \frac{1}{2} C_2 \text{sen}^2 \alpha_q | \Gamma(7) \rangle$$

$$\begin{aligned} \Gamma(7) \rightarrow \Gamma(7) \quad W(2) &= \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^2 A_q^2 \langle \Gamma(7) | \frac{1}{2} C_0 \cos^2 \alpha_q + \\ &+ \frac{1}{2} C_3 \text{sen}^2 \alpha_q | \Gamma(7) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma(7) \rightarrow \Gamma(8) \quad W(2) &= \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^2 A_q^2 \langle \Gamma(8) | C_1 \cos^2 \alpha_q + \\ &+ \frac{1}{2} C_2 \text{sen}^2 \alpha_q + \frac{1}{2} C_3 \text{sen}^2 \alpha_q | \Gamma(7) \rangle \end{aligned}$$

Finalmente admitindo que o nível fundamental possui a mesma representação $\Gamma(8)$

$$(\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q) = C_0 \Gamma(1) + C_2 \Gamma(3) + C_2 \Gamma(3) + C_3 \Gamma(4)$$

$$\begin{aligned} \langle |(\epsilon_k \cdot T \cdot \epsilon_q) | \Gamma(8) \rangle &= \langle \Gamma(6) | C_0 \Gamma(7) | \Gamma(8) \rangle + \langle \Gamma(6) + \Gamma(7) + \\ &+ \Gamma(8) | \rangle + \langle \Gamma(6) + \Gamma(7) + 2\Gamma(8) | C_2 \Gamma(3) | \Gamma(8) \rangle + \\ &+ \langle \Gamma(6) + \Gamma(7) + 2\Gamma(8) | C_3 \Gamma(4) | \Gamma(8) \rangle \end{aligned}$$

Logo os termos que contribuem para cada transição de

$$\Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(6)} \text{ são : } C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

$$\Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(7)} \text{ são : } C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + C_3 \Gamma^{(4)}$$

$$\Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(8)} \text{ são : } C_0 \Gamma^{(1)} + C_1 \Gamma^{(3)} + C_2 \Gamma^{(5)} + 2C_3 \Gamma^{(4)}$$

Partindo do resultado da página 27 e considerarmos a luz $|1,0,0\rangle$ podemos escrever a probabilidade de transição como:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(8)} W^{(2)} &= \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle \Gamma^{(6)} | C_1 \cos^2 \alpha q + \frac{1}{2} C_2 \sin^2 \alpha q + \\ &+ \frac{1}{2} C_3 \sin^2 \alpha q | \Gamma^{(8)} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(7)} W^{(2)} &= \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle \Gamma^{(7)} | C_1 \cos^2 \alpha q + \frac{1}{2} C_2 \sin^2 \alpha q + \\ &+ \frac{1}{2} C_3 \sin^2 \alpha q | \Gamma^{(8)} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma^{(8)} \rightarrow \Gamma^{(6)} W^{(2)} &= \frac{2\pi}{\hbar} e^4 \frac{\omega_k \omega_q}{c^4} A_k^0 A_q^0 \langle \Gamma^{(8)} | \frac{1}{2} C_0 \cos^2 \alpha q + \\ &+ 1C_2 \sin^2 \alpha q + 1C_3 \sin^2 \alpha q | \Gamma^{(6)} \rangle \end{aligned}$$

Calcularemos quais os termos da equação da probabilidade de absorção de dois fótons reduzida no C_{2v} , contribuem para uma transição entre os níveis de simetria E' .

$$W_{C_{2v}}^{(2)} \propto | (C_0 + C_1 + C_2) A_1 + (C_1 + C_3) A_2 + (C_2 + C_3) B_1 + (C_2 + C_3) B_2 | E' \rangle$$

$$W_{C_{2v}}^{(2)} \propto | (C_0 + C_1 + C_2) A_1 | E' \rangle + | (C_1 + C_3) A_2 | E' \rangle + | (C_2 + C_3) B_1 | E' \rangle +$$

$$+ | (C_2 + C_3) B_2 | E' \rangle$$

Observado a tabela de caracter do grupo C_{2v}^* podemos construir a tabela de produtos diretos entre as seguintes representações:

$$A_1 \times E' = E'$$

$$A_2 \times E' = E'$$

$$B_1 \times E' = E'$$

$$B_2 \times E' = E'$$

$$E' \rightarrow E' \quad W_{C_{2v}}^{(2)} \propto (C_0 + C_1 + C_2)A_1 + (C_1 + C_2)A_2 + (C_2 + C_3)B_1 + (C_2 + C_3)B_2$$

conclui-se que todos os termos podem contribuir para uma transição entre os níveis de simetria E' .

2.5. Pertubação do Campo Cristalino sobre os Níveis Eletrônicos:

Nesta secção estudaremos a pertubação nos níveis eletrônicos de um íon sujeito a um campo cristalino com simetria octaédrica. A anisotropia do campo cristalino destrói a simetria esférica do íon, levantando a degenerescência de certos níveis de energia.

O hamiltoniano para tal sistema será a soma do hamiltoniano do íon livre H_{liv} , mais um termo $eV_{cristal}$ que representa a interação eletrostática entre o íon e o campo cristalino.

$$H = H_{liv} + eV_{cristal}$$

A expressão mais geral para representarmos o potencial

crystalino, é uma expressão de harmônicos esféricos, que pode ser escrita como:

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

Escolheremos como eixo de quantização um dos eixos C_4 , e submeteremos V_{crystal} a todas as operações de simetria do grupo O_h . Só contribuirão para a forma do potencial os termos totalmente simétricos, isto é, V_{crystal} deve ser invariante em frente ao grupo O_h . O passo inicial é descobrir quais os harmônicos esféricos que se reduzem como $\Gamma^{(1)}$ (representação mais simétrica do grupo O_h).

$$Y_1^m: \Gamma^{(4)}$$

$$Y_2^m: \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(5)}$$

$$Y_3^m: \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$$

$$Y_4^m: \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$$

$$Y_5^m: \Gamma^{(3)} + 2\Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$$

$$Y_6^m: \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)} + 2\Gamma^{(5)}$$

O primeiro harmônico esférico a reduzir-se como $\Gamma^{(1)}$ foi o Y_4^m ; agora submeteremos o mesmo a todas as operações de simetria de O_h , começando por C_4 . As componentes de um vetor transforma-se quando rodadas de $\pi/2$ como

$$C_4 \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y \\ -x \\ z \end{vmatrix}$$

Submetendo os Y_4^m a mesma rotação:

$$C_4 \begin{vmatrix} Y_4^4 \\ Y_4^3 \\ Y_4^2 \\ Y_4^1 \\ Y_4^{-1} \\ Y_4^{-3} \\ Y_4^{-4} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Y_4^4 \\ iY_4^3 \\ -Y_4^2 \\ -iY_4^1 \\ -Y_4^{-1} \\ -iY_4^{-3} \\ Y_4^{-4} \end{vmatrix}$$

Como a forma do potencial deve ser invariante, sô contri
buem para o somatório os termos

$$V_{\text{cristal}} = a Y_4^0 + b Y_4^4 + c Y_4^{-4}$$

Como estamos interessados apenas na posição relativa de
cada nível podemos redefinir as constantes a,b,c

$$V_{\text{cristal}} = Y_4^0 + dY_4^4 + eY_4^{-4}$$

Partiremos agora para operações que envolvam rotações de
 180° , isto é, C_2 ; as coordenadas de um vetor quando rodadas de
 180° transformam-se segundo:

$$C_2 \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -x \\ -y \\ z \end{vmatrix}$$

logo $C_2 V_{\text{cristal}} = C_2 Y_4^0 + d C_2 Y_4^4 + e C_2 Y_4^{-4}$

$$C_2 Y_4^0 = Y_4^0 ; \quad C_2 Y_4^4 = Y_4^{-4} \quad C_2 Y_4^{-4} = Y_4^4$$

Para que o potencial permaneça invariante frente as rotações de 180° torna-se necessário que d seja igual a e

$$V_{\text{cristal}} = Y_4^0 + d(Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

Para determinarmos o valor da constante d faremos uso da operação C_3 , forçando que o potencial permaneça invariante quando submetido a uma rotação de 120° . As componentes de um vetor submetidas a tal rotação, transforma-se como:

$$C_3 \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y \\ z \\ x \end{vmatrix}$$

Escrevendo o potencial na forma cartesiana, e submetendo-o a uma rotação de 120°

$$V_{\text{cristal}} = \frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) + d \sqrt{\frac{35}{128}} \{ (x+iy)^4 + (x-iy)^4 \}$$

$$V_{\text{cristal}} = C_3 V_{\text{cristal}}$$

$$V_{\text{cristal}} = \frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) + d \sqrt{\frac{35}{128}} \{ (x+iy)^4 + (x-iy)^4 \}$$

$$V_{\text{cristal}} = \frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2r^2 - 3r^4) + d \sqrt{\frac{35}{128}} \{ (x+iy)^4 + (x-iy)^4 \}$$

Comparando os termos de mesma ordem, conclui-se que

$$\frac{3}{8} + 2d \sqrt{\frac{35}{128}} = 1 \quad \text{portanto,} \quad d = \sqrt{\frac{5}{14}}$$

Logo podemos escrever a contribuição para o potencial cristalino de ordem 4 como:

$$V_{\text{cristal}}^{(4)} = Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

Deixamos de lado a parte radial da expansão, devido a mesma ser invariante frente a qualquer operação de simetria, pois a mesma depende do módulo de r

$$V_{\text{cristal}}^{(4)} = A_4 r^4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\}$$

Este potencial caracteriza bem os elétrons d , mas para representarmos elétrons com momento angular acima de $\ell=2$ necessitamos calcular a contribuição de termos de ordem superior. Tentaremos fugir de todo o trabalho anterior; se observarmos a tabela A24 (ref.15) onde encontram-se dispostas as bases das representações do grupo O_h , notamos que a soma $Y_4^0 + \frac{5}{14}(Y_4^4 + Y_4^{-4})$ é a base para a representação mais simétrica para $J=4$. O que já era de se esperar, porque a mesma obedece todas as operações de simetria do grupo; logo a contribuição de ordem seis também será a base da representação mais simétrica para $J=6$ ¹⁵

$$V_{\text{cristal}} = \chi r^4 A_4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\} + (1-|\chi|) r^6 A_6 \left\{ \sqrt{\frac{3}{14}} Y_6^0 + \dots \right\}$$

$$+ \sqrt{\frac{3}{4}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \}$$

A partir de dados experimentais podemos escolher o exato valor de χ que melhor representa a posição relativa de cada nível eletrônico.

Existe uma certa dificuldade em se determinar as constantes multiplicativas de cada termo do potencial cristalino para cristais de baixa simetria. Se a distorção puder ser tratada como uma perturbação no campo octaédrico, podemos introduzir termos de correção no potencial mais simétrico de modo que o mesmo represente a forma do potencial de mais baixa simetria¹⁵.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS I: ELETRÔNICA

INTRODUÇÃO:

Neste capítulo faremos uma breve discussão do desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados para monitorar experimentos pulsados. Todo o sistema está desenvolvido em torno do micro-computador Challenger (Ohio Scientific), que apresenta como característica principal o seu baixo custo.

Inicialmente faremos um apanhado do desenvolvimento dos microcomputadores e microprocessadores em geral, assim como a do seu campo de utilização. Em seguida discutiremos a arquitetura e estrutura dos microprocessadores. De posse de alguns conceitos da remos uma suscinta exploração do microcomputador Challenger, e seu interfaceamento com o usuário⁽¹⁹⁾.

Quanto ao interfaceamento do micro-computador com o experimento, iniciamos com a decodificação da barra de endereços, e o posterior comentário de cada periférico. Para melhor entendimento por parte do leitor, aconselhamos a consulta das bibliografias citadas. Tanto o desenvolvimento do integrador de "gate", como o do gerador de retardo (delay), baseam-se em módulos comerciais.

No final do capítulo faremos uma explanação do problema à resolver, assim como o respectivo "software" utilizado.

Quando a família dos computadores digitais completava vinte anos, a DEC-Digital Equipment Corporation lançava no mercado o primeiro computador, o PDP-5. Com os minicomputadores aplicações nunca antes sonhadas tornaram-se realidade, a inovação ampliou os rumos da utilização do computador que saiu do ar condi-

dicionado e entrou nas oficinas, laboratórios, nos aviões; deixando de restringir seu diálogo com fitas e discos magnéticos, passando a comunicar-se também com os sensores de temperatura, motores, rês, etc... Em 1970 a Intel Corporation iniciava o desenvolvimento do primeiro microprocessador, era um processador completo inserido em uma única pastilha de circuito integrado.

O ponto chave na caracterização dos microcomputadores é a aplicação delicada. Nos sistemas que os incorporam os programas ficam em uma memória fixa (Read only), isso equivale a dizer que a tarefa que o microcomputador irá executar é definida no projeto. Outro aspecto importante é a versalidade, com a simples mudança dos programas a mesma unidade pode executar outro tipo de controle. Foi nas aplicações de controle que os microcomputadores conseguiram penetrar causando maior impacto. A aquisição de dados é outra área que se beneficiou com o advento dos microcomputadores. Nem mesmo no processamento de dados os microcomputadores ficaram de fora, nascendo assim o conceito de computação distribuída.

A utilização de microcomputadores no laboratório além de facilitar o processo de aquisição de dados, pela automatização, diminuiu sensivelmente o custo da montagem experimental. Mas o seu forte reside em poder controlar experimentos em tempo real, sem sobrecarregar outros experimentos, caso que fatalmente ocorreria se utilizássemos um computador de grande porte; devido ao seu grande número de usuários.

3.1.1. Arquitetura dos Microcomputadores

Um microcomputador é um sistema eletrônico que incorpora um microprocessador. O microprocessador é a unidade central, ao redor da qual existem memórias, relógios, etc.. Em geral um micro

computador tem os elementos dispostos como na figura 11.

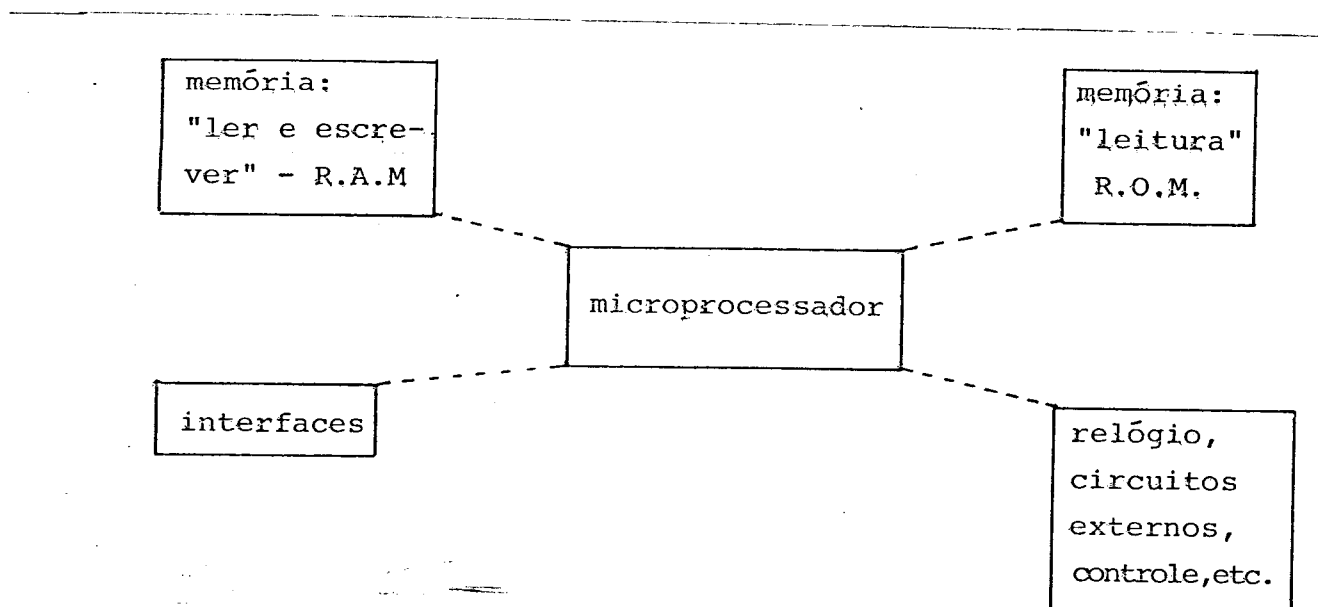


Figura 11 - Arquitetura de um microcomputador.

Os elementos que fazem parte da arquitetura são:

1) Memórias somente de leitura: a memória somente da leitura é o local onde se armazenam os programas e dados fixos. A vantagem da utilização de memórias somente de leitura, é que o usuário não necessita carregar o programa a cada vez que liga o sistema.

2) Memórias de escrita e leitura: os dados que variam durante o processamento devem ficar armazenados em uma memória de escrita e leitura de acesso aleatório (RAM-random access memory). As memórias RAM, são memórias que podem ser lidas ou gravadas a qualquer momento pela unidade central de processamento, sem que

sejam necessários níveis de tensão especiais para a gravação, ou qualquer sistema para o apagamento. O inconveniente deste tipo de memória, é que o seu conteúdo perde-se ao desligarmos a fonte de alimentação.

3) Interface: as interfaces são sempre delicadas aos equipamentos aos quais se ligam. Para facilitar a tarefa de desenvolvimento de interfaces, os fabricantes de microprocessadores desenvolvem controladores de interface (em uma pastilha de circuito integrado). Esses componentes facilitam bastante o projeto, pois são responsáveis pela comunicação de um periférico qualquer, com o processador ou eventualmente com a memória (no caso do acesso direto).

3.1.2. A Estrutura

A estrutura mais comum de um microprocessador é organizada em vias de dados e endereços, as quais se ligam aos vários componentes. As linhas de controle são comandadas pelo processador com a ajuda de circuitos externos. A largura da via de dados determina o tamanho da palavra do microprocessador. A capacidade máxima de endereçamento direto é em geral, ditada pela largura da via de endereços.

