

BR9022540  
INIS-BR--1775

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO COMPREENSIVO DA FOTODISSOCIAÇÃO DO ION  $\text{OH}^-$  NOS  
HALETOS ALCALINOS E SUA INTERAÇÃO COM CENTROS DE COR

LAÉRCIO GOMES

Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de "Doutor  
em Ciências" – Área Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO  
1985

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao *Dr. Spero Penha Morato* pela orientação, incentivo e dedicação prestadas durante a realização deste trabalho e pela amizade demonstrada.

Agradeço também ao *Dr. Fritz Luty* (professor da Universidade de Utah USA) pela oportunidade oferecida a mim aceitando-me como estudante integrante do seu grupo de pesquisa (entre 1982 e 1984) e pela orientação e apoio recebidos durante a realização da segunda parte deste trabalho. Agradeço também a amizade demonstrada por toda sua família (*Uta, Markus e Christophus*).

### AGRADEÇO AINDA:

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do seu Superintendente, *Dr. Cláudio Rodrigues*, pelas facilidades experimentais concedidas.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida.

À *Suely* que datilografou.

Aos *Meus Pais* pelo apoio e incentivo.

Desejo expressar especialmente minha gratidão a minha esposa *Suely* pela compreensão, apoio e incentivo recebidos desde o início da minha pós-graduação, e ao meu filho *Brian* que nasceu durante a complementação desta tese; ambos me inspiraram à continuar.

## RESUMO

Nesse trabalho constatou-se que o íon  $\text{OH}^-$  substitucional nos haletos alcalinos modifica ou interfere nos processos eletrônicos desse material (verificação no dano de radiação na rede e no ciclo óptico das transições eletrônicas de centros de cor).

Dois casos distintos foram considerados: com o íon  $\text{OH}^-$  no estado (1) excitado e (2) fundamental.

1. O estudo compreensivo da fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  nas diversas matrizes dos haletos alcalinos mostrou que esse íon produz armadilhas (produtos da quebra do  $\text{OH}^-$ ) eficientes na captura dos elétrons provenientes do dano na sub-rede aniônica ou da ionização de centros de cor. Foi observada principalmente que nas redes (KI e RbI) onde o espaço intersticial disponível é grande (onde  $a_1 > 2,7 \text{ \AA}$ ) ocorre a manifestação de um segundo canal de desexcitação eletrônica do íon  $\text{OH}^-$  que conduz à formação direta (à 77 K) e acentuada de centros F e moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais às custas de íons  $\text{OH}^-$ .

Considerando o ciclo completo desse tipo de estudo (fotodissociação + tratamento óptico + térmico +  $\text{CH}_2$ ) propôs-se um modelo fenomenológico capaz de explicar o comportamento observado da fotodissociação ressonante do íon  $\text{OH}^-$  em função da ampla variação do parâmetro de rede (KCl → RbI). Observando o diagrama de níveis de energia do  $\text{OH}^-$  e centros F em função do parâmetro de rede observou-se que o estado fundamental não relaxado do centro F intercepta energeticamente o estado excitado relaxado do íon  $\text{OH}^-$ . Num diagrama de coordenada de configuração isso é visualizado pelo cruzamento das curvas de potencial respectivas, permitindo a formação alternativa da vacância com o elétron no estado fundamental não relaxado (que relaxa posteriormente e forma o centro F) e uma molécula neutra  $\text{OH}^0$  localizada na posição intersticial.

2. Verificou-se que o íon  $\text{OH}^-$  presente na rede influencia e interfere no processo de desexcitação de defeitos eletrônicos do tipo F e também de seus agregados  $\text{F}_2$  e  $\text{F}_2^+$ . Foi verificado dois efeitos principais:

A) Indução de uma desexcitação rápida ( $10^{-9} \geq \tau_{NR} \geq 10^{-12}$  seg) e não radiativa no centro  $F^+$ . Nesse caso ocorre a indução de uma desexcitação eficiente ( $\eta_{NR} = 1$ ) para uma distância média de até -5 parâmetros de rede (-31 Å) de separação entre o centro F e o íon  $OH^-$  vizinho mais próximo ( $R_C = 4.75$  a medido para KCl à 77 K). Esse efeito é modulado pela taxa de reorientação do dipolo elétrico do íon  $OH^-$  que é extremamente dependente de  $\tau$ . A eficiência da transição não radiativa induzida no centro F por reorientação dipolar é pequena.