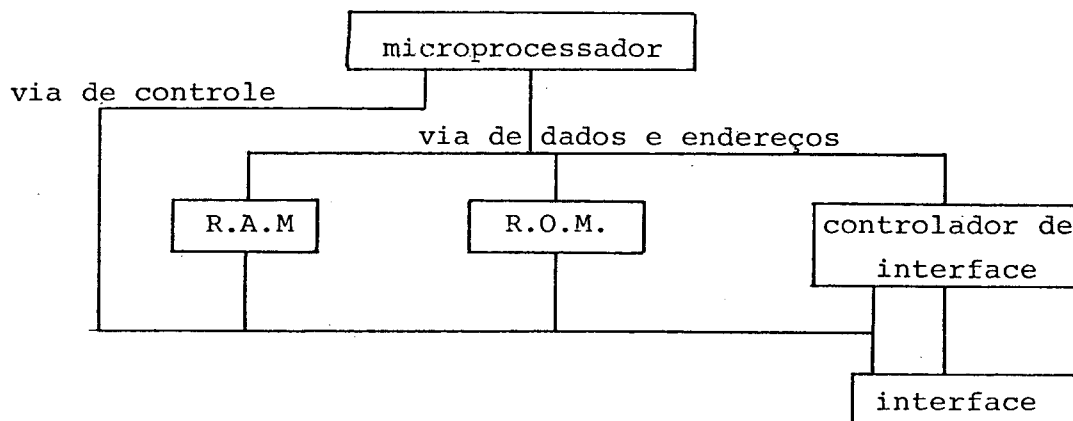


Figura 12 - Estrutura mais geral de um microprocessador.

Em estruturas como esta existem dois aspectos básicos na administração geral.

1) O microprocessador controla as vias, informando aos demais elementos o que fazer a cada instante.

2) Um elemento requisita o controle das vias, para comunicar-se com outro que não o processador, exercendo o controle geral do sistema.

Como na maior parte do tempo as transições que ocorrem nas vias de endereços e dados são comunicações entre o processador e as demais unidades, é natural que ele tenha o controle das vias. Nas raras situações em que as vias são usadas para comunicações entre dois elementos sem a participação do processador, é necessário que um desses elementos requeira seu controle. Nessa situação, o processador indica a permissão de uso das vias e as libera.

Para que exista harmonia no conjunto, é necessário que todas as partes sigam um dado protocolo, e esse ponto dificulta a utilização de componentes genéricos nas vias de dados e endereços. Isso porque deve-se juntar a eles eletrônica necessária para a administração das vias e para a comunicação com o processador. O conceito de família veio ao encontro da facilidade de projeto, é comum existir junto ao processador uma família de componentes que se interligam diretamente.

O sistema de aquisição de dados por nós desenvolvido baseia-se no microcomputador "Challenger" (super board modelo 600), o qual utiliza como unidade central de processamento uma pastilha (chip) 6502 fabricado pela Rockwell. Se fizermos uma comparação entre esta C.P.U. e uma outra, como por exemplo 8085 da Intel, Z-80 da Zilog, concluímos imediatamente que a mesma não possui os recursos imediatos dos modelos citados, possuindo uma pequena

quantidade de registros internos, nenhuma instrução de 16 bits e um único nível de interrupção mascarável. Todas essas deficiências podem no entanto, ser superadas através de um software melhor elaborado.

O que nos levou a escolher o Challenger foi a sua imensa documentação¹⁹, e a robustez como o mesmo é construído. O microcomputador é desenvolvido em uma única placa (board) de fibra de vidro de aproximadamente 15"x14", sendo constituído na sua maioria por circuitos de lógica TTL (facilmente encontrados no comércio). Possuindo como unidade de acesso ao usuário, um teclado (Keyboard) com 53 teclas (modelo profissional), e como unidade de saída, um vídeo display de baixa resolução.

Como linguagem estruturada o Challenger utiliza o Basic (residentes em 8K de EPROM, possuindo um sistema operacional de aproximadamente dois kbytes, o qual permite ao usuário gravar e rodar programas escritos diretamente em Assembler, ou dispor da flexibilidade da instrução `USR(x)` que acessa, a partir do Basic, uma sub-rotina em Assembler. Como unidade de escrita e leitura o mesmo possui 8K de R.A.M., oferecendo a possibilidade de expansão até os 64K em endereçamento direto.

A unidade central de processamento é desenvolvida em tecnologia MOS, produzida pela Rockwell International, possuindo uma palavra de oito bits e uma capacidade de endereçamento direto até os 64 kbytes, opera a uma frequência relógio de (clock) aproximadamente 1MHz.

Possui dois níveis de interrupção:

1) Um não mascarável: após a solicitação ter sido feita o contador de programa salta para a posição FFFA (NMI).

2) Um mascarável: após a solicitação ter sido aceita o contador de programa salta para a posição FFFE (IRO).

O sistema operacional e o interpretador de Basic estão gravados em memórias EPROM, que estão localizadas entre os endereços A0000 e BFFF. O interpretador de Basic é de alto nível, incluindo todas as funções aritméticas, trigonométricas, logarítmicas, etc., todas operando com ponto flutuando, e mais um detector de erro.

Quando necessitamos estabelecer comunicações entre dois periféricos a uma velocidade não muito elevada, os custos operacionais ficam bastante reduzidos quando optamos pela comunicação serial, isto é, transmitir um bit após o outro. A transmissão/recepção de dados serial pode ser efetuada de dois modos diferentes.

Modo síncrono: no modo síncrono temos a transmissão de caracteres especiais para a sincronização do emissor com o receptor, em seguida são enviados os dados um após o outro sem sinais especiais para a separação de cada caracter.

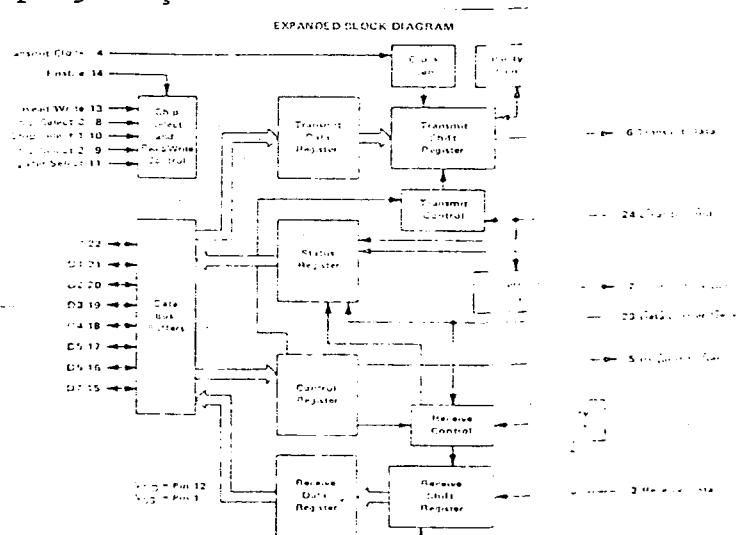
Modo assíncrono: no modo assíncrono não existe a transmissão de caracteres especiais para a sincronização, porém em cada caracter é adicionado um bit para a indicação de início do mesmo (start bit), um ou dois bits para indicação do fim (stop bit) e um bit para verificação de transmissão (parit bit).

Existem algumas velocidades de transmissão padronizadas (300, 600, 1200, 2400, 4800, 9600, baud) mas, optamos por duas destas. Quando trabalhamos com o Basic, cada dado necessita ser coletado, interpretado, e o sistema deve preparar-se para a próxima coleta. Como nosso microprocessador está limitado pela frequência de relógio (clock), escolhemos a velocidade de 300 "baud" para transmissão e recepção. Caso contrário teríamos um acúmulo de dados a serem interpretados. Quando trabalhamos diretamente com o Assembler, estes dados não necessitam ser interpretados e podemos optar por velocidades maiores, como por exemplo, 4800 "baud".

A interface de comunicação serial é um dispositivo programado pelo microprocessador por meio de palavras de controle. Para a escrita de um dado a ser transmitido, ou leitura de um dado a ser recebido, esta interface é praticamente transparente para o microprocessador, pois para a transmissão de um dado após a programação do modo de transmissão, basta escrevermos o dado na interface, e esta providenciará a transformação do dado paralelo recebido em uma sequência de pulsos adequados e sincronizados para a transmissão. Da mesma maneira, após uma recepção ter sido efetuada pela interface, esta transformará a sequência de pulsos recebidos em um dado paralelo disponível ao microprocessador no instante desejado. A interface encarrega-se de gerar os sinais de controle para o periférico, informando se está ou não disponível para receber dados.

O Challenger utiliza como interface de comunicação serial uma pastilha (chip) 6850, fabricada pela Motorola. Suas portas de transmissão e recepção são controladas por circuitos internos que geram as variáveis de controle para os buffers de transmissão e recepção.

A unidade de controle da interface decodifica os sinais de controle do sistema e gera os comandos para os controladores conforme a programação.



Memória auxiliar: encontramos presente em quase todos os microcomputadores a fita cassete funcionando como memória auxiliar, devido ao seu baixo custo e simplicidade de operação. Este tipo de interface acústica utiliza geralmente o método F.S.K. (frequency shift keying) os dados provenientes de uma interface serial são convertidos em dois níveis sonoros através de um gerador de tom, e a informação serial digitalizada é transferida para fita magnética na forma de códigos audíveis. No processo inverso, salvar a informação da fita para o microcomputador, os dados na forma audível passam por um sistema de filtro, onde os dados retomam a forma digital.

3.1.3. Desenvolvimento de um Interfaceador de aquisição de Dados

Interfacear um experimento a um computador consiste prioritariamente em satisfazer duas necessidades: converter os sinais analógicos provenientes de um transdutor qualquer em seu equivalente digital, introduzi-lo no computador através de uma instrução de leitura para processá-lo; posteriormente devolvê-lo ao usuário, em forma de tabela ou na sua forma gráfica. Também é função da interface gerar todos os sinais de controle para o experimento, tais como: controlar motores de passo (para que o mesmo seja responsável pela sintonização dos lasers de corante); gerar pulsos capazes de dar início a uma sequência do experimento ou finalizá-la; controlar periféricos analógicos, (gerador de delay), controladores de temperatura, etc.. A interface por nós desenvolvida tem a finalidade de suprir todas as necessidades citadas acima, e pequenas variações, sendo apenas necessário uma ligeira modificação no programa de controle.

Nossa primeira tarefa é decodificar a barra de endereços de modo a localizar cada periférico em um único endereço. Esta decodificação deve estar em perfeito sincronismo com a linha de controle de escrita e leitura (R/W). A interface desenvolvida possui 10 periféricos: 2 conversores análogos/digital, 4 conversores digital/analógico, 3 "latch", 1 pastilha (chip) para geração de pulsos de controle e uma "versatile interface adaptor" (V.I.A.).

O conversor analógico/digital necessita de duas linhas de seleção, a pastilha (chip) usada para a geração de pulsos de controle não é nada mais que um segundo decodificador, necessitando de uma única linha de seleção, o mesmo ocorrendo com o conversor digital/analógico e com a V.I.A., necessitamos então decodificar 12 linhas de endereços. É comum decodificar a barra (bus) de endereço de um microprocessador inicialmente em blocos de 8k, e em seguida fazer decodificações menores. Usaremos, para fazer a decodificação inicial, duas pastilhas (chip), um decodificador de 8 linhas e uma porta $\overline{\text{AND}}$ de duas entradas; na decodificação secundária usaremos um decodificador de 16 linhas, como na Figura 15.

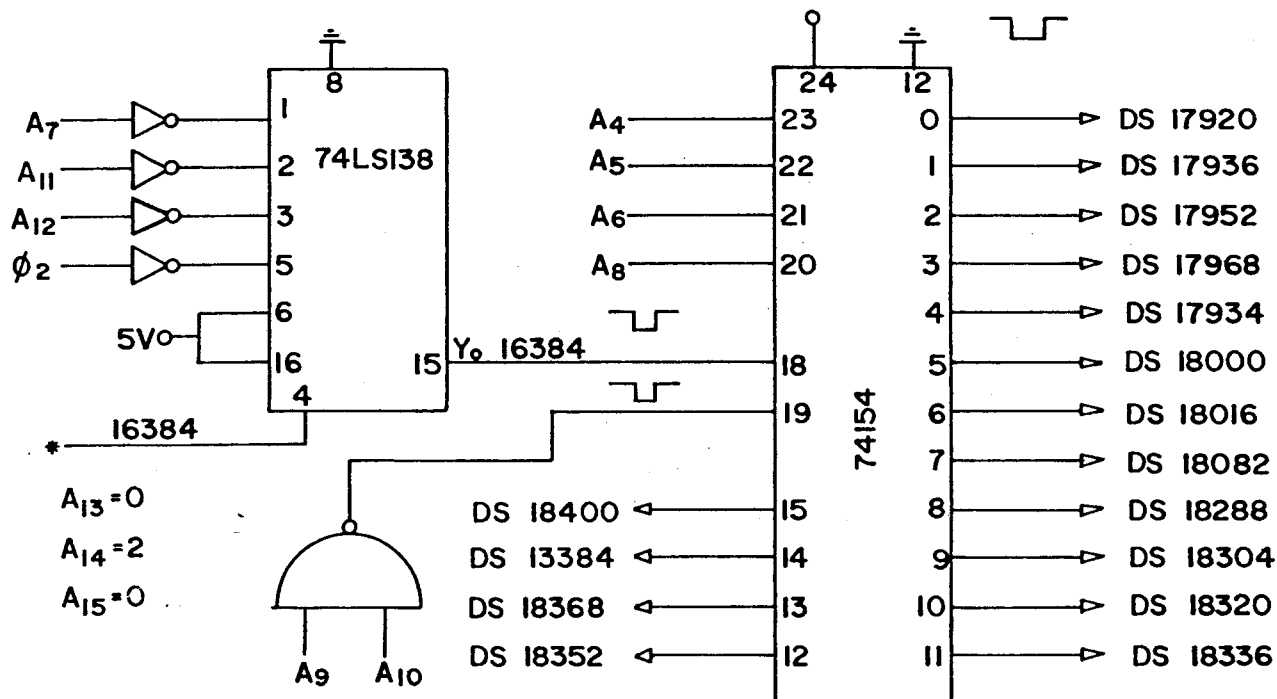


Figura 15 - Decodificação de barra de endereços.

Os cuidados básicos na decodificação dos endereços são os seguintes: otimizar o sincronismo entre a barra de endereço e a linha de controle de escrita e leitura. Para isto é importante combinarmos tanto as linhas de controle, com as linhas de endereço na decodificação. Outro cuidado importante é locar os periféricos em uma região da memória não acessível por outro comando.

Após a decodificação das linhas de seleção começaremos a povoar a interface com o "chip" responsável pela geração de pulsos de controle.

Ao longo de uma rotina de aquisição de dados podemos ter a necessidade de gerar pulsos de controle capazes de acionar uma bandeira de modo a interromper o feixe do laser, gerar uma sequência ordenada de pulsos de modo a funcionar como relógio (clock) externo para o controlador de motor de passos, gerar um pulso para resetar um medidor de energia, etc.. Conseguiremos realizar este intento utilizando um decodificador 74LS157. Cada linha de controle deve possuir um endereço bem definido. Aumentaremos a flexibilidade do circuito gerador de pulso conectando na saída das linhas decodificadas circuitos inversores, como na Figura 16.

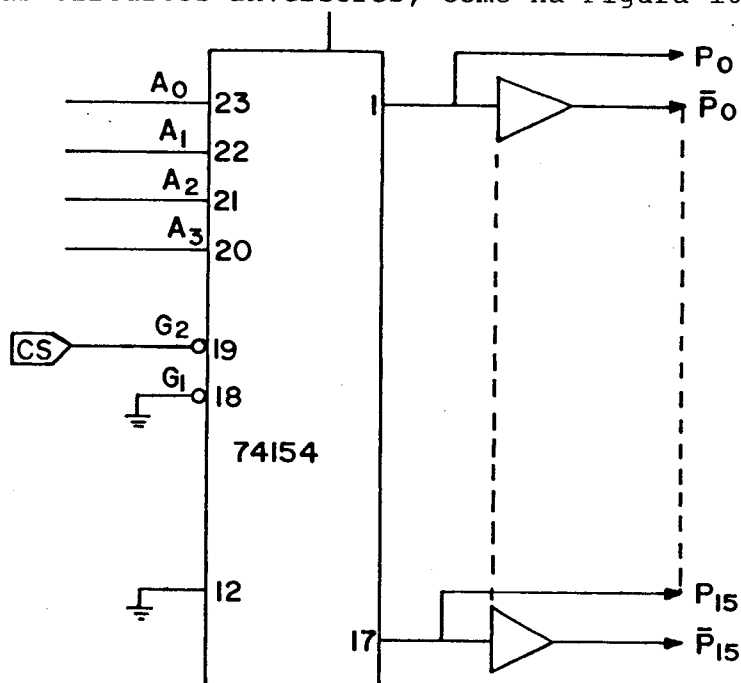


Figura 16 - Gerador de pulsos de controle.

Em muitos experimentos são necessários sinais de controle e não pulsos, como por exemplo, para selecionarmos a direção em que irá girar um motor de passos. Para obtermos este intento utilizaremos um latch 74Ls100. Latch são memórias de um único byte com linhas de escrita e leitura independentes. Através de uma instrução AND podemos alterar apenas um único bit, sem o risco de causarmos qualquer influência nos demais. O latch usado não possui linha de reset, de modo que os dados de saída só poderá ser alterados por "software" como na Figura 17.

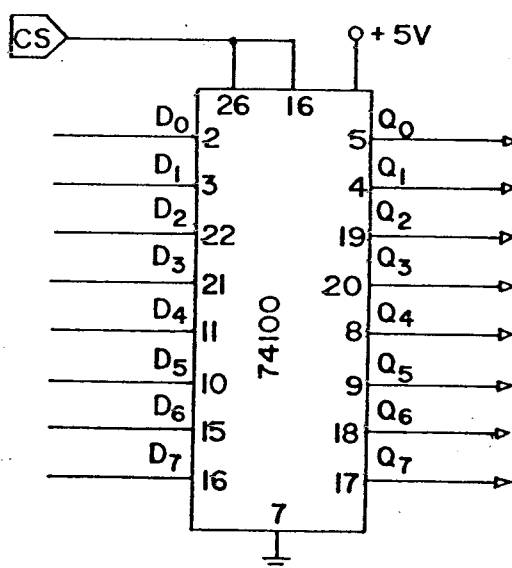


Figura 17 - Gerador de sinais de controle.

Os dados coletados em um determinado experimento, após serem processados, necessitam serem convertidos na sua forma analógica, de modo a facilitar a interpretação através de sua representação gráfica. Alguns módulos necessitam de linhas de controle analógicas, por exemplo, o gerador de retardo de (delay). Para suprir tais necessidades locaremos em nossa interface quatro conversores digital/analógico, dois dos quais serão empregados para

controlar o feixe eletrônico de um osciloscópio, que funcionará como display do banco de memória; o terceiro funcionará como controlador da posição do gate fornecida pelo gerador de retardo (delay); o quarto encontra-se livre.

Com a finalidade de reproduzirmos o equivalente analógico de um conjunto de grandezas digitais, necessitamos locar um "latch" na entrada de cada conversor D/A, para que o mesmo retenha a informação no período em que a pastilha (chip) não encontra-se selecionada. O conversor por nós utilizado possui sua saída funcionando como uma fonte de corrente. O amplificador a ela conectado tem a finalidade de transformá-lo em uma fonte de tensão, Figura 18.

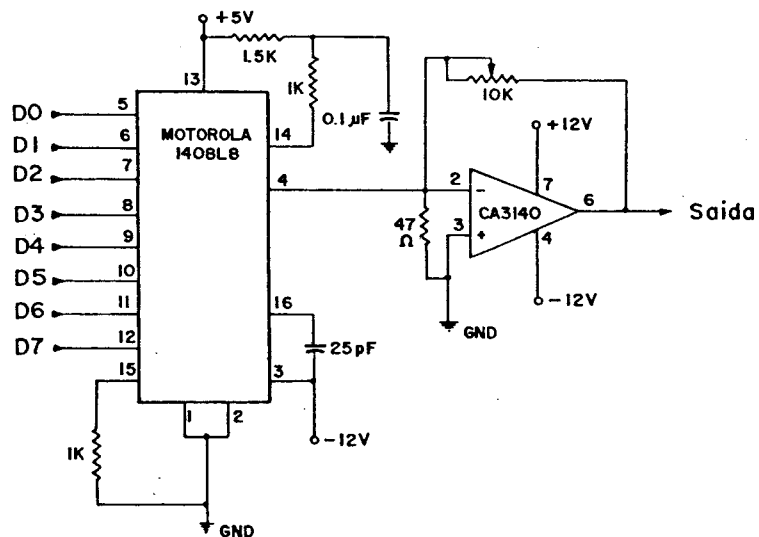


Figura 18 - Conversor Digital Analógico na configuração de fonte de tensão.

$$V_o = \frac{V_{ref}}{1} \cdot R_o \left(\frac{D_7}{2} + \frac{D_6}{4} + \frac{D_5}{8} + \frac{D_4}{16} + \frac{D_3}{32} + \frac{D_2}{64} + \frac{D_1}{128} + \frac{D_0}{256} \right)$$

Como estamos trabalhando com um microprocessador que processa apenas dados digitais, devemos converter os sinais analógicos provenientes de um detector qualquer (foto-multiplicadora) em seu equivalente digital. Esta tarefa será executada pelo conversor analógico/digital.

Em nossa interface utilizamos um conversor de 12 bits de senvolvido em tecnologia LSI. Sua entrada pode funcionar tando no modo unipolar, como no modo bipolar. Possui ainda uma fonte de referência interna de alta precisão, e o terceiro estado lógico em suas linhas de dados. O método de aproximação utilizado, é o de aproximação sucessivas; as principais características desse método são: alta velocidade de conversão (10µsec) e independência do tempo de conversão com relação ao sinal de entrada. A técnica consiste basicamente em gerar-se uma sequência de tensões ponderadas em códigos binários sucessivamente comparados com o sinal de entrada. Cada nível de tensão sucessivo é armazenado quando menor que o sinal de entrada, ou rejeitado quando maior. Depois que o dígito mais significativo do nível é assim aproximado, dispomos do equivalente digital do sinal de entrada em um registro auxiliar.

Decodificamos as linhas de seleção e controle baseado no conversor manufaturado pela Analog Devices (modelo AD574). Podendo o mesmo funcionar tanto com saída simples de 12 bits, ou com saída multiplexada em 8 bits; tal opção é efetivada através do pino 2 (12/8). Como o nosso microprocessador possui apenas oito linhas na barra de dados optamos por uma saída multiplexada. O pino 4 (A₀) é responsável pelo controle de tal multiplexação. Isto é, após a conversão ter sido efetivada, ao aplicarmos o nível lógico

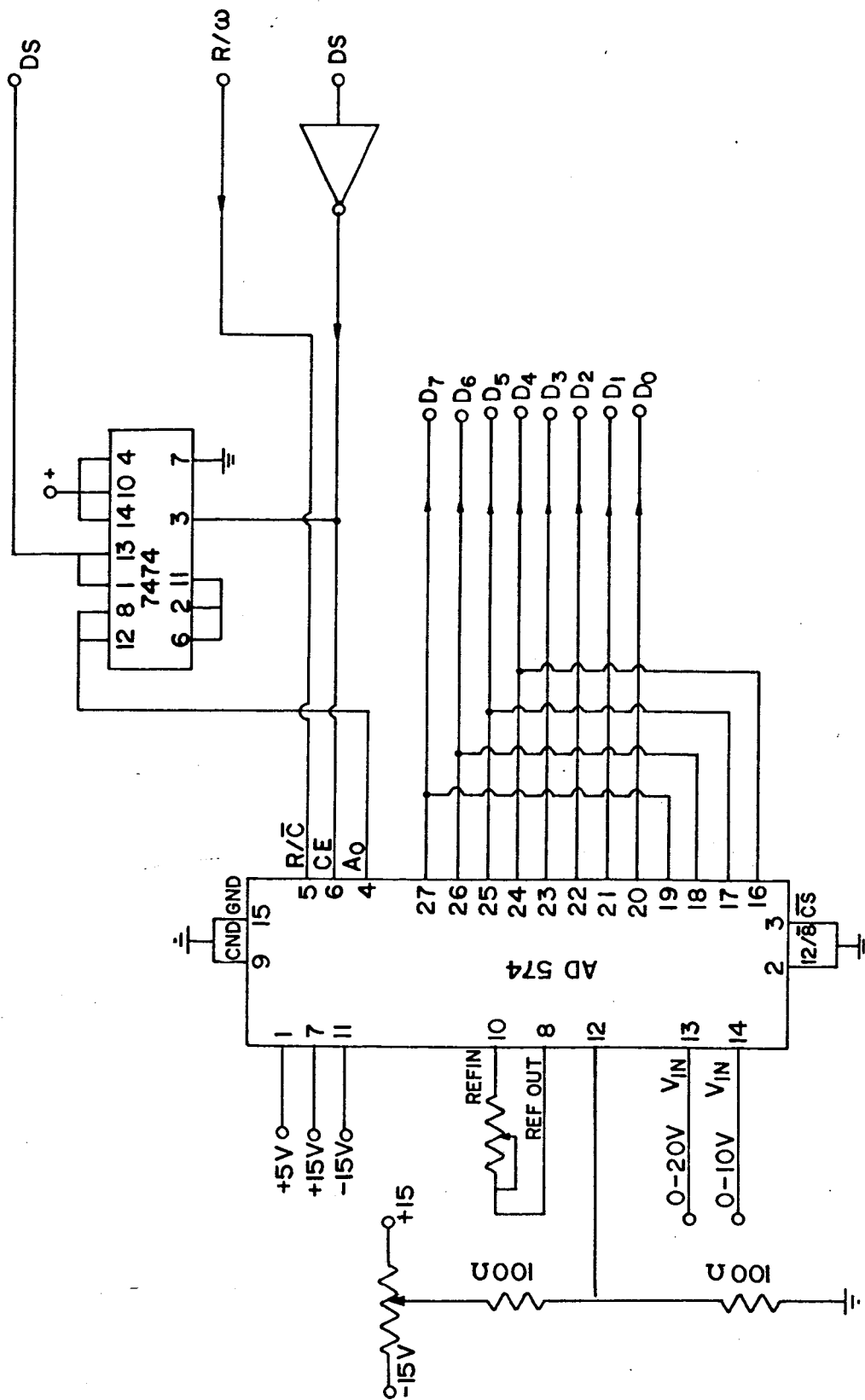


Figura 19 - Conversor Analógico Digital

em um A_0 aparecerão na barra de dados os quatro bits mais significantes, e ao aplicarmos o nível lógico zero aparecerão na barra de dados o byte restante.

Em cada aquisição o conversor deve ser submetido a duas etapas distintas, uma etapa de conversão, e uma etapa de leitura. Apresentaremos na tabela abaixo a sequência de sinais de controle necessários em ambas as etapas.

Sequência	CE	\overline{CS}	R/ \overline{C}	A_0
Conversão	1	0	0	
Leitura	1	0	1	1/0

Conseguimos gerar tal combinação de pulsos de controle através de um flip-flop (7474). Apresentaremos na Figura 19 o diagrama do conversor, e o diagrama do circuito controlador de etapas.

Alguns equipamentos, mesmo analógicos, possuem uma saída digital. Foi com a finalidade de interfacear estes equipamentos ao microcomputador que incorporamos em nosso sistema de aquisição de dados um chip denominado de V.I.A., (versatile interface adapter).

Este chip é composto de uma entrada e saída de dados programável (PIO), dois "clocks" programáveis (timer) e um "Shifter Register". A VIA (6522) é desenvolvida em tecnologia MOS, produzida pela Rockwell International.

PIO

A PIO é composta por duas portas bidirecionais de 8 bits. Cada porta é composta por um registro de entrada e saída, denominado de ORA e ORB para as portas A e B. respectivamente. Cada re-

gistro de dados é associado a um registro de direção DDRA e DDRB. Ambas as portas obedecem o controle da linha de reset.

A PIO obedece dois sinais de controle, tanto para a transmissão como para a recepção. Essas linhas de controle obedecem a denominação de CA1, CA2 e CBl. Ambas as linhas funcionam como "wait", e são responsáveis pelo perfeito sincronismo entre a interface e o periférico interfaceado²⁰.

TIMER

A VIA é equipada com dois timer, esses timer são bidirecionais. Quando usados como saída, são capazes de fornecer uma frequência de relógio (clock) no intervalo de tempo desejado. Quando usados no modo de entrada, são capazes de medir a duração de um pulso externo.

O controle se os "timer" irão funcionar como um gerador, ou como um relógio, é especificado pelo registro ACR. Cada "timer" usa um contador de 16 bits, e suas linhas de entrada e saída são efetivadas através dos pinos PB6 e PB7²⁰.

O SHIFT REGISTER

O "Shift Register" é um dispositivo bidirecional capaz de efetuar a conversão de um dado na forma serial para a forma paralela, ou vice-versa²⁰. A velocidade de conversão é estipulada através de uma combinação entre ϕ_2 e um sinal de relógio (clock) gerado pelo "timer" 2.

Apresentaremos a seguir um diagrama da pinagem da pastilha (chip) 6522, Figura 20.

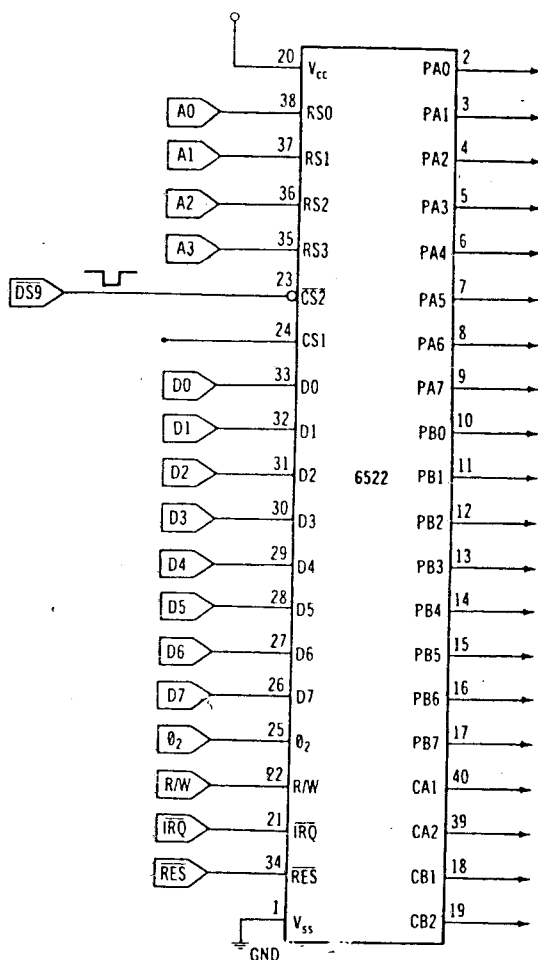


Figura 20 - Diagrama de pinos da V.I.A.

Passaremos a descrever as partes analógicas que compõe o nosso sistema de aquisição de dados.

Como estamos interessados em monitorar experimentos pulsados, devemos sincronizar perfeitamente o microcomputador com a região de luminescência que deseja monitorar, ou então memorizar este sinal através de um integrador de "gate", e fazer a leitura do mesmo em um instante posterior qualquer. A primeira opção é praticamente impossível, pois o referido sincronismo seria função do número de instruções contidas no programa de aquisição; enquanto que a segunda é perfeitamente viável, e se pudermos realizar o chaveamento do integrador em um determinado instante, eliminaremos todos os sinais espúrios à medida

Quem irá desempenhar o papel de memória analógica, é o módulo que é denominado de integrador de "gate" (Evans Associate, modelo 4130). O seu princípio básico de funcionamento, consiste em chavear-se um circuito integrador ao transdutor que se deseja monitorar em um determinado instante. O integrador de gate possui basicamente duas linhas de controle: a primeira (gate) controla o exato intervalo de tempo que o circuito integrador deve ser conectado ao detector, para que o mesmo memorize esta informação. Esta linha de controle é obtida a partir do módulo denominado gerador de "delay" (Evans modelo 4114-1). Este módulo consiste basicamente em uma sequência de monoestáveis dispostos em cascata, funcionando como uma linha de retardo para um pulso de sincronismo emitido pelo laser no exato momento em que o mesmo emita o feixe luminoso. Como o retardo que esta linha irá provocar ao sinal de sincronismo é ajustável, podemos integrar o sinal proveniente do detector em qualquer instante, a partir do pulso de bombeio. A única característica importante que este módulo apresenta é quanto a sua constante de tempo, que varia de maneira linear com o nível de tensão aplicado a uma de suas linhas de controle. A segunda linha de controle, funciona como linha de "reset", isto é, após o microcomputador realizar a leitura, o capacitor do circuito integrador deve ser descarregado para que o mesmo não faça uma soma acumulada de todo o sinal, esta linha pode ser controlada pelo próprio microcomputador.

Quando utilizamos como elemento detector uma fotomultiplicadora, o sinal proveniente da mesma é insuficiente para excitar o integrador de "gate". Para suprimos tal necessidade desenvolvemos um preamplificado de alta velocidade e baixo ruído. O circuito baseia-se no chip TRA510 desenvolvido pela LeCroy.

Apresentaremos a seguir o diagrama de blocos dos módulos que compõe o nosso sistema de aquisição, Figura 21.

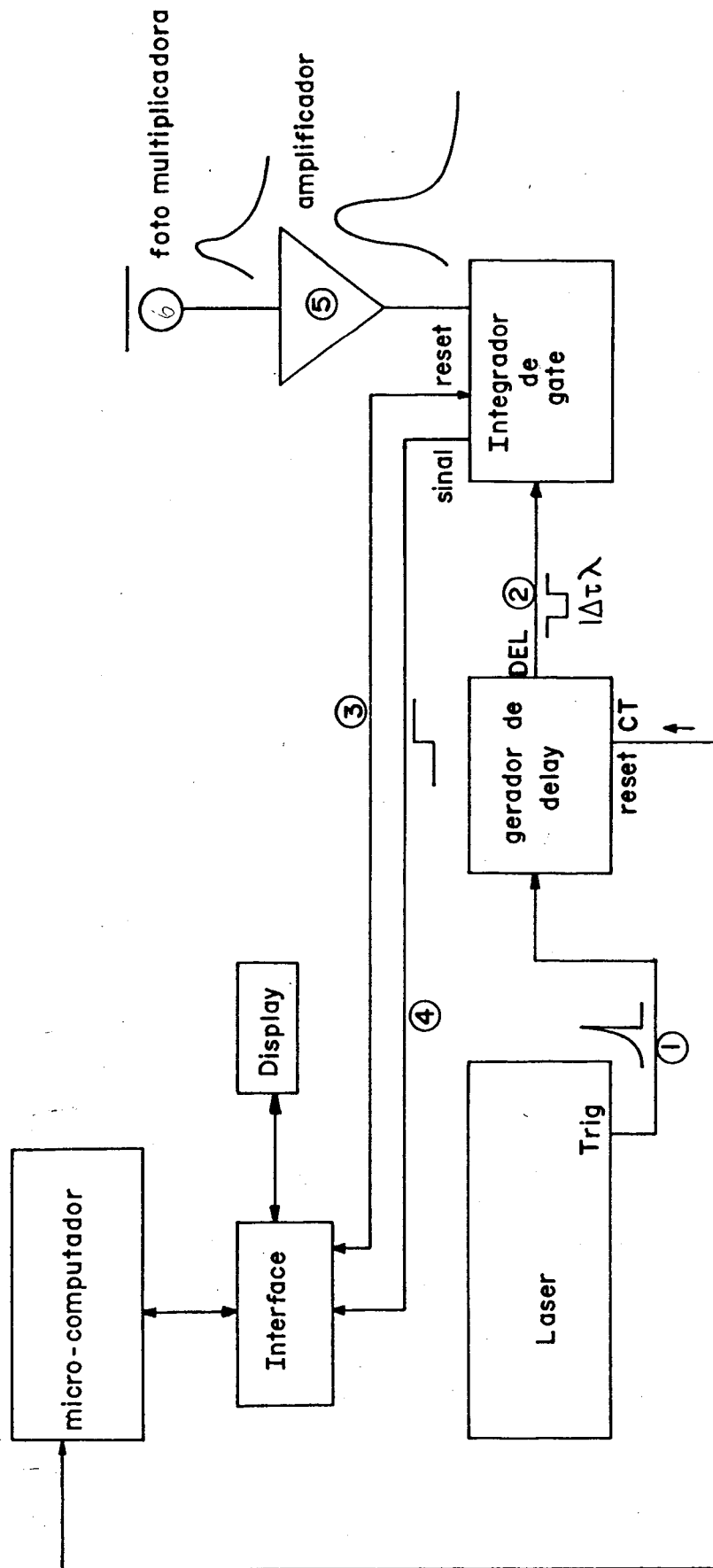


Figura 21 - Diagrama em Bloco do Sistema de Aquisição

Faremos uma apresentação das características e uma pré-
via discussão dos módulos citados.

Integrador de "gate"

O integrador de "gate" utilizado em nosso experimento ba-
seia-se no módulo 4130 desenvolvido pela "Evans Associates", Figu-
ra 22. Possuindo as seguintes características.