Uma estimativa mostrou que são necessárias  $\sim 10^4$  reorientações do dipolo  $OH^-$  para provocar o retorno não radiativo do elétron  $F^+$  para o estado fundamental da vacância.

B) Verificou-se um acentuado aumento da velocidade de reorientação dos centros  $F_2$  e  $F_2^+$  excitados na presença do íon  $OH^-$ . O campo elétrico intenso do íon  $OH^-$  nas imediações desses defeitos, elimina a pequena barreira energética para o deslocamento de um dos seis ânions da vizinhança (do defeito excitado) para a posição intermediária de configuração de ponto de sela (tipo  $H_1^+$ ) necessária para produzir a reorientação espacial do defeito envolvido.

OPTICAL AND ELECTRICAL STUDIES ON ALKALI HALIDES  
DOPED WITH  $\text{OH}^-$  AND F CENTERS

- I. COMPREHENSIVE RESONANT  $\text{OH}^-$  PHOTODISSOCIATION  
II. INTERACTION BETWEEN EXCITED F CENTERS AND  $\text{OH}^-$  MOLECULAR DEFECTS

ABSTRACT

In this work we have shown that the  $\text{OH}^-$  defect induces changes in the electronic processes of the alkali halides such as in radiation damage and optical cycles of colour centers.

Two cases were considered: with the presence of an  $\text{OH}^-$  ion in the (1) excited state and (2) in the ground state.

1. The comprehensive study of resonant  $\text{OH}^-$  photodissociation in several hosts showed that deep traps (for electrons) can be produced from the  $\text{OH}^-$  dissociation. These traps can be effective for the capture of electrons produced in the radiation damage of the lattice as well as for trapping electrons from ionized color centers. We observed a second channel (new) for the de-excitation of the  $(\text{OH}^-)^*$  molecule in KI and RbI.

This effect can be effective only when the lattice around the molecule holds a large enough interstitial space ( $a_i \approx 2.7 \text{ \AA}$ ). This new mechanism is responsible for the strong production at LNT of F centers and  $\text{OH}^0$  molecules at the expenses of  $\text{OH}^-$  defects.

Considering the complete investigation of the full cycle (photodissociation  $\rightarrow$  thermal and optical treatments  $\rightarrow$  back production of  $\text{OH}^-$  defects) we proposed a phenomenological model that would explain the observed behaviour when one covers a wide variation of lattice parameters (KCl  $\rightarrow$  RbI). Looking into the energy levels diagram of  $\text{OH}^-$  and F centers in alkali halides as a function of lattice parameter one observes that for crystals with large lattice parameters like KI and RbI the unrelaxed ground state of an F center overlaps energetically with the relaxed excited state of the  $\text{OH}^-$  ion.

In a coordinate configuration diagram this would be

visualised by a crossing over of the potential curves thus allowing for an alternative formation of the vacancy plus one electron in the unrelaxed ground state (that relaxes and forms an F center) and a neutral and interstitial OH molecule.

2. We verified that the  $\text{OH}^-$  ion present in the lattice induces strong changes in the de-excitation processes of electronic defects with a spread out wave function (like F centers). A change in the reorientation behaviour of excited  $F_2$  and  $F_2^+$  centers was also verified. Two main effects should be mentioned:

A) The induced de-excitation is very fast ( $10^{-9} \leq \tau_{nr} \leq 10^{-12}$  seg) and non-radiative (with efficiency  $\eta_{nr} = 1$ ), for an F center with an  $\text{OH}^-$  defect inside of a critical radius of 5 lattice parameters ( - 31 Å ) according with our measurement for KCl at LNT.

This effect is modulated by the rate of the  $\text{OH}^-$  reorientation which is dependent on the temperature. The efficiency of the induced non-radiative F de-excitation by one jump of the  $\text{OH}^-$  dipole is very low. An estimative has shown that  $10^4$  jumps are necessary to force the  $F^*$  electron to return back to the ground state of the vacancy.

B) Another type of system investigated ( $F_2$  and  $F_2^+$ ) has shown an intense increase of the speed of reorientation of the  $F_2$  and  $F_2^+$  excited centers.