1. tempo mínimo de integração: 30ns
2. circuito de entrada bipolar a "fet"
3. saída analógica: $\pm 5V$
4. linearidade: $\pm 1\%$
5. deriva térmica: $70nV/^{\circ}C$
6. entrada de controle compatível com as lógicas: TTL,
DTL, CMOS
7. alimentação requerida: $+15V \pm 1V < 150mA$; $-15V \pm 1V < 76mA$
8. dimensões 4 1/2" 6 1/2"

Diagrama em bloco:

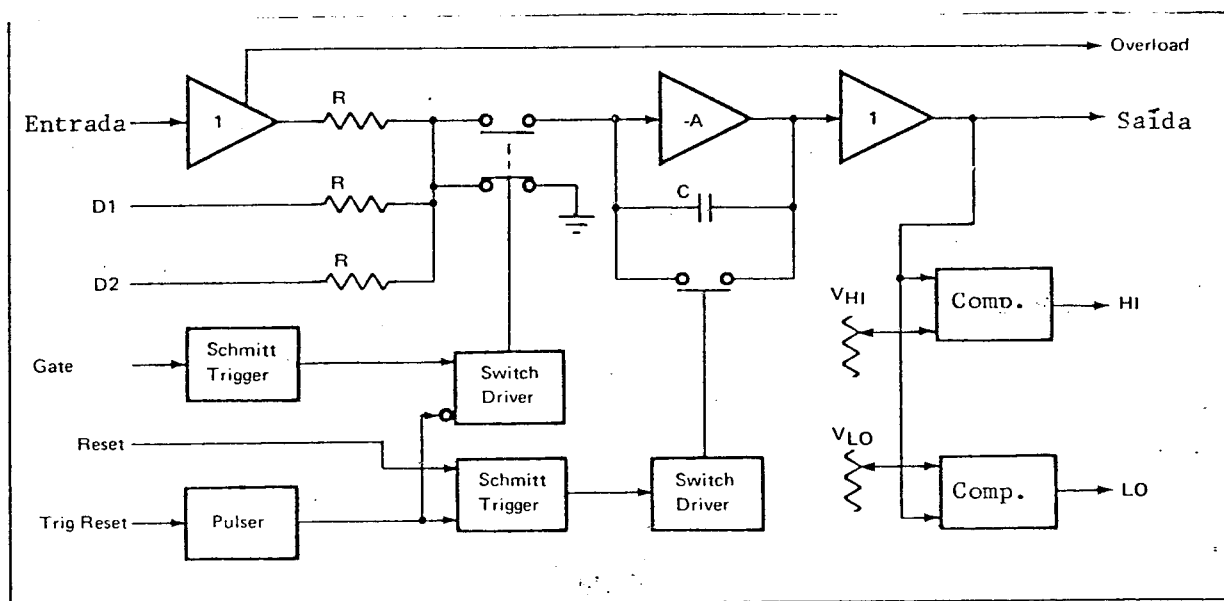


Figura 22 - Integrador de gate.

Descrição:

O modelo 4130 possui as características de um integrador de baixo ruído e alta velocidade de integração, com controle de "gate" externo. A voltagem de saída aproxima-se de $\frac{1}{RC} \int_{t_0}^{t_1} n_i dt$, onde n_i é o nível de sinal de entrada; t_0 e t_1 são os tempos de início e fim da integração. A integral de saída possui um valor constante quando a "gate" de integração encontra-se fechada. Ao ser ativado o circuito "reset" o nível de saída retorna a zero. Todos os circuitos de controle são lógicos. O preamplificador de entrada possui ganho unitário e correção de "off set", enquanto que as entradas D_1 e D_2 não possuem esta correção.

Na Figura 23, mostramos algumas aplicações do módulo 4130.

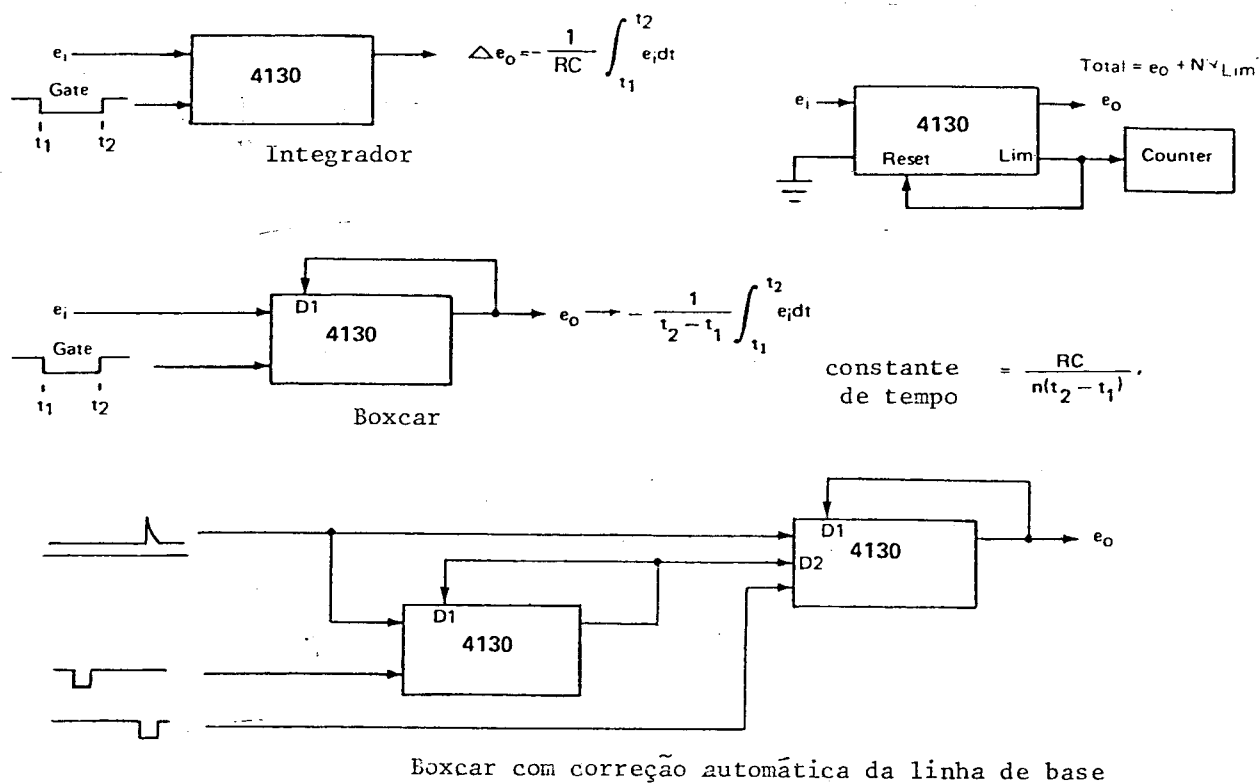


Figura 23 - Aplicações do Integrador de Gate.

ra de "gate" DW como o "delay" (t_d) são independentes e programáveis através de um potenciômetro multivolta inserido na próxima placa, existindo a possibilidade de se controlar o retardo através de um microprocessador, isto é, inserir no centro do potenciômetro a saída de um conversor digital analógico, de modo que o mesmo gere a diferença de potencial devido ao posicionamento do potenciômetro. Tanto os circuitos de entrada como os de saída baseiam-se na lógica TTL.

O tempo de retardo é proporcional a RC, tendo uma resolução mínima de 1ns. Combinando os módulos 4141-1 e 4130 podemos dispor de um boxcar de alta qualidade.

Na Figura 25, mostramos uma aplicação do módulo 4141-1.

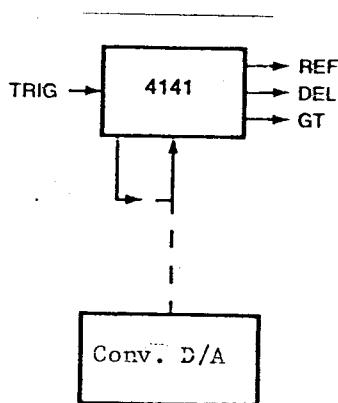


Figura 25 - Aplicação do módulo 4141-1.

Preamplificador

O preamplificador utilizado em nosso experimento baseia-se na pastilha (chip) TRA510 desenvolvido pela "Lecroy". Possuindo as seguintes características:

1. banda de passagem: até 30MHz

2. circuito de entrada: bipolar a fet
3. impedância de entrada: $<10\Omega$
4. linearidade: $\pm 0,2\%$
5. característica de saída: $\pm 1,5V$ sob 50Ω
6. possui circuito de compensação de frequência
7. alimentação requerida: $+12V$ $15mA$
 $6V$ $0,2mA$

Descrição

A pastilha (chip) TRA510 pode funcionar tanto como amplificador de tensão ou de corrente. Suas principais características são o ultra-baixo-ruído e o alto ganho. Sua entrada é compatível com a maioria dos detectores. Possuindo ainda um circuito para compensação de frequência, formado por um circuito RC.

Como dispositivo de saída o TRA-510 possui um simples transistor, sendo que o emissor do mesmo encontra-se conectado no pino 9 e o coletor no pino 10 (formando assim a saída inversora e a não inversora) através de uma resistência de 500Ω , podendo assim optar-se por uma saída diferencial, como na Figura 26.

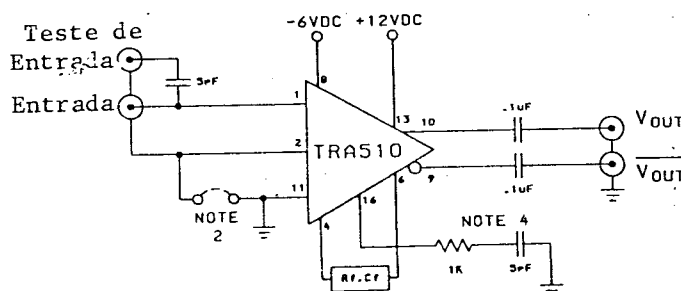


Figura 26 - Configuração diferencial do TRA510.

Recomendações

A fonte de alimentação deve ser de boa qualidade, sendo permissível um ruído máximo de 3mV pico a pico. Muitas vezes é útil acrescentarmos um filtro LC ($100\mu\text{H}/6,8\text{pF}$) próximo aos pontos de alimentação.

Na confecção do "lay-out" devemos evitar o mínimo de capacitâncias parasitas, todas as conexões devem ser extremamente curtas, sendo ainda conveniente blindar todas as partes do circuito nas quais o nível de sinal é extremamente baixo. É muito importante que todo o circuito esteja aterrado em um único ponto.

Fotomultiplicadora

Utilizamos como elemento detector uma fotomultiplicadora. Uma fotomultiplicadora consiste em uma fotocélula valvular a vácuo, que possui alta velocidade e um rápido tempo de resposta. Este tipo de detector é composto por um catodo fotosensível e alguns eletrodos adicionais denominados dinodos.

Os dinodos ficam com tensões sucessivamente mais elevadas, de modo que os elétrons emitidos pelo foto-catodo ou pelo dinodo anterior são atraídas pelo dinodo seguinte. As superfícies dos dinodos são especialmente projetadas, de forma que mais de um elétron é emitido para cada um incidente, e assim, a quantidade vai sendo multiplicada à medida que prosseguem de dinodo em dinodo. Eles são finalmente coletados pelo anodo, constituindo a corrente de saída. Ganhos na ordem de 10^6 são conseguidos com fotomultiplicadoras, de modo que é possível detectar a emissão de apenas um único elétron pelo foto-catodo. Com esses detectores pode-se obter respostas úteis em frequência de centenas de megahertz. As fotomultiplicadoras tem a desvantagem da resposta espectral não uniforme, pois a energia dos fótons devem ser suficientes para provocar

emissão fotoelétrica. Isto significa, em particular, que a resposta à radiação afastada do infravermelho, onde a energia do fóton é pequena, é desprezível.

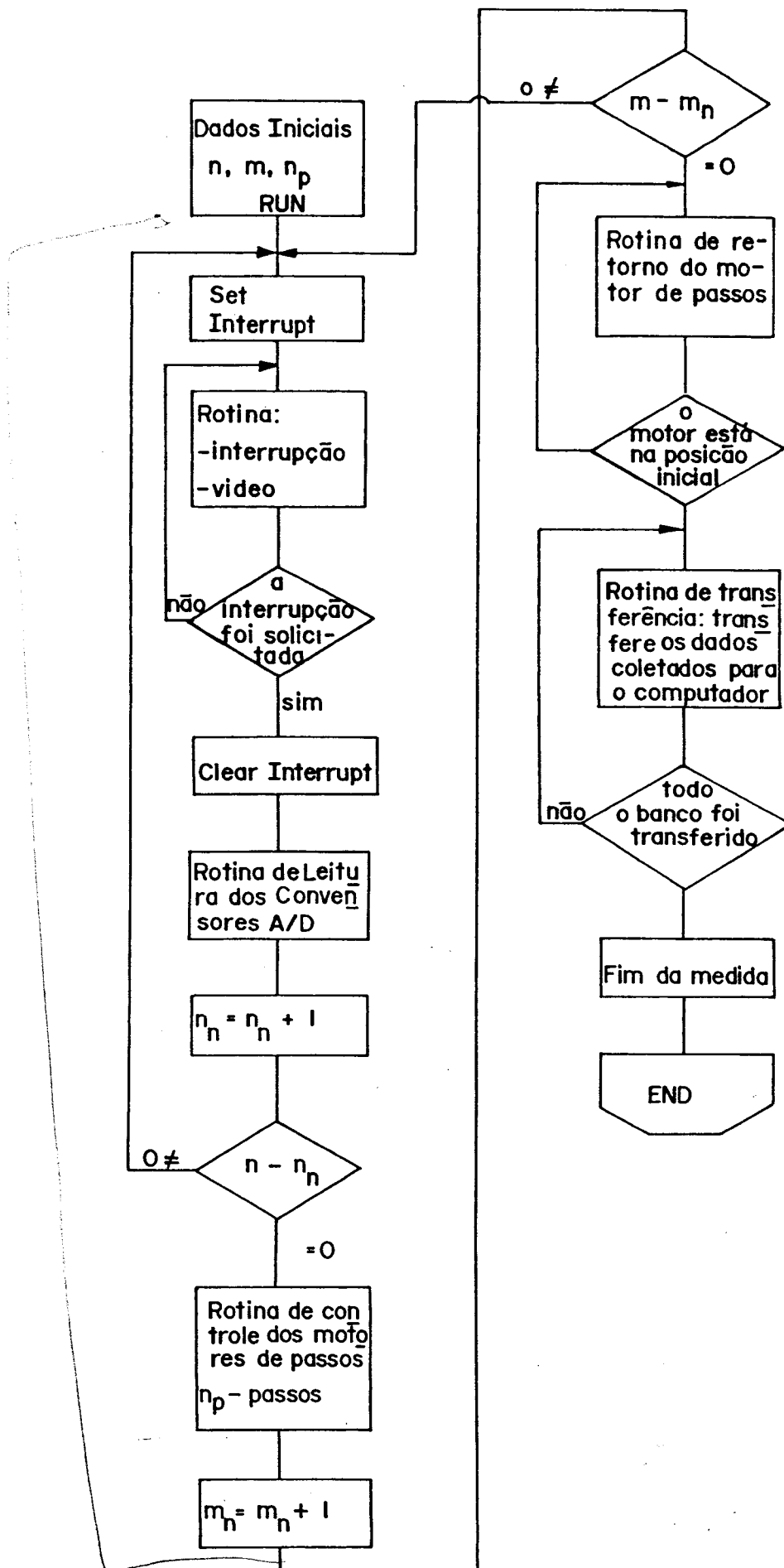
Qualquer tensão estranha ao sinal de interesse é denominado de ruído. É importante minimizar os efeitos do ruído, a fim de que os sinais sejam caracterizados com a maior precisão possível, e se possa permitir a amplificação dos mais fracos. Quando estágios amplificadores são conectados em cascata, aparece nos terminais de saída uma tensão de ruído aleatória, ruído este devido ao movimento errante de elétrons termicamente emitidos do fotocátodo. Para minimizar este ruído abaixa-se a temperatura da fotomultiplicadora. Em nosso sistema a fotomultiplicadora opera a uma temperatura de -30°C , obtida através de uma junção de Pelutier.

Software

O software desenvolvido possui flexibilidade capaz de executar o fluxograma mostrado na Figura 27.

A rotina de aquisição é dividida em duas partes: a parte inicial é editada em linguagem Basic, nesta rotina o sistema solicita do usuário todos os dados necessários para a coleta (M =número de medidas total, m_m = número de médias por medida, n_p = número de step que o motor de passos deve girar por medida). A segunda parte é editada em linguagem de máquina (de modo a aumentar a velocidade do sistema).

O passo inicial do programa em Assembler é levantar a máscara de interrupção (set interrupt), após esta instrução ter sido executada o sistema encontra-se habilitado a reconhecer o pedido de interrupção; após um pedido de interrupção ter sido reconhecido a máscara é novamente recolocada (clear interrupt) e o sistema não mais reconhecerá tal pedido e executará todas as sub-rotinas indicadas no fluxograma.



TÉCNICAS EXPERIMENTAIS II: LASERS

4.1. Lasers

Utilizamos como fonte luminosa um laser devido ao seu brilho, direção e pureza espectral inigualável. Os primeiros lasers podiam emitir luz em apenas alguns comprimentos de onda discretos. Tal instrumento se podia usar em espectroscopia se a transição que se queria observar coincidissem com uma das raias do laser disponível.

Em 1966, Peter Sorokin do Centro de Investigação Thomas J. Watson da International Business Machines e, independentemente, Fritz Schäfer da Universidade de Marburg descobriram que soluções líquidas de certas substâncias orgânicas podiam servir de meio ativo para um laser, com uma banda larga e contínua de comprimento de onda. Estas moléculas orgânicas são corantes que por natureza possuem uma banda de absorção intensa. No laser as moléculas do corante são bombeadas ou elevadas a um estado excitado por uma fonte intensa de luz, outro laser por exemplo.

Se o corante pode amplificar a luz em um intervalo de comprimento de onda, desenhou-se um ressonador ótico que permitisse apenas um comprimento de onda selecionado passar repetidamente pela célula de corante amplificadora. Em 1970, Hansch idealizou um laser de corante que emitia pulsos de alta pureza espectral. O corante encerrado em uma célula de vidro, era bombeado mediante pulsos de radiação ultra-violeta provenientes de um laser de nitrogênio. O ressonador esquematizado na Figura 28 era constituído em um extremo por uma superfície parcialmente refletora e na outra por uma rede de difração. A rede de difração dispersa a luz

emitida pelo corante, de modo que só reflita um determinado comprimento de onda estreito na direção do eixo óptico. Um telescópio instalado na cavidade do laser expande a luz antes que a mesma chegue a rede de difração de modo que a mesma incida na maior área possível da rede em questão. A largura de linha de um laser reduz-se mais ainda ao introduzirmos um Fabry-Perot na cavidade; o interferômetro que se coloca na cavidade de um laser consiste em uma placa de vidro cujas superfícies paralelas estão revestidas por uma camada parcialmente refletora.

Ondas luminosas com comprimento de onda distintos tomam caminhos ligeiramente diferentes, alguns comprimentos de onda interferem destrutivamente e extinguem-se, outras interferem construtivamente e provocam um reforço.

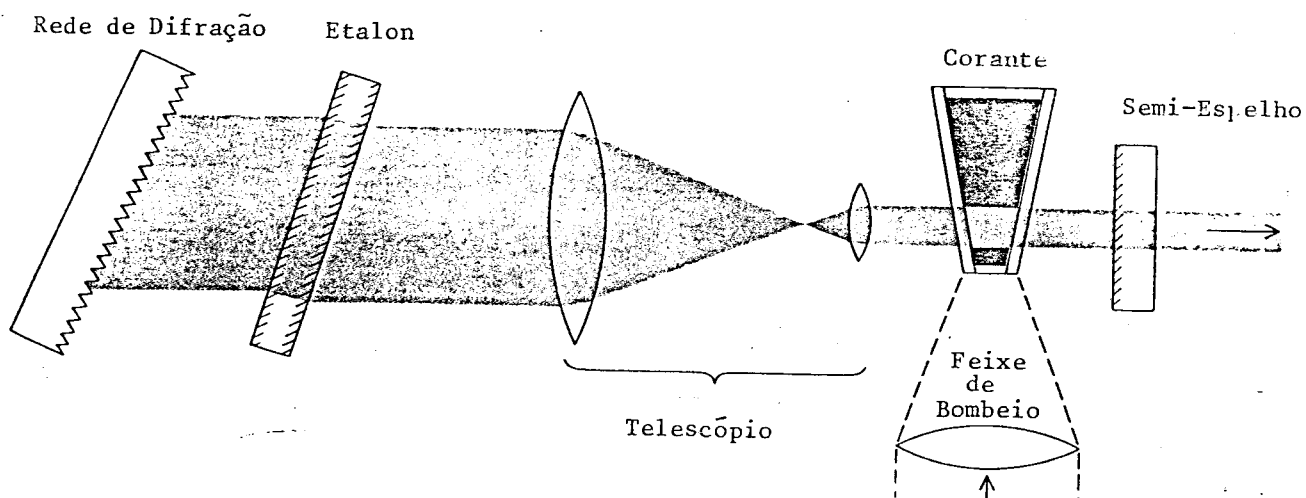


Figura 28 - Laser de corante (configuração de Hansch)

A largura de linha de um laser é de uns poucos milésimos de angstrom, contudo esta largura pode ainda ser reduzida de um fator de 100, colocando-se um segundo Fabry-Perot fora da cavidade do laser, atuando como um filtro passivo.

Há um limite final de resolução para qualquer laser pulsado, linhas mais estreitas exigem um laser de onda contínua. Em 1970 Otis G. Peterson e Benjamin Snavely da Eastman Kodak Research Laboratories construíram o primeiro laser de corante de onda contínua com os mesmos princípios dos lasers sintonizáveis pulsados.

Fonte de bombeio: como fonte de excitação do laser de corante utilizamos um laser de YAG:Nd fabricado pela Quanta-Ray. Devido a alta potência necessária para bombearmos os corantes optamos por uma laser com ressonador instável. O meio ativo é um bastão de YAG dopado com Neodímio, situado no foco comum de duas elipses refletoras. Nos outros dois focos estão as fontes de excitação, que são duas lâmpadas de Xenônio. As elipses servem para convergir toda a radiação emitida pelas lâmpadas para a barra de YAG:Nd.

No interior da cavidade ótica temos ainda um cristal eletro-ótico KDP, para o chaveamento (Q-switch). O chaveamento tem como finalidade reduzir o tempo de duração do pulso de emissão do laser, fazendo com que a potência de pico aumente consideravelmente. O feixe possui a forma de um anél, devido o ressonador ser instável e a estabilidade da cavidade é de aproximadamente 20%.

Seguindo o oscilador temos o amplificador, que consiste de um segundo bastão de YAG:Nd. O sistema de excitação do amplificador é idêntico ao utilizado no oscilador.

Para maior flexibilidade do sistema incorporar-se ao mesmo um gerador de harmônicos que nada mais é do que um cristal de KDP cortado na situação de casamento de fase. A eficiência de con

versão a partir do fundamental para o segundo harmônico é de 40%.

Características do laser de YAG:Nd utilizado neste trabalho, quando operando a uma taxa de repetição de 10Hz.

Comprimento de Onda (n.m)	Duração do Pulso ns	Potência de Pico MW
1064	8-9	80
532	6-7	32
355	5-6	20
260	4-5	12

Taxa de repetição variável de 2 a 22 pps

Diâmetro nominal de feixe: 6,5mm.

Largura de linha 1064nm: $<2,0\text{cm}^{-1}$

Largura de linha com etalon na cavidade: $<0,2\text{cm}^{-1}$

O laser de corante utilizado no experimento foi totalmente desenvolvido em nosso laboratório. O laser é constituído de um oscilador, seguido de um estágio amplificador saturado como na Figura 29.

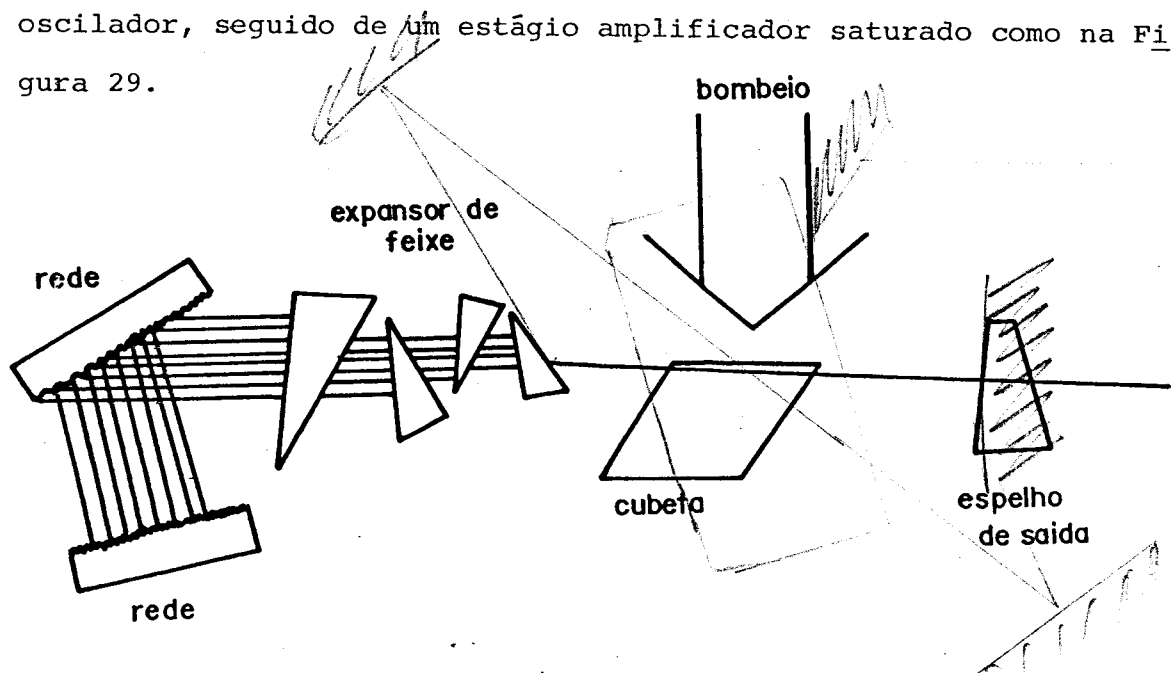


Figura 29 - Laser de corante utilizado no experimento.

O feixe de bombeio é dividido em duas partes. O oscilador é bombeado com potência perto do limiar, e o amplificador é bombeado com o restante da potência (~80%), funcionando com o ganho saturado. As concentrações dos corantes são as mesmas tanto no estágio amplificador como no oscilador, o meio ativo é forçado por uma bomba a circular através de um circuito fechado, de modo a evitar a foto-dissociação. Não é necessário nenhum sistema de isolamento ótico entre o oscilador e o amplificador.

Quando o feixe do oscilador chega a célula do amplificador, encontra as moléculas excitadas e estimula a emissão, sendo portanto amplificado. A superposição dos feixes (do oscilador e o do bombeio no amplificador) é muito importante. Podemos obter ganhos da ordem de 100 vezes com um estágio amplificador. O fato do amplificador trabalhar com ganho saturado faz com que a flutuação pulso a pulso de intensidade do laser (oscilador+amplificador) seja muito menor que a flutuação na intensidade do oscilador. Como elemento dispersivo da cavidade, utilizamos um sistema duplo de rede de difração, que além da sintonização permite que o laser tenha uma largura de linha reduzida (0.2\AA). Todo o sistema de sintonia é controlado por um motor de passos. Como expensor de feixe não utilizamos o telescópio, e sim um conjunto de prismas, devido o mesmo não apresentar dificuldades quanto ao alinhamento.

Bombeando o laser de corante com o segundo harmônico (532nm) do laser de YAG:Nd, e utilizando como meio ativo no laser de corante a oxazina 725 conseguimos uma potência média de 2MW (723nm). Todos os componentes óticos como lentes, espelhos, cubetas, prismas, suportes óticos, etc., foram totalmente desenvolvidos em nossas oficinas. Para maiores detalhes do desenvolvimento e construção do laser de corante veja tese de mestrado de Gabriel Pinto de Souza (IFQSC/USP).

As medidas de absorção ótica de um fóton foram obtidas

com um espectrômetro Cary-17, no modo de duplo feixe, na região compreendida entre 650nm e 750nm com uma largura de banda de 0,05nm. Com a finalidade de diminuirmos a interação entre fônons (de origem térmica) e o defeito tivemos que resfriar a amostra (77K°), para tal utilizamos um criostato Janis-DT. O resfriamento da amostra é obtida por condução (dedo frio), e sua temperatura é monitorada através de dois detectores, um da Lake Shore calibrado entre $10,0$ e $80,0\text{K}^{\circ}$, e um termistor de platina com calibração entre 70 e 300K° . Todas as janelas do criostato são de quartzo fundido "Suprasil".

O sistema de vácuo é do tipo convencional, sendo composto de uma bomba mecânica e uma bomba difusora acoplada a uma "armadilha" de nitrogênio líquido.

4.2. Montagem Experimental

A montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de absorção de dois fótons apresentados nesse trabalho é indicado na Figura 30. O segundo harmônico do laser de Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$) é utilizado para bombear o laser de corante descrito na secção anterior. Esse laser que tem um estágio de amplificação é focalizado na amostra, que situa-se em um criostato de hélio líquido.

A luminescência induzida pela absorção de dois fótons pelo cristal e detectada lateralmente por uma foto-multiplicadora modelo ITT FW130. Entre a foto-multiplicadora e o cristal existe um filtro que bloqueia a luz do laser e a luz visível, mas transmite o comprimento da luminescência do cristal em $\lambda=420\text{nm}$.

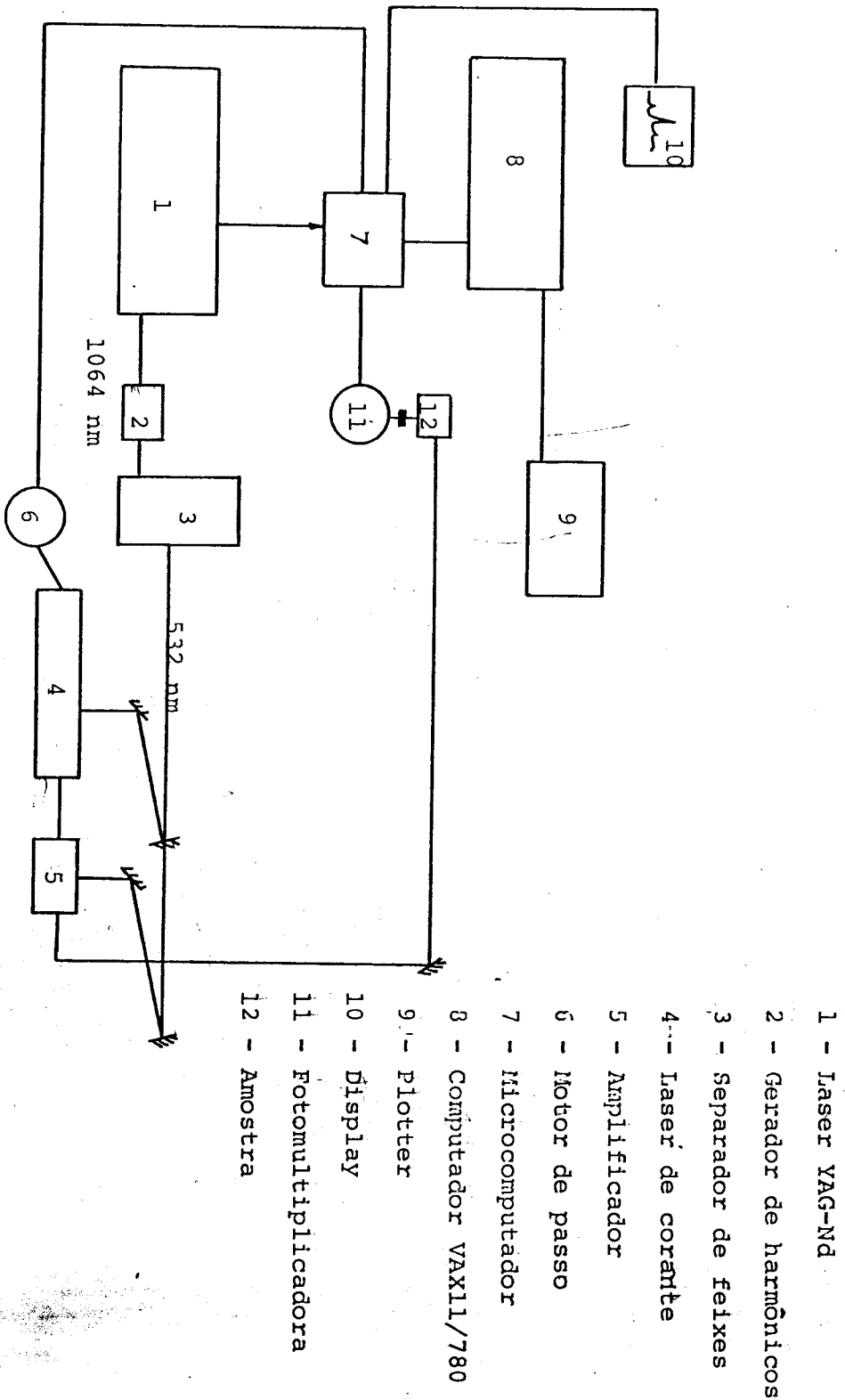


Figura 30 - Diagrama em blocos de nosso experimento

O sinal detectado pela foto-multiplicadota é amplificado e introduzido no integrador de "gate", sendo em seguida coletado pelo microcomputador. O microcomputador controla um "display" com memória eletrostática, e é interfaceado com o computador VAX11-780 que é utilizado para armazenar os dados. O microcomputador controla também o comprimento de onda do laser de corante através de um motor de passos.

O esquema de excitação utilizado no experimento é indicado na Figura 31. Dois fótons do laser de frequência ν_L são absorvidos pelo Eu^{+2} na transição $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{7/2}$ como indicado na figura. Este estado está acoplado ao estado $4f^6 5d$ através de uma hamiltoniana que pode ser a de spin-órbita. Devido a esse acoplamento a população é transferida para a banda $4f^6 5d$ que luminesce na cor característica do Eu^{+2} , $\lambda=420\text{nm}$. Esta luminescência é detectada indicando que a absorção de dois fótons do laser ocorrerá.

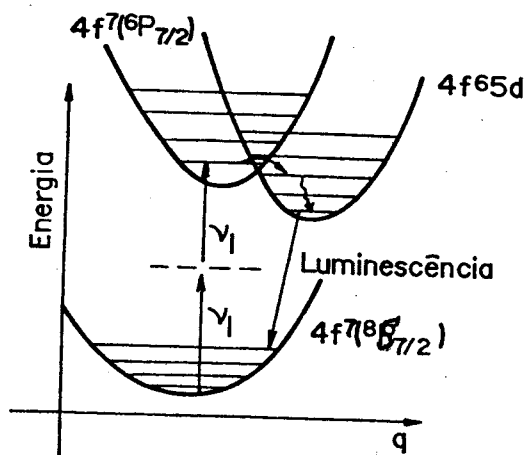


Figura 31 - Diagrama de excitação.

CAPÍTULO V

ESPECTROSCOPIA DO ÍON E_u^{+2}

INTRODUÇÃO:

A maioria das terras raras quando imersas em meios cristalinos apresentam elevado número de níveis de energia na região do espectro visível. Aplicação destes materiais à construção de laser foi a principal motivação para o seu estudo. A proporção que os trabalhos se desenvolveram evidenciaram-se numerosas outras propriedades capazes de propiciarem outras espetaculares aplicações práticas. O conhecimento dos níveis de energia do íon de terra rara é requisito básico para o estudo e interpretação da maioria das fenômenos observáveis.

Quando o átomo neutro perde os dois elétrons do orbital 6s, forma-se um íon divalente. Quando além destes, o átomo perde um terceiro elétron, que pode ser de órbita 5d ou 4f forma-se um íon trivalente. Estes íons apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica do xenônio, ao qual se adicionaram elétrons 4f e 5d.

5.1. Propriedades das impurezas de terras raras no fluoreto de cálcio

Quando as terras raras são incorporadas como impurezas no CaF_2 geralmente o são sob a forma de íons trivalente, ocupando a posição de um átomo de cálcio. Estes íons trivalente podem ser reduzidas ao estado divalente por aquecimento em presença de vapor de cálcio. A maioria dos íons quando imersas em CaF_2 se reduz

a forma divalente, e praticamente não apresentam absorção do espectro visível. Entretanto íons divalente de La, Ce, Gd e Tb apresentam no seu espectro de bandas intensas absorção na região da luz visível²². Estas bandas de pequeno comprimento de onda podem ser apagadas irradiando-se o cristal com luz de um comprimento de onda igual ao da banda de absorção²².