From this we concluded that the strong electric field from the nearby  $\text{OH}^-$  ion eliminates the potential barrier for the displacement of a neighboring anion to produce the saddle point configuration involved in the reorientation of a double vacancy type centers.

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO .....	01
I.1. OBJETIVOS .....	05
I.2. COMENTÁRIOS .....	06
II. DANO DE RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA NOS HALETOS ALCALINOS .....	07
II.1. PRODUTOS PRIMÁRIOS DO EFEITO DA RADIAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA NOS CRISTAIS IÔNICOS .....	07
II.2. PROPRIEDADES PRINCIPAIS DO CENTRO OH <sup>-</sup> .....	10
II.2.1. fluorescência do OH <sup>-</sup> .....	12
II.2.2. fotodissociação do OH <sup>-</sup> .....	12
II.2.3. termoluminescência do OH <sup>-</sup> .....	13
II.3. O CENTRO U <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> <sup>0</sup> ) E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES .....	13
III. O CENTRO F NOS HALETOS ALCALINOS COM A ESTRUTURA DO NaCl .....	15
IV. PARTE EXPERIMENTAL .....	20
IV.1. PROCEDIMENTO, EQUIPAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NA FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> .....	20
IV.1.1. criostato e porta amostra .....	20
IV.1.2. preparação das amostras .....	21
IV.1.3. método de controle de temperatura .....	21
IV.1.4. medidas de absorção óptica .....	23
IV.1.5. métodos de irradiação .....	24
IV.1.6. tratamento térmico .....	24
IV.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS UTILIZADAS NOS ESTUDOS DA INTERAÇÃO DE CENTROS F E ÍONS OH <sup>-</sup> .....	25
V. RESULTADOS E CONCLUSÕES (Parte I) .....	30
V.1. FOTODISSOCIAÇÃO DO OH <sup>-</sup> EM RbCl E KBr .....	30
V.1.1. fotodestruição dos centros F produzidos pela destruição térmica de centros H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	31
V.2. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> EM RbBr .....	38
V.2.1. fotodestruição dos centros F produzidos na destruição térmica de centros H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	41
V.2.2. destruição térmica dos centros α e reconstituição dos íons OH <sup>-</sup> .....	43
V.3. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> EM KI .....	45
V.3.1. fotodestruição dos centros F (a 50 K) produzidos <u>diretamente</u> na fotodissociação de OH <sup>-</sup> a 77 K ou <u>indiretamente</u> na destruição de centros H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> a 300 K .....	54
V.3.2. destruição térmica da banda 312 nm e recuperação dos íons OH <sup>-</sup> substitucionais .....	55
V.4. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> EM RbI .....	61
V.4.1. fotodestruição dos centros F (a 10 K) produzidos <u>diretamente</u> na fotodissociação de OH <sup>-</sup> a 77 K .....	61
V.5. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> EM KBr + 2% F <sup>-</sup> .....	67
V.5.1. fotodestruição dos centros F produzidos <u>diretamente</u> na fotodissociação de OH <sup>-</sup> .....	69
V.5.2. fotodestruição dos centros F produzidos na destruição <u>térmica</u> dos centros H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	69

V.5.3. fotodestruição da banda 333 nm .....	77
V.6. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH <sup>-</sup> EM RbBr CONTENDO 1,5% DE Na <sup>+</sup> .....	80
V.7. MODELO PROPOSTO PARA A FOTODISSOCIAÇÃO DO ÍON OH <sup>-</sup> SUBSTITUCIONAL NOS HALETOS ALCALINOS .....	84
VI. RESULTADOS E CONCLUSÕES (Parte II) .....	90
VI.1. ESTUDOS DA INTERAÇÃO DE CENTROS F E ÍONS OH <sup>-</sup> EM KCl COLORIDOS ADITIVAMENTE .....	90
VI.2. DISCUSSÃO E MODELO PROPOSTO PARA O "QUENCHING" DA LUMINESCÊNCIA F EM KCl:OH <sup>-</sup> À 77 K .....	106
VI.3. MEDIDAS DO TEMPO DE REPOPLAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL DO CENTRO F EM KCl:OH <sup>-</sup> (77 K) .....	114
VI.4. ESTUDOS DA CORRELAÇÃO DO "QUENCHING" DA EMISSÃO F COM A VARIAÇÃO DA TAXA DE REORIENTAÇÃO DIPOLAR DO ÍON OH <sup>-</sup> .....	119
VI.4.1. análise dos dados .....	129
VI.5. EFEITO DA IMPUREZA OH <sup>-</sup> NAS PROPRIEDADES DE REORIENTAÇÃO DOS CENTROS F <sub>2</sub> e F <sub>2</sub> <sup>+</sup> EXCITADOS COM LUZ POLARIZADA EM KCl .....	134
VI.6. CONCLUSÕES .....	139
VI.7. PROPOSIÇÃO DE NOVOS EXPERIMENTOS .....	140
VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A ATUAÇÃO DO ÍON OH <sup>-</sup> NOS PROCESSOS ELETRÔNICOS DOS HALETOS ALCALINOS .....	141



## CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades físicas das impurezas extrínsecas e também dos defeitos produzidos pelo dano de radiação nos materiais sólidos tem contribuído diretamente para o avanço da tecnologia de construção de dosímetros de radiação ( $\gamma$ , x, uv) e de lasers IR do estado sólido.

Em particular os defeitos eletrônicos (centros de cor ou centros F) nos materiais isolantes embora considerados defeitos pontuais são capazes de alterar drasticamente as propriedades ópticas, magnéticas e elétricas da rede hospedeira.

Os haletos alcalinos podem e tem sido utilizados como materiais modelo (devido sua estrutura cristalina simples) para o estudo do dano de radiação em materiais sólidos com estruturas mais complexas<sup>1,2</sup>.

Eles são bons materiais para esses estudos pois além de possuírem estrutura cristalina relativamente simples, pode-se facilmente detectar por absorção óptica os defeitos produzidos que apresentam transições eletrônicas ou vibracionais na banda proibida (transparente) do cristal, situando-se entre a absorção dos fonons TO da rede e a primeira absorção de excitons.

A presença de impurezas moleculares nesses materiais enriquece ainda mais as propriedades físicas do cristal hospedeiro. A impureza molecular  $\text{OH}^-$  foi escolhida porque pode ser introduzida substitucionalmente na sub rede aniônica dos haletos alcalinos e se fotodissocia sob radiação UV ressonante com sua transição eletrônica, produzindo diretamente átomos de hidrogênio e de oxigênio em diferentes posições na rede. O dano de radiação nesse caso envolve mecanismos simples e radiação de baixa energia. Também a impureza  $\text{OH}^-$  substitucional é encontrada em todos os haletos alcalinos crescidos naturalmente ou sinteticamente no ar. A sua presença mesmo em quantidades pequenas ( $\sim 10^{-5}$  partes/mol) produz pronunciados efeitos em muitas propriedades físicas do cristal, tais como: ópticas<sup>3,4</sup>, dielétricas<sup>5</sup>, elásticas<sup>6</sup>, condutividade iônica<sup>7</sup> e térmica<sup>8</sup>, fotoquímica<sup>9,10</sup> e dano por radiação<sup>11</sup>. Além disso ela exhibe momentos de dipolo elétricos<sup>12</sup> e elásticos<sup>13</sup>, alinhamento paraelétrico<sup>14</sup> e paraelástico<sup>15</sup> sob aplicações de campos elétrico e mecânico respectivamente. Tais fenômenos tem estimulado estudos do defeito  $\text{OH}^-$  principalmente no seu estado eletrônico fundamental. Suas propriedades e comportamento no estado excitado são pouco conhecidas.

Como o ion  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos se fotodissocia sob irradiação UV em baixas temperaturas ( $T < 200 \text{ K}$ ) ele constitui uma

fonte direta de átomos de hidrogênio (e ou íons) e de oxigênio e mesmo combinações desses átomos que podem ocupar posições intersticiais ou substitucionais na rede aniônica. As impurezas de hidrogênio nos haletos alcalinos desempenham um papel importante nos estudos dos defeitos em geral, pois fornecem grande quantidade de informação sobre os mecanismos básicos envolvidos na formação e destruição de defeitos sob irradiação. As impurezas de hidrogênio além de serem as mais simples imperfeições extrínsecas que se pode encontrar nos materiais, são também excelentes testes para modelos quânticos de defeitos em sólidos. Além da sua fácil identificação por absorção óptica eletrônica na região do ultravioleta<sup>16</sup>, pode-se observar também as impurezas de hidrogênio medindo-se as transições vibracionais dos modos localizados no "Gap"<sup>17, 18</sup>. Essas transições vibracionais que são geralmente ativas no infravermelho, localizam-se energeticamente acima do ramo TO dos fonons da rede em virtude da pequena massa do átomo de hidrogênio. Em certos casos o caráter paramagnético do defeito de hidrogênio pode ser estudado por técnicas magnéticas<sup>19</sup>.