O conhecimento da existência de numerosos níveis de energia na região da luz visível e do infravermelho, foi o que levou muitos pesquisadores à utilização CaF_2 com impurezas de Nd^{+3} , Sm^{+2} , Dy^{+2} , Ho^{+3} , E_u^{+2} , para a construção de laser de três e quatro níveis.

Além destas características que permitem aplicações práticas e interessantes, considera-se as modificações que se processam nas propriedades óticas dos íons de terras raras quando incorporadas ao CaF_2 . Assim por exemplo, para íons que tem no estado fundamental de configuração $4f^m$ com número impar de elétrons, verifica-se um dicroísmo magnético que aparenta anisotropias grandes e fortemente dependente da temperatura e do campo aplicado. Por outro lado o mesmo não acontece se o número de elétrons for par²³.

5.2. Propriedades do íon E_u^{+2} em cristais alcalinos

O espectro de emissão e absorção de E_u^{+2} em cristais alcalinos foi observado inicialmente por Feofilov²⁴. Descrições em suas características gerais foram feitas mais recentemente por Bran e Heller²⁵, na qual são analisadas as bandas laterais associadas as linhas de zero fônon. O espectro vibrônico acompanha transições eletrônica do tipo $4f^m \rightarrow 4f^{m-1} 5d$ que apresentam um predomínio reflexo na existência de vibrações localizadas, por ou-

tro lado o espectro vibrônico apresenta transições eletrônicas do tipo $4f^m \rightarrow 4f^m$ a qual reflete as vibrações não localizadas.

Na Figura 32, mostramos o espectro de emissão do NaCl: E_u^{+2} a uma temperatura de 15°K . As duas características fundamentais no espectro são: a linha estreita a alta energia e a estrutura de bandas. Sabe-se que a estrutura de bandas reflete o espectro vibracional do cristal, enquanto que a linha estreita é devido a um processo puramente eletrônico. O espectro de absorção da linha de zero fônon encontra-se a mais baixa energia. A forma do espectro de absorção e emissão são previstos e analisados por Wagner²⁶ e Brom²⁷.

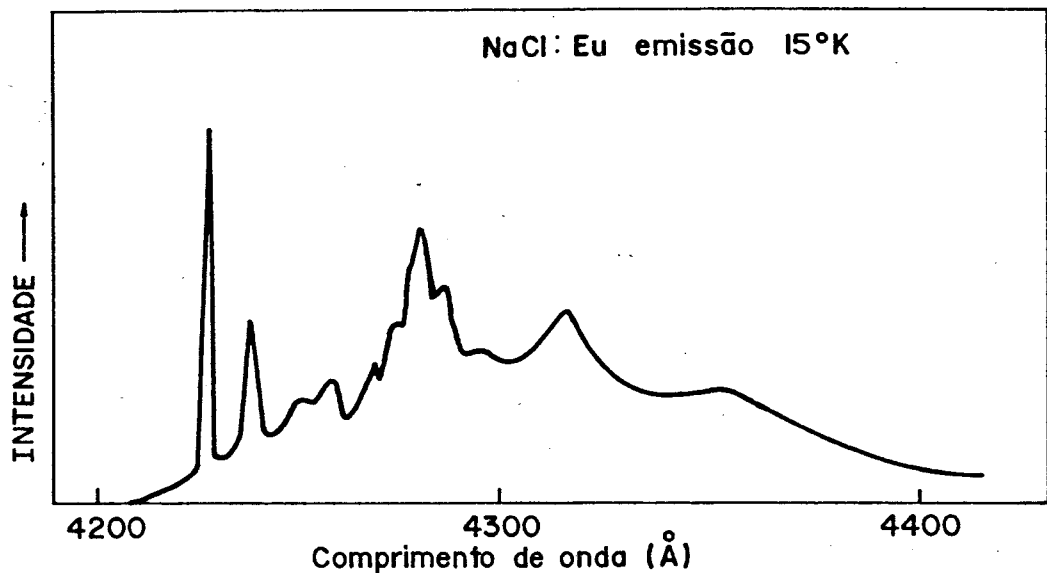


Figura 32 - Espectro de emissão de E_u^{+2} em NaCl.

Na Figura 33, mostramos o espectro vibrônico do E_u^{+2} em KCl, as quatro linhas intensas no espectro ($24.341,6$; $25.163,6$; $25.876,6$; $26.540,6\text{cm}^{-1}$) representam transições para estados puramente eletrônicos $4f$, ou para estados excitados de configuração $4f^6 5d$.

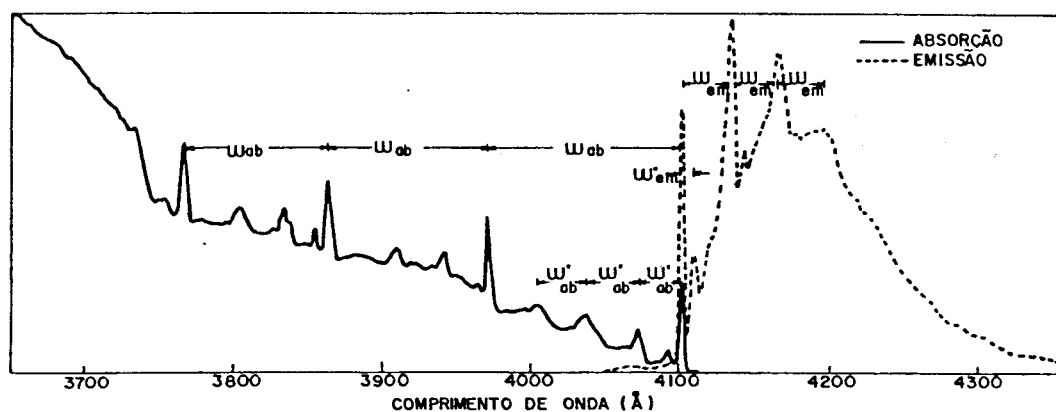


Figura 33 - Espectro vibrônico de E_u^{+2} em KCl.

Descreve-se as características observadas nas bandas laterais devido ao aparecimento das linhas de zero fônon. Para transições inter-configuracional tanto no espectro de absorção os Stokes e os anti-Stokes são observados a uma temperatura de aproximadamente 20°K . A intensidade dos Stokes e anti-Stokes observada, estão acima dos valores previstos. Note que a interação observada é unicamente de transições inter-configuracional ($4f^m \rightarrow 4f^{m-1}5d$), caracterizada pelas baixas energias e pelos modos vibracionais localizados. Na Figura 34 mostramos o espectro de emissão do $\text{KCl}:\text{E}_u^{+2}$ a diferentes temperaturas, neste caso a transição e intra-configuração ($4f^m \rightarrow 4f^m$). As propriedades térmicas da linha de zero fônon são baseadas na teoria de McCumber²⁸ formulado em termos do modelo de Debye de vibrações de rede. A expressão da posição do pico da linha depende da temperatura; a intensidade da linha de zero fônon e a intensidade das bandas laterais são semelhantes as observadas no efeito Mössbauer.

O espectro de excitação via dois fótons de E_{11}^{+2} em CaF_2

foi observado por Fritzler²⁹ entre as temperaturas de 300^oK a 4,2^oK na região compreendida entre 24100cm⁻¹ a 28.000cm⁻¹. O espectro observado consiste em uma transição 4f¹→4f⁶5d e ainda dois grupos de linhas estreitas 4f¹→4f⁷. Mostramos na Figura 34 tanto o espectro de excitação via um fóton com a via dois fótons, cada ponto experimental foi obtida a partir de uma média de 100 pulsos do laser. A linha cheia representa o espectro de excitação via dois fótons.

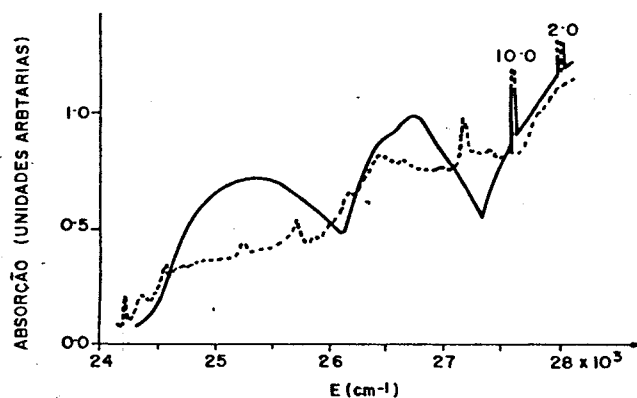


Figura 34 - Espectro de excitação de CaF₂:E_u⁺²

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E CONCLUSÕES DO EXPERIMENTO

INTRODUÇÃO:

Neste capítulo faremos inicialmente algumas hipóteses particulares devido as condições impostas ao sistema que agora estudamos. Estas imposições são justificadas pela orientação do defeito em relação ao feixe de excitação ($\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2} |1,1,1|$; $\text{KCl}:\text{Eu}^{+2} |1,0,0|$; $\text{KI}:\text{Eu}^{+2} |1,0,0|$), e a utilização de um único laser.

Em seguida apresentamos os espectros de absorção de dois fótons (ADF) para transições dentro da configuração $4f^7$ do íon de Eu^{+2} , e propomos algumas correções no modelo inicialmente exposto para que o mesmo represente de maneira satisfatória o fenômeno observado.

6.1. $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$

Iniciaremos com o $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$ que como sabemos submete o íon de Eu^{+2} a uma simetria cúbica. Neste cristal a direção de propagação da luz utilizada era a $|1,1,1|$ confirmada através de técnicas de raio-x. Observando a equação (2.30) conclui-se que: se não conseguimos distinguir os índices k e q , isto é, se os fótons utilizados na excitação forem idênticos, a representação Γ^4 (a parte anti-simétrica do tensor) não contribuirá para a probabilidade de transição. Assim sendo, podemos escrever a probabilidade de transição via dois fótons para um defeito submetido a uma simetria O_h da seguinte forma

$$W^{(2)}_{\alpha < b} |C_0 \Gamma^1 + C_1 \Gamma^3 + C_2 \Gamma^5| a \rangle \quad (6.1)$$

Calcularemos agora a contribuição de cada termo da equação (6.1) para uma particular transição. Utilizaremos os mesmos resultados usados na equação (2.27), e lançaremos mão do mesmo procedimento utilizado na página 35. Podemos calcular estas contribuições para o caso particular de uma excitação na direção $|1,1,1|$, e com polarização na direção do eixo $|1,0,0|$.

Os termos que contribuem para cada transição

$$\begin{aligned} \Gamma^6 \rightarrow \Gamma^7 &: 1/4 C_0 \\ \Gamma^6 \rightarrow \Gamma^7 &: 1/6 C_2 \\ \Gamma^6 \rightarrow \Gamma^8 &: 1/4 C_1 + 1/6 C_2 \\ \Gamma^7 \rightarrow \Gamma^6 &: 1/6 C_2 \\ \Gamma^7 \rightarrow \Gamma^7 &: 1/4 C_0 \\ \Gamma^7 \rightarrow \Gamma^8 &: 1/4 C_1 + 1/6 C_2 \\ \Gamma^8 \rightarrow \Gamma^6 &: 1/4 C_1 + 1/6 C_2 \\ \Gamma^8 \rightarrow \Gamma^7 &: 1/4 C_1 + 1/6 C_2 \\ \Gamma^8 \rightarrow \Gamma^8 &: 1/4 C_0 + 1/4 C_1 + 1/3 C_3 \end{aligned}$$

Como mencionamos anteriormente estamos estudando transições entre níveis $4f^7$ ($\Delta J=0;1$). Mostramos na Figura 35 a representação gráfica desses níveis, e indicamos as contribuições (6.2) para a probabilidade de transição. Na mesma figura indicamos a degenerescência de cada nível obtida a partir da tabela de bases das representações do grupo O_h .

Apresentamos agora os espectros de ADF obtidos em nosso experimento. Com a finalidade de eliminarmos os efeitos devido a flutuações do laser, todas as medidas foram feitas com um grande número de medias (80 medidas por ponto). Na Figura 36 mostra-

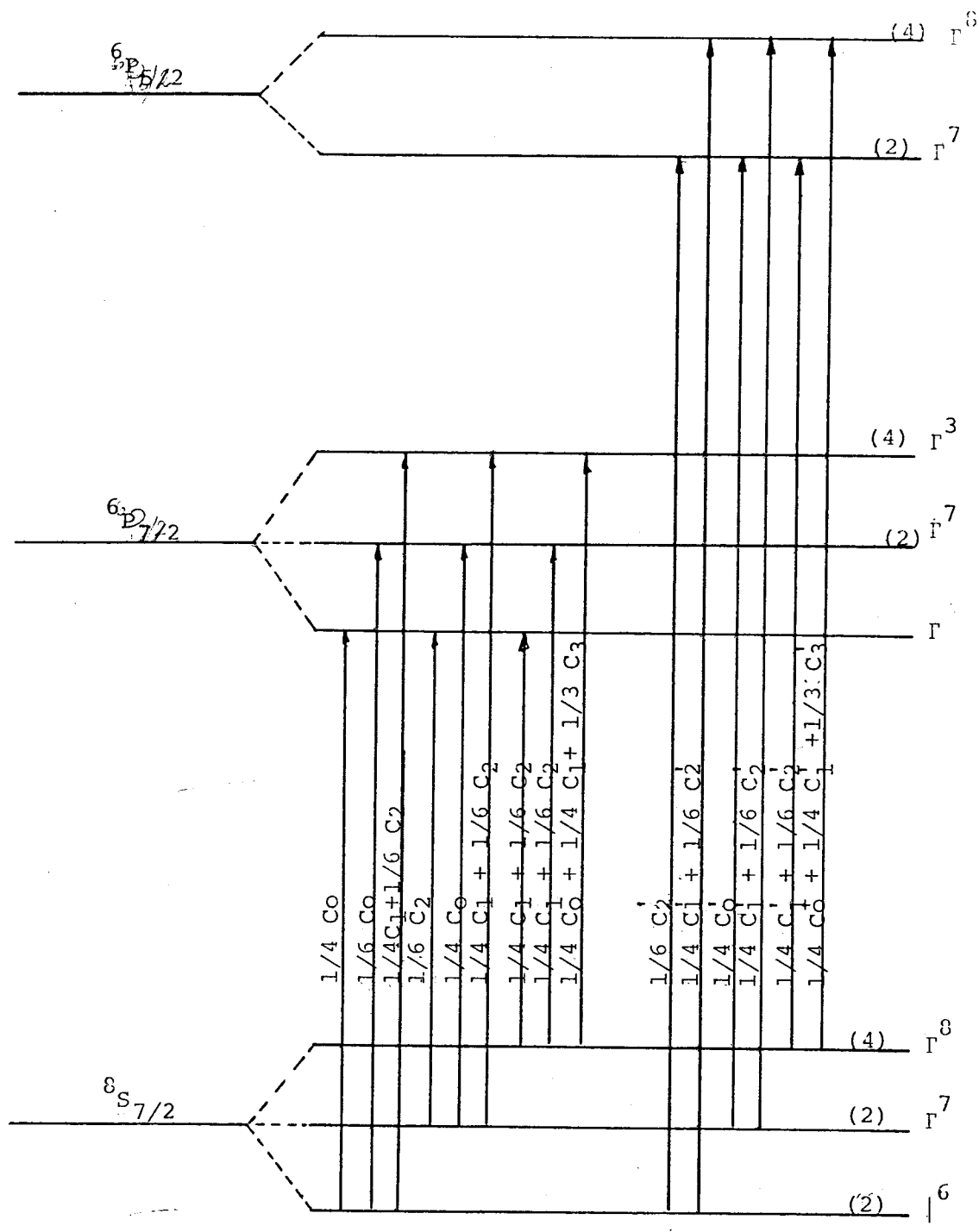


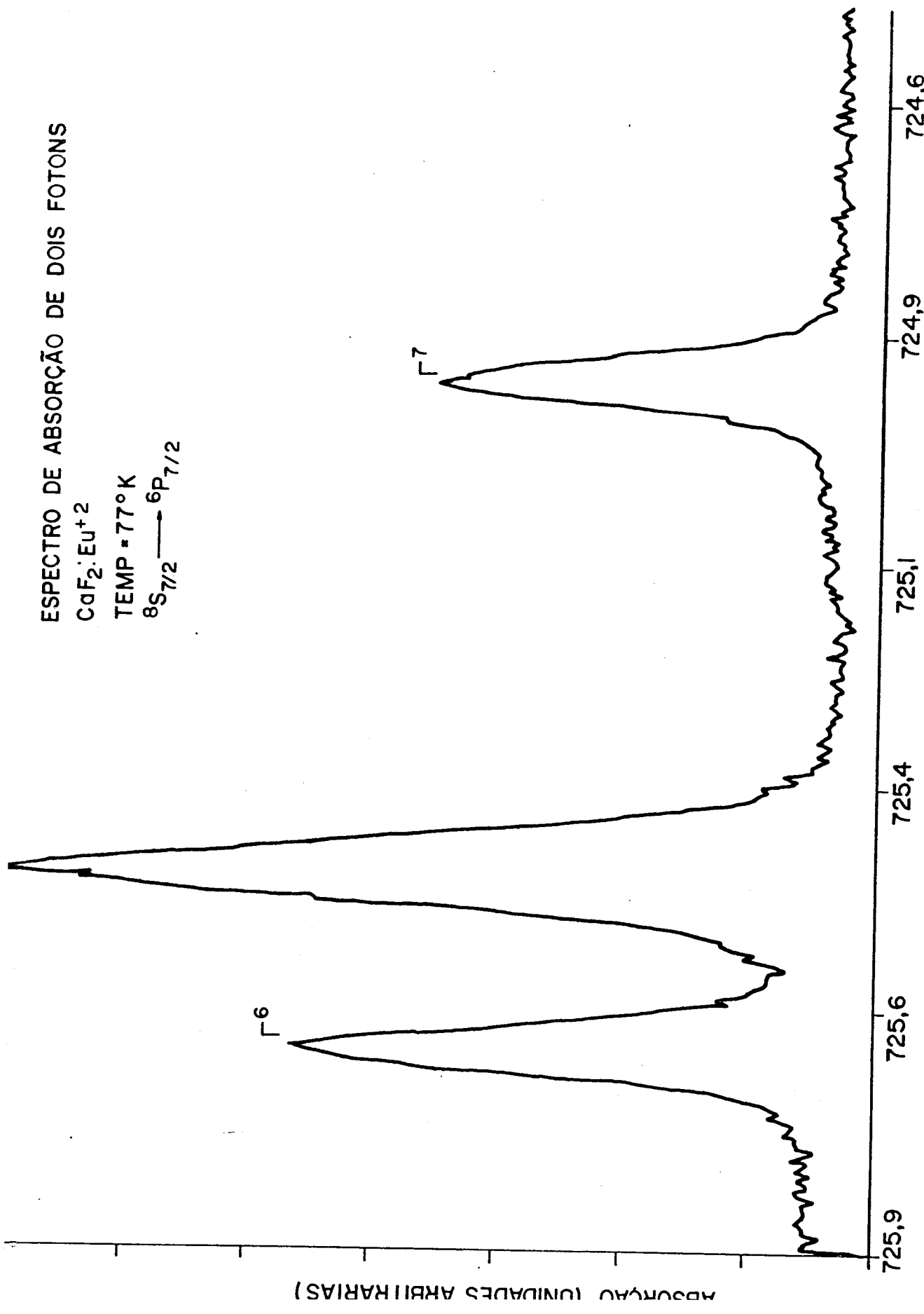
Figura 35 - Diagrama de energia de uma configuração $8S_{7/2}, 6P_{7/2}, 6P_{5/2}$ submetida a um campo de simetria octaédrica.

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE DOIS FOTONS

CaF₂:Eu⁺²

TEMP = 77°K

8S_{7/2} → 6P_{7/2}



COMPRIMENTO DE ONDA DO LASER (nm)

Figura 36

mos o espectro de ADF para a transição entre os níveis $^8S_{7/2}$ e $^6P_{7/2}$. Na Figura 37 mostramos o espectro de ADF para a transição entre os níveis $^8S_{7/2}$ e $^6P_{5/2}$. Estas medidas foram realizadas a temperatura de nitrogênio líquido. Obtivemos também os mesmos espectros para diferentes polarizações e observamos que a intensidade relativa de cada linha independe da polarização do feixe de excitação.

Segundo o modelo teórico deveriam aparecer nove linhas no espectro de ADF entre os níveis $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, e seis linhas entre os níveis $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$; e não três para o nível $^6P_{7/2}$ e duas para o nível $^6S_{5/2}$ como observado. A justificativa para tal resultado é que o desdobramento do estado fundamental ($^8S_{7/2}$) devido ao campo cristalino é muito pequeno (menor que a resolução do laser ou que a largura de linha do nível), comportando-se portanto como um estado sete vezes degenerado. Isto é razoável porque o estado $^8S_{7/2}$ é o estado mais interno da configuração $4f^7$, portanto este nível deve interagir pouco com a rede.

Apresentamos na Figura 38 o diagrama de nível de tal proposição, e a intensidade relativa de cada linha já considerando também a degenerescência de cada nível.

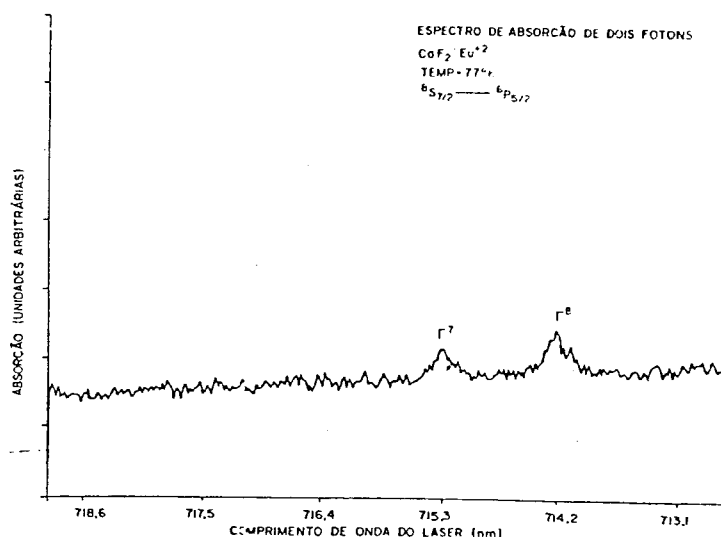


Figura 37

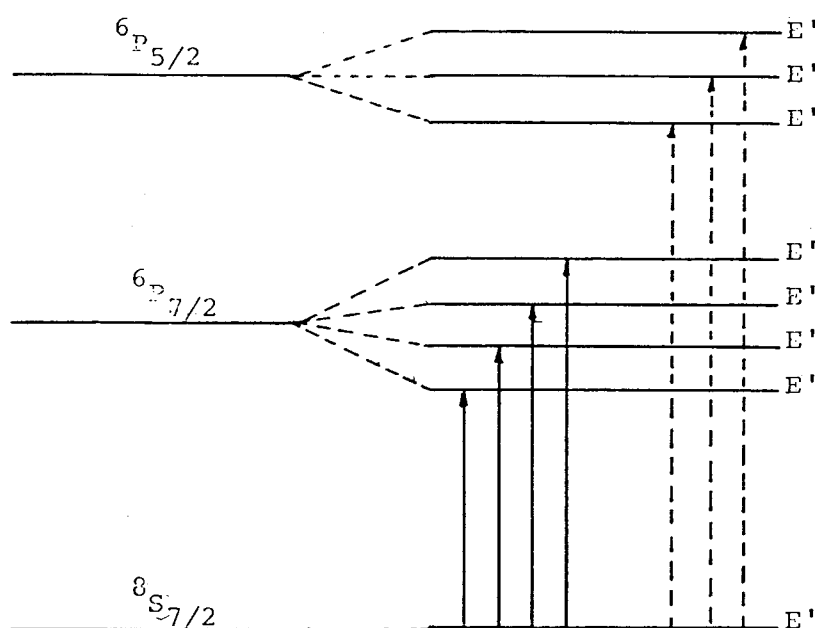


Figura 38 - Diagrama de energia com o estado fundamental degenerado.

O modelo proposto (o de assumirmos a degenerescência do nível fundamental) parece ser satisfatório, pois o mesmo justifica o número de linhas obtidas tanto na excitação do nível ${}^6P_{7/2}$ como na excitação do nível ${}^6P_{5/2}$. Se observamos a intensidade relativa calculada de cada nível, notamos que para o nível ${}^6P_{7/2}$ existem duas linhas com a mesma intensidade relativa ($\Gamma^{(6)}, \Gamma^{(7)}$) e uma outra com intensidade diferente, e para o nível ${}^6P_{5/2}$ ambas as linhas possuem intensidades diferentes, o que está de acordo com os espectros de absorção obtidos.

Quanto ao defeito não distinguir a variação de polarização do feixe de excitação em relação aos eixos cristalográficos,

justifica-se devido as representações $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(3)}$ e $\Gamma^{(5)}$ serem independentes do ângulo de polarização para uma excitação paralela a direção $|1,1,1|$, este fato foi observado no trabalho de Bayer e Schaack⁹.

Quanto a intensidade de cada linha, podemos concluir que a linha centrada em 725nm possui a mesma simetria da representação $\Gamma^{(8)}$ (devido ao cálculo das intensidades relativas). Só falta determinarmos quem é $\Gamma^{(6)}$ e $\Gamma^{(7)}$. Segundo o trabalho desenvolvido por Wolf¹⁴, cuja a posição relativa dos níveis de energia da configuração ${}^6P_{7/2}$ sob a ação do campo cristalino de simetria O_h é mostrada na Figura 39 como função do parâmetro χ . ($V_{oh} = \chi V_4 + (1-\chi)V_6$)

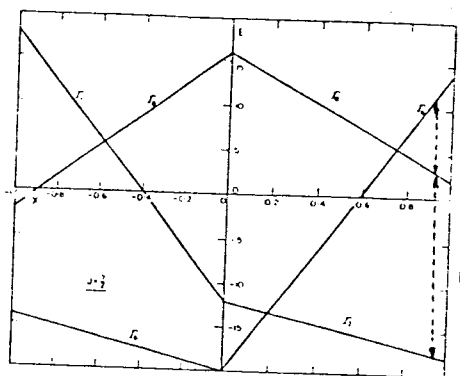


Figura 39 - Diagrama de energia de um ion de configuração ${}^6P_{7/2}$ submetido a um campo O_h .

Como a representação $\Gamma^{(8)}$ deve tomar a posição intermediária, podemos optar por um fator peso (χ) entre os potenciais cujo o módulo está compreendido entre 0,6 e 1,0. O fator peso que melhor representa os resultados experimentais obtidos é de $\chi=0,92$. Este fator também em concordância com o espectro para a transição entre os níveis ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$, pois a representação $\Gamma^{(8)}$ desta configuração é a mais intensa e o espectro da Figura 37 mostra

que a linha mais intensa é a maior energia, o que é coerente com o fator $\chi=0.9$ (vide tabela I da referência 14).

Tanto nossos resultados experimentais como nossa proposição para o modelo teórico, estão de acordo com as observações realizadas por Dawnes²¹.

6.2. KCl:Eu⁺²

A matriz de KCl submete o íon Eu^{+2} a um campo cristalino de simetria C_{2v} , devido a existência de uma vacância na posição para a compensação de carga, pois o Eu^{+2} substitui um K^+ . A excitação foi feita paralela a direção $|1,0,0\rangle$. A amostra foi submetida a um "quenching" a uma temperatura de 600°C , durante aproximadamente 90 minutos, de modo a evitar aglomerados de íons de europio na região próxima a vacância.

Se os fótons de excitação são provenientes de uma única fonte, verificamos que a representação $\Gamma^{(4)}$ do operador de dois fótons no grupo O_h não contribui para a transição. Utilizando o método da correlação pudemos verificar que a representação $\Gamma^{(4)}$ se decompõe no grupo de simetria C_{2v} da seguinte forma $\Gamma^{(4)} = A_2 + B_1 + B_2$. Assim sendo, todos os termos de tal decomposição são identicamente nulos. Podemos agora reescrever a equação (2.30) para a probabilidade de transição via dois fótons para um defeito submetido a um campo C_{2v} , cuja a excitação provém de uma única fonte.

$$W^{(2)} \propto \langle b | (C_0 + C_1 + C_2) A_1 | a \rangle \quad (6.3)$$

Analisaremos também neste sistema transições entre níveis 4f. Partindo de resultados obtidos no Capítulo II, devido ao método da correlação, mostramos na Figura 40 o diagrama dos níveis de energia para um íon submetido a esta simetria.

Todos os níveis são igualmente atingíveis, pois todos possuem a mesma simetria, e o único termo que contribui para a probabilidade de transição é o mais simétrico.

Apresentamos agora o espectro de ADF obtido em nosso experimento. As medidas foram obtidas sob as mesmas condições citadas anteriormente.

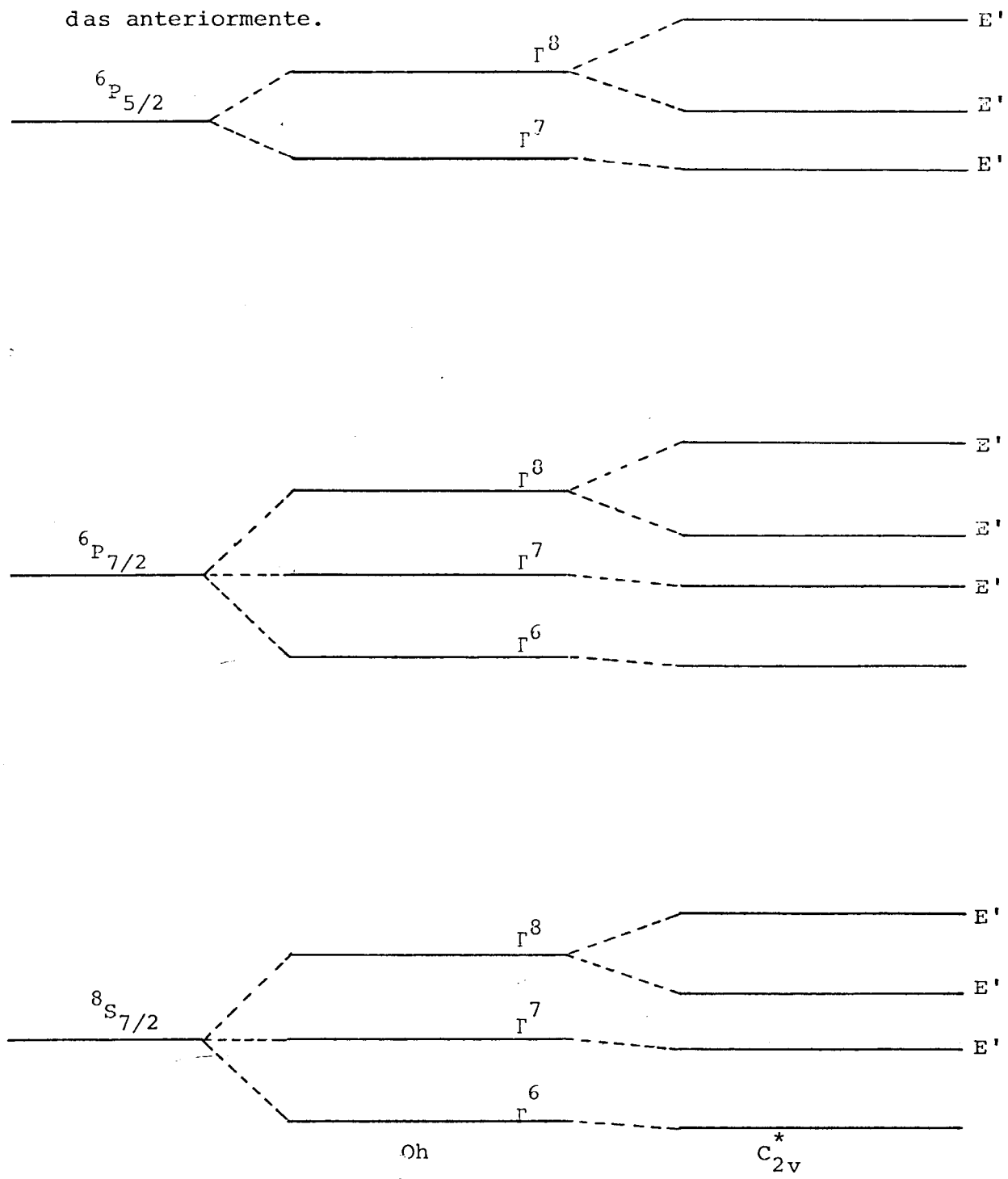


Figura 40 - Níveis de energia de um ião submetido a uma simetria C.v.

Na Figura 41 encontramos o espectro de ADF na transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$. Não conseguimos observar nenhuma transição entre os níveis ${}^8S_{7/2}$ e ${}^6P_{5/2}$. Atribuímos este fato talvez a uma baixa concentração de defeitos na amostra, ou talvez alguma regra de seleção desconhecida.

Segundo o modelo teórico deveriam aparecer 16 linhas no espectro de absorção entre os níveis ${}^8S_{7/2}$ e ${}^6P_{7/2}$, e não quatro como no espectro obtido. Podemos justificar os resultados obtidos assumindo o mesmo modelo anterior (nível fundamental degenerado dentro da resolução do laser). Mostramos na Figura 42 o diagrama de níveis de tal proposição.

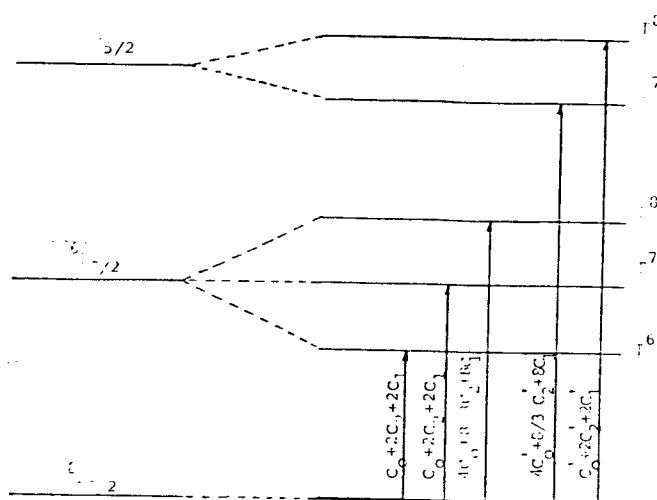


Figura 42 - Diagrama de energia como estado fundamental degenerado.

OBS:- As transições pontilhadas não foram observadas.

Quanto a intensidade relativa de cada linha concluímos que duas a duas, das quatro linhas devem possuir a mesma intensidade, isto devido a duas delas se originarem de uma representação

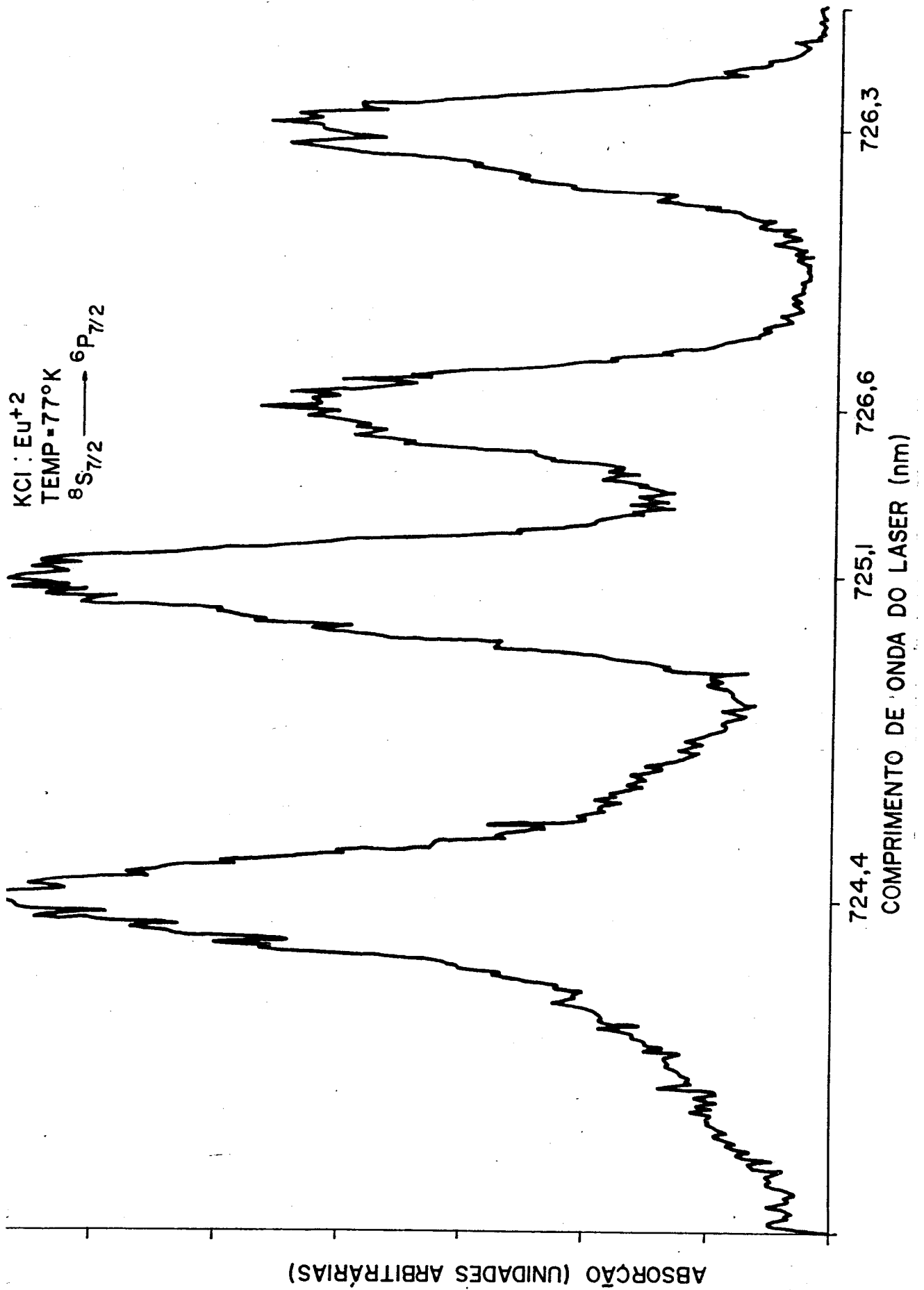


Figura 41

Γ^8 (a linha que possui a mesma simetria da representação Γ^8 possui intensidade diferente das linhas de mesma simetria que as representações Γ^6 e Γ^7). As duas restantes se originam cada uma de uma representação Γ^6 e Γ^7 , que como sabemos possuem a mesma intensidade. O que está coerente com os espectros obtidos.