Apesar do problema da compreensão dos mecanismos de fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  nos vários haletos alcalinos apresentar justificativas importantes e interessantes do ponto de vista da física básica, resolveu-se também estudar os efeitos ópticos e elétricos produzidos na interação destas moléculas  $\text{OH}^-$  com os centros F (centros de cor) gerados no processo de coloração aditiva da amostra.

A riqueza da física moderna dos centros de cor e suas aplicações está em boa parte baseada no fato que o simples defeito eletrônico (centro F) nos haletos alcalinos pode ser utilizado como um elemento de bloco na construção de uma grande variedade de centros de agregados de F. A produção controlada desses agregados é atingida através da ionização óptica dos centros F (presentes inicialmente numa distribuição estatística) em temperaturas acima de 230 K que conduz à uma difusão ativada termicamente da vacância aniônica<sup>20</sup>. Qualquer tipo de defeito, nesse caso, pode atuar como centro capturador da vacância migrante de tal forma que após a recaptura do elétron ionizado (inicialmente), é formado o centro de agregado de F. Quatro tipos de centros primários de agregados de F são conhecidos: a associação de um centro F com outro centro F dando o centro  $F_2$ , orientado na direção  $\langle 110 \rangle$ , a associação de um centro F com uma impureza catiônica ( $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  em KCl) produzindo o centro  $F_A$  orientado na direção  $\langle 100 \rangle$ , a associação do centro F à uma impureza catiônica divalente e uma vacância catiônica produzindo o centro  $F_2$  e a associação do centro F à um defeito aniônico produzindo o centro  $F_H$  orientado na direção  $\langle 110 \rangle$ .

Como ilustração da estrutura desses defeitos veja a figura 1.

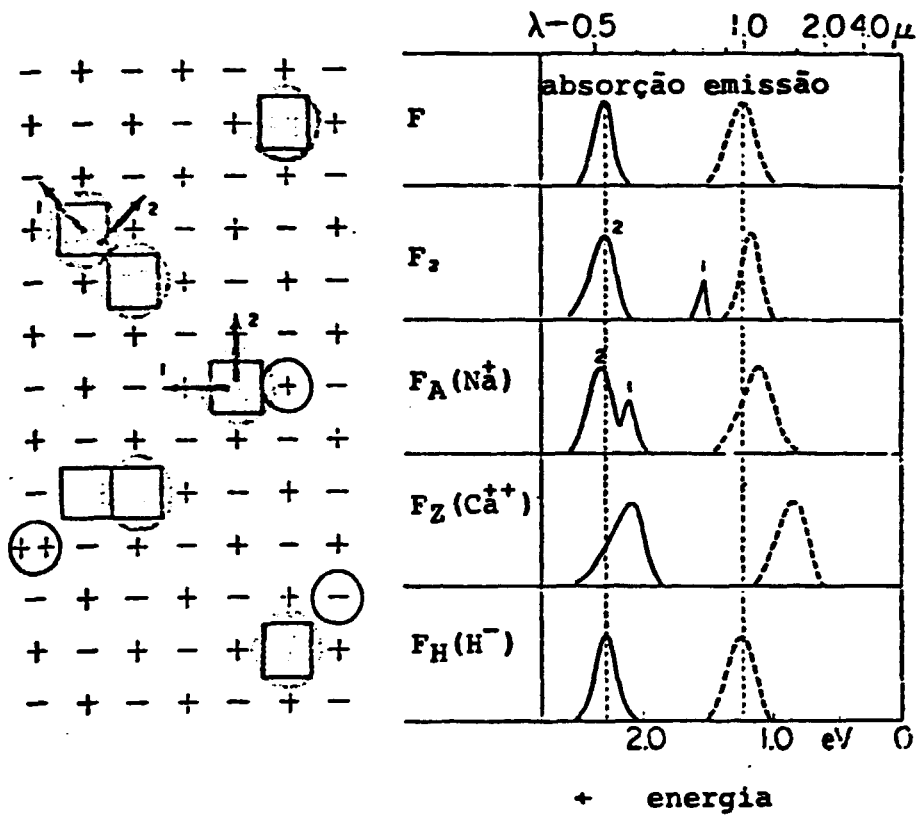


FIGURA 1. Ilustração da estrutura iônica dos centros  $F$ ,  $F_A$ ,  $F_2$ ,  $F_Z$  e  $F_H$  produzidos nos haletos alcalinos pela associação do centro  $F$  à impurezas presentes na rede. As bandas de absorção e de emissão são para a matriz de KCl à 77 K.

Para os três primeiros tipos de centros de agregados de F ocorre uma redução na simetria do defeito (produzido na associação) e pronunciadas mudanças na emissão e absorção comparadas as do centro F isolado. Em muitos casos, esses agregados primários originam agregados secundários com estruturas mais complexas envolvendo maior número de centros F ou outros defeitos.

A grande variedade de efeitos do comportamento óptico e fotoquímico é ainda mais incrementada pelo fato que a maioria dos centros de agregados de F existem na rede cristalina como centros com excesso ou deficiência de elétrons isto é, como  $F_2$ ,  $F_2^-$ ,  $F_2^+$ .

Apenas um único tipo de defeito  $F_H$  tem sido produzido e investigado. Os haletos alcalinos com a estrutura do NaCl, o centro  $F_H(H^-)$  que resulta da associação de um centro F com um defeito  $H_S^-$  situado em uma das posições  $\langle 110 \rangle$  da segunda vizinhança do centro  $F^{21, 22}$ . A perturbação causada no centro F pela troca de um dos 12 haletos da segunda vizinhança por um íon  $H^-$ , é extremamente fraca de tal forma que a emissão e absorção são muito pouco afetadas. De fato, a existência da configuração  $F_H(H^-)$  pôde ser verificada apenas pela observação do modo local de alta energia do  $H^-$  através da medida do espectro Raman ressonante do centro F ligeiramente perturbado.

Esse espectro apresenta um "splitting" da linha correspondente ao modo local do  $H^-$  em três componentes devido à redução da simetria do sistema.

Dentro de um programa tanto de interesse científico como de aplicação, nós levantamos a seguinte questão: pode o centro F ser associado ao defeito molecular diatômico ( $XY^-$ ) originando portanto o centro  $F_H(XY^-)$ ?

Como os defeitos moleculares possuem graus de liberdade rotacional e podem ser alinhados por aplicação de campo elétrico externo e por "stress" e possuem modos internos de estiramento (da ligação molecular) de alta frequência, espera-se obter importantes interações desses defeitos moleculares com o centro F nas proximidades (segunda vizinhança).

O estudo da interação de centros F com íons moleculares  $CN^-$  em KCl mostrou recentemente um efeito importante<sup>23</sup> de transferência de energia de excitação eletrônica em vibracional que estimulou o estudo da interação  $F - OH^-$  aqui proposto.

A associação de um centro F ao íon  $CN^-$  produz, similarmente ao caso do  $F_H(H^-)$ , um pequeno deslocamento das bandas de absorção e de emissão do centro F para o vermelho.

Apesar desse efeito pouco pronunciado, foi observado que o bombeamento óptico do centro F em KCl produz a excitação indireta

do modo interno de estiramento do íon  $\text{CN}^-$  que conseqüentemente emite emissão vibracional em 4,8 microns<sup>23</sup>.

Como a eficiência para a conversão da emissão eletrônica do centro F em emissão vibracional do íon  $\text{CN}^-$  é apenas - 4%, ocorre apenas uma pequena redução da intensidade da emissão IR do centro F capturado pelo íon  $\text{CN}^-$ . Estudos desse tipo motivaram Sievers e outros<sup>24</sup> a investigarem a possibilidade de se obter emissão vibracional do  $\text{CN}^-$  excitado diretamente com laser pulsado sintonizado na absorção do seu segundo harmônico (2,4  $\mu$ ). O resultado dessa investigação mostrou principalmente a viabilidade real de se construir um laser de emissão vibracional do  $\text{CN}^-$  nos haletos alcalinos.

### I.1. OBJETIVOS

No presente trabalho pretende-se estudar numa primeira etapa (Parte I), como a fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  ocorre nas diversas matrizes sólidas dos haletos alcalinos (KCl, KBr, RbCl, RbBr, KI e RbI) e qual é a influência dos diversos produtos dessa fotodissociação na produção e estabilização dos centros de agregados de F tais como os centros  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2^+$ , produzidos indiretamente no processo do dano de radiação na sub-rede aniônica.

Numa segunda etapa (Parte II) pretende-se medir as alterações das propriedades ópticas (absorção, emissão e fotocondutividade) do centro F perturbado pelo íon  $\text{OH}^-$  e verificar que tipo de interação ocorre entre eles.

Espera-se produzir modelos claros para essa interação considerando que tanto o centro F como o defeito  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos foram bastante estudados (cada um isoladamente) tanto por medidas ópticas, magnéticas e elétricas. Em particular os estados orientacionais  $\langle 100 \rangle$ , as propriedades paraelétricas<sup>14</sup> e paraelásticas bem como as medidas de excitação do "stretching"<sup>25</sup> e da libração<sup>26</sup> do defeito  $\text{OH}^-$  nessas redes cristalinas foram bastante investigados e são bem compreendidos.

Como será mostrado no capítulo VI desse trabalho, a presença do defeito  $\text{OH}^-$  altera drasticamente todas as propriedades ópticas de desexcitação radiativa e não radiativa do estado excitado relaxado do centro F.

Com esses dois tipos de estudos (I e II) estaremos produzindo condições para aumentar a visão de como o íon  $\text{OH}^-$  substitucional nos haletos alcalinos, tanto no estado excitado como no estado eletrônico fundamental, contribue A) para a estabilização dos defeitos eletrônicos B) como é capaz de alterar as propriedades ópticas dos defeitos eletrônicos excitados e localizados na sua vizinhança.

## I.2. COMENTÁRIOS RELATIVOS AO DESENVOLVIMENTO DESTES TRABALHOS

A parte I desta tese foi desenvolvida no IPEN e é uma extensão do trabalho iniciado em 1978 sobre a formação e destruição de centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  nos haletos alcalinos provenientes da quebra do íon  $\text{OH}^-$  por irradiação UV. Na primeira parte (I) deste trabalho procurou-se mostrar que o mecanismo conhecido da fotodecomposição do íon  $\text{OH}^-$  (presentemente aceito) não é único. Um novo mecanismo foi encontrado e será discutido no capítulo

A segunda parte deste trabalho (II) foi desenvolvida na Universidade de Utah (de 1982 à 1984) durante um estágio de aperfeiçoamento com o professor Fritz Luty. Esse trabalho (II) introduz o estudo das interações de centros de cor com impurezas moleculares com grande momento de dipolo elétrico.

## CAPÍTULO II. DANO DE RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA NOS HALETOS ALCALINOS

Quando um cristal iônico é exposto à radiação, numerosas mudanças podem ocorrer tanto nos íons da rede como nas impurezas que estiverem presentes. Os produtos finais dessas mudanças são classificados em termos de três categorias de defeitos<sup>27</sup>:

**Defeitos eletrônicos:** que envolvem mudanças nos estados eletrônicos de valência.

**Defeitos iônicos:** que resultam dos deslocamentos de íons da rede.

**Imperfeições macroscópicas:** tais como deslocações e vazios ("voids").

Os mecanismos pelos quais esses defeitos podem ser produzidos resumem-se nas seguintes classes: processos eletrônicos, colisões elásticas e radiólise.

A classe dos processos eletrônicos inclui todos os processos onde um estado eletrônico é alterado ou uma carga é deslocada pela absorção da energia radiante, porém, sem envolver a formação de defeitos atômicos ou iônicos. Na classe das colisões elásticas os átomos ou íons são deslocados devido a transferência de momento e energia pelas partículas incidentes. Pelo processo de radiólise são produzidos os defeitos atômicos ou iônicos como um resultado final de uma série de reações iniciadas com uma excitação eletrônica. Essas reações preliminares envolvem três etapas:

1. A excitação eletrônica provoca momentaneamente a criação de um defeito eletrônico carregado na rede.
2. Há uma conversão dessa energia de excitação em energia cinética para o íon da rede.
3. O íon move-se e se estabiliza num ponto da rede.

### II.1. PRODUTOS PRIMÁRIOS DO EFEITO DA RADIAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA NOS CRISTAIS IÔNICOS

Por radiólise a radiação ultravioleta ionizante é capaz de provocar ( $T < 10$  K) a formação dos defeitos Frenkel que são os produtos primários da radiação na sub-rede aniônica dos haletos alcalinos. Dois tipos de defeitos aniônicos são formados: Pares Frenkel carregados (constituído por uma vacância aniônica,  $\square$ , e um anion intersticial (com índice 1) cuja reação de formação é a seguinte:



Geralmente são considerados os pares neutros Frenkel como os produtos primários do efeito da radiação.

A seguir será descrito o processo de formação de centros F e H a título de ilustração de um processo elementar típico de dano de radiação num cristal iônico.

#### Formação de Centros H e F (T < 10 K) <sup>27, 28, 29</sup>

Raios X ou UV ionizam um íon de halogênio da sub-rede aniônica produzindo primeiramente elétrons e buracos livres. O buraco livre é imediatamente localizado na rede provocando uma relaxação dos íons ao seu redor tornando-se um buraco auto-aprisionado na configuração de um íon molecular  $X_2^-$  (X representa o átomo de halogênio), também conhecido como centro  $V_K^{(*)}$ . O elétron livre inicialmente produzido perde energia cinética por excitações de fonons ópticos etc, sendo finalmente aprisionado pelo centro  $V_K$  ou  $X_2^-$ .

O elétron aprisionado, ocupa inicialmente os níveis mais energéticos e decai rapidamente para o nível excitado de energia mais baixa do centro  $V_K$ , o estado  $2p_z$ .

No centro  $V_K$  os dois íons de halogênio estão mais próximos um do outro do que na posição normal da rede, formando uma espécie de duas semivacâncias (cada uma com carga efetiva  $+|e|$ , sendo atrativa para elétrons) na direção  $\langle 110 \rangle$ , com o íon molecular entre elas.

O estado  $2p_z$  é o estado excitado menos energético porque está localizado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  utilizando a região de potencial atrativo das duas semivacâncias.

Conforme podemos observar na figura 2, a transição do elétron  $2p_z$  para o estado  $1s$  pode ocorrer por dois caminhos: transição radiativa e não-radiativa.

Transição não radiativa: o elétron  $2p_z$  enquanto relaxa desloca o íon molecular para uma das semivacâncias ficando portanto inteiramente localizado na semivacância oposta. Em virtude da maior afinidade eletrônica dessa vacância em relação as semivacâncias ocupadas pelo elétron  $2p_z$ , essa relaxação  $2p_z \rightarrow 1s$  pode fornecer energia suficiente para que a molécula  $X_2^-$  se mova na direção  $\langle 110 \rangle$  numa sequência de colisões e reposições estabilizando-se numa posição afastada da semivacância ocupada pelo elétron no estado  $1s$  (centro F), na forma de um "crowdion" (centro H).

Pode ocorrer também que a molécula não receba energia cinética suficiente para mover-se, resultando numa relaxação do sistema (F(1s) + H) para uma situação onde o elétron ocupa o estado  $1s$  do centro  $V_K$ , conforme é indicado na figura 2.

\*  $V_K$ : Centro de buraco auto-aprisionado estável em temperaturas baixas (no KCl é estável até  $\approx 200$  K).



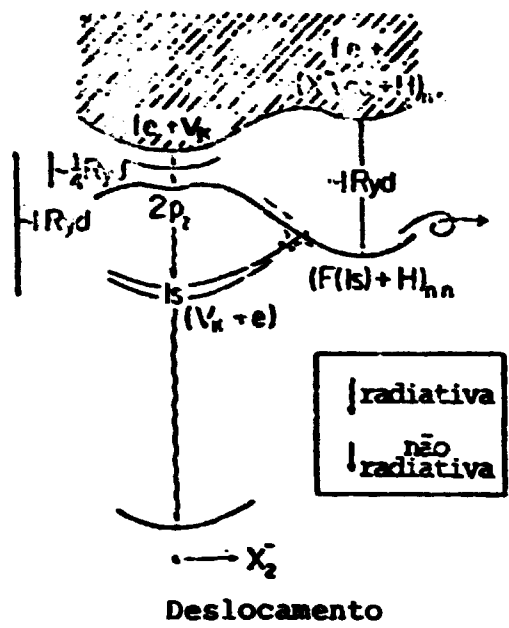