Não observamos nenhuma mudança na intensidade relativa de cada linha como função da variação de polarização. Este fato está plenamente de acordo com as nossas previsões teóricas, pois todas as linhas possuem a mesma simetria.

Interação entre pares de europio em KCl

Quando a amostra envelhece, isto é, quando deixamos a amostra durante um tempo longo (comparado com o tempo de difusão do Eu^{+2}) à temperatura ambiente, é sabido que os íons formam pares. Em nosso experimento pudemos observar a formação desses pares através da espectroscopia de dois fótons. A Figura 43 mostra o espectro de ADF para a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ de um cristal envelhecido.

Comparando com o mesmo espectro para o cristal recozido Figura 38 observamos o aparecimento de linhas laterais na região de baixa energia, linhas essas devido a formação dos pares de Eu^{+2} . Esta observação será objetivo de estudo detalhado no futuro.

6.3 - KI:Eu⁺²

A matriz de KI submete o íon de europio a uma simetria C_{2v} semelhante ao cristal de KCl:Eu^{+2} . O espectro de dois fótons na transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ do Eu^{+2} no cristal de KI recozido durante noventa minutos a uma temperatura de 600°C é mostrado na Figu-

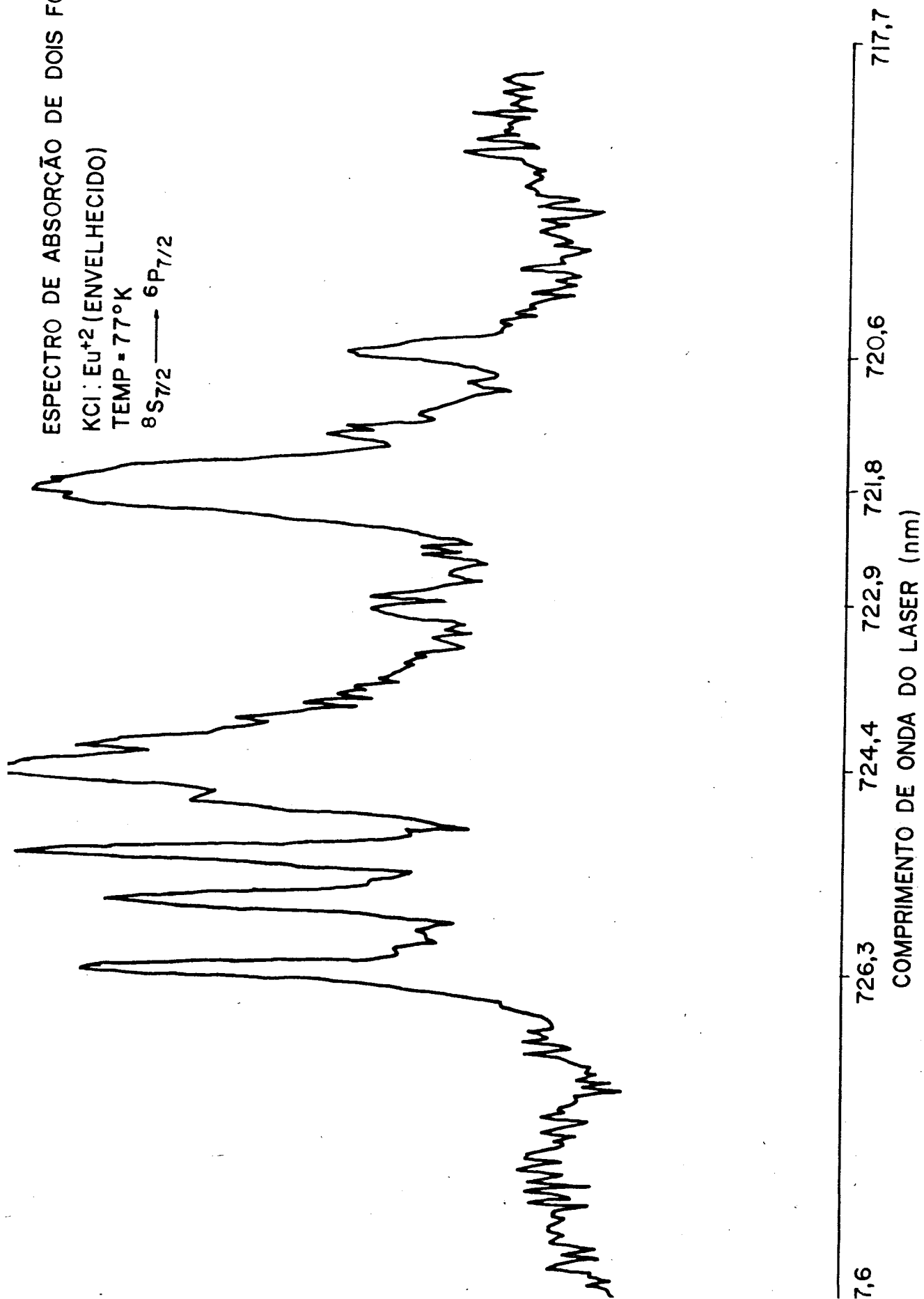
ra 44. O espectro apresenta linhas relativamente intensas para $\lambda = 725,9$; $\lambda = 725,4$; $\lambda = 725,2$; $\lambda = 724,6$ nm. Essas linhas tem origem devido a simetria C_{2v} como no caso do $KCl:Eu^{+2}$; esquema de energia na Figura 42. Além dessas quatro linhas o espectro apresenta duas estruturas laterais; uma em alta energia $\lambda = 723$ nm e outra em baixa energia em $\lambda = 727,7$ nm. Para entendermos a origem dessas linhas obtivemos o espectro de ADF de cristais de $KI:Eu^{+2}$ envelhecidos, Figura 45. Esse espectro mostra que a linha em alta energia é devido a formação de pares. Esta linha se transforma em um conjunto de linhas no lado de alta energia. O aparecimento da linha de pares no cristal recozido é provavelmente devido a rápida difusão dos íons de Eu^{+2} no KI (entre a hora de recozimento e o resfriamento do cristal) pois essa matriz possui um parâmetro de rede muito grande. A linha em baixa energia $\lambda = 727,7$ nm não se altera com o envelhecimento do cristal, atribuímos a origem desta linha a existência no KI de vacâncias também na posição nnn além das na posição nn.

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE DOIS FOTONS

KCl: Eu⁺² (ENVELHECIDO)

TEMP = 77°K

$8S_{7/2} \longrightarrow 6P_{7/2}$



COMPRIMENTO DE ONDA DO LASER (nm)

Figura 43

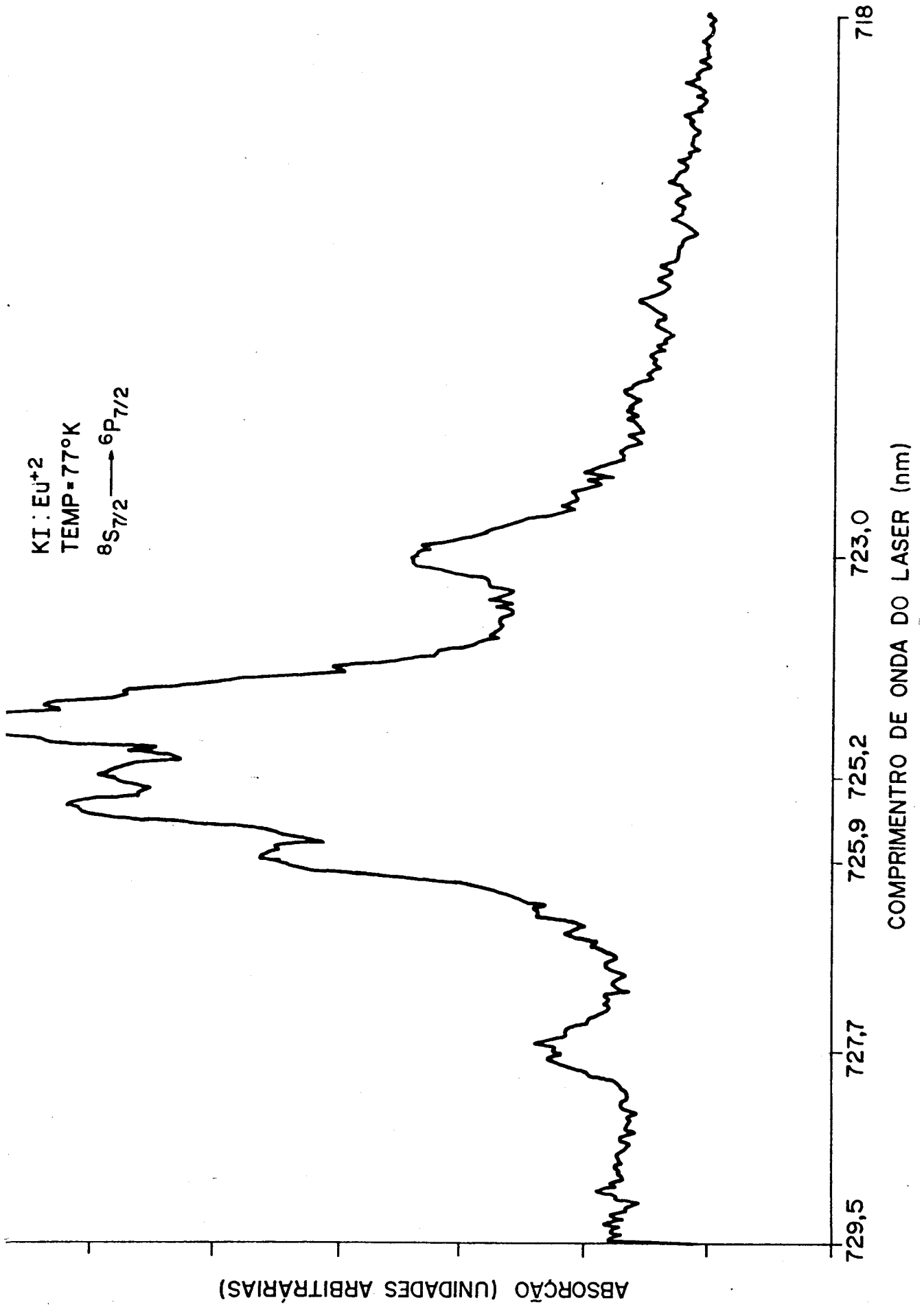


Figura 44

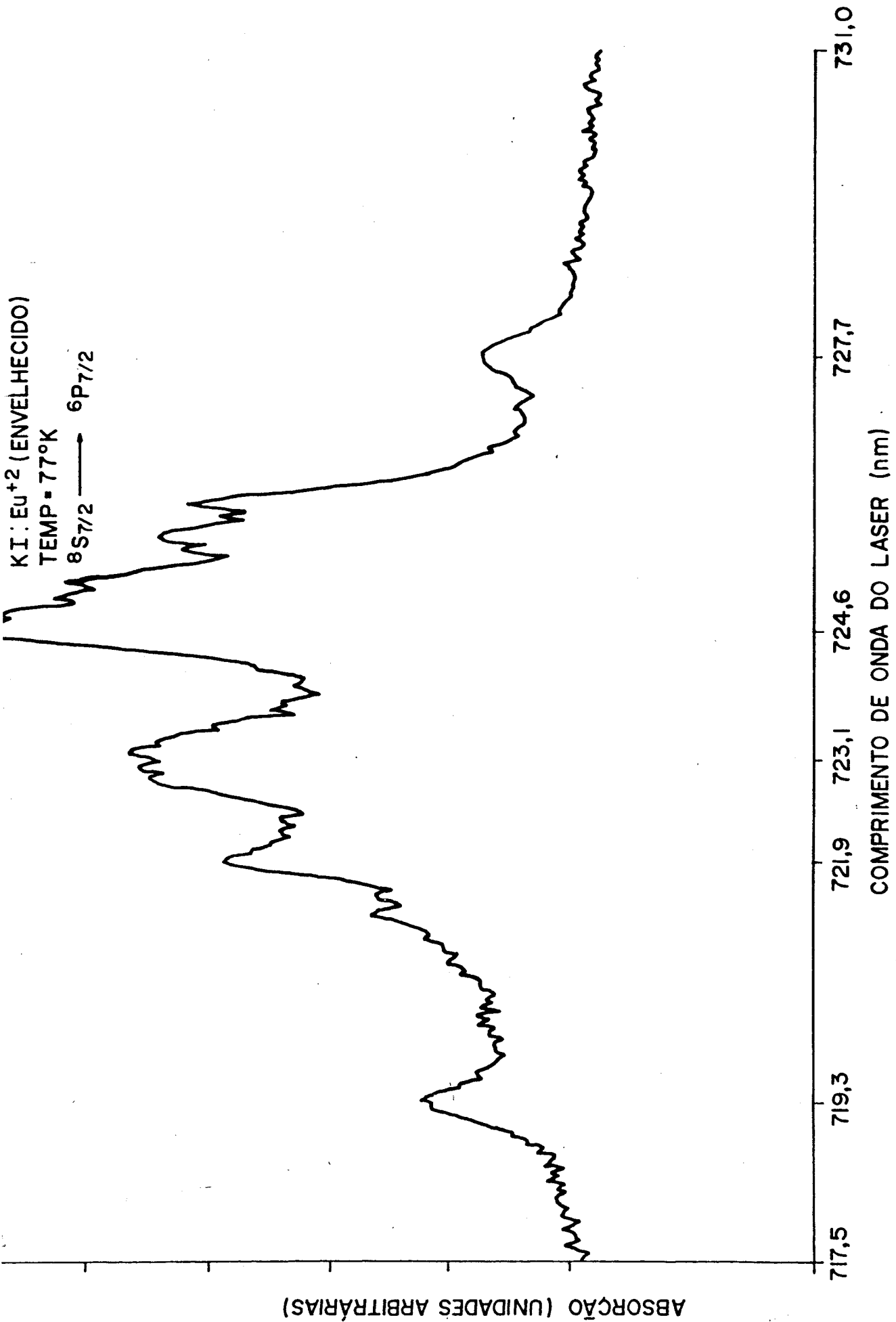


Figura 45

REFERÊNCIAS

- (1) HANSCH, SCHAWLOW y GEORGE W. SERIES. El espectro del hidrógeno atómico. Investigación y Ciencia; maio 1979.
- (2) HANSCH, SHAHIN y SCHAWLOW. Optical Resolution of the Lamb Shift in Atomic Hydrogen by Laser Saturation Spectroscopy
- (3) W. KAISER and C.G.GARRET. Phys.Rev.Letters 7 (1961) 229.
- (4) GOLD.A., J.P.HERNANDEZ. Phys.Rev. 139 (1965) A2002.
- (5) D. FRÖHLICH. Solid State Communication Vol.6. pp.137 (1968).
- (6) JOHN M. WORLOCK. Two-Photon Spectroscopy. Laser Handbook.
- (7) GÖPPERT-MAYER, M. (1931); Ann Physik 9, 273.
- (8) SILVESTRE RAGUSA. Mecânica Quântica A (IFQSC). Mecânica Quântica B (IFQSC)
- (9) E. BAYER and G.SCHAAK - Phys.St.Solidi 41,827 (1970).
- (10) R.BADER and GOLD. Physical Review 171,997 (1968)
- (11) SILVESTRE RAGUSA. Teoria de grupos e aplicações (IFQSC)
- (12) INAUE, M, Y.TOYOZAWA. J.Phys. Soc. Japan, 20,363.
- (13) CARL J.BALLHAUSEN. Introduction to ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Company
- (14) LEA, LEASK and W.P.WOLF. J.Phys.Chem.Solids (1962), Vol.23 pp.1381.
- (15) GRIFFITH, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge at the University Press (1977).
- (16) BONCH-BRUEVICH (1965), Soviet Phys. 85,3.
- (17) Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and

Lattice Vibration: The Correlation Method. Wiley-Interscience, A division of John Wiley.

- (18) The TTL Date Book. Data Acquisition - Analog Devices.
- (19) The Challenger 1P, Technical Report.
- (20) 6502 Applications Book. Rodney Zaks.
- (21) M.DOWNES and C.D.CORDERO-MONTALVO, Physical Review B, Vol. 28, n^o.9, Novembre (1983).
- (22) J.L.MERZ and P.S.PEKSHAN, Phys.Rev. 162, 217 (1967)
- (23) H.A. WECKLIEM, C.H.ANDERSON, and E.S.SABISKY - Phys.Rev. B11, 4354 (1971)
- (24) V.E.KARAPETYAN and P.P.FEOFILOV, Soviet Phys.- Optics and Spectroscopy 14,234 (1963)
- (25) W.E.BRON and W.R.HELLER, Phys.Rev. 136, A 1433 (1964)
- (26) M.WAGNER and W.E.BRON, Phys.Rev. 139, A223 (1965)
- (27) W.E.BRON, Phys.Rev. 140, A2005 (1965)
- (28) D.E.McCUMBER, J.MATH., Phys. 5, 221 (1964)
- (29) U.FRITLER, Z.Physik B27, 289 (1977).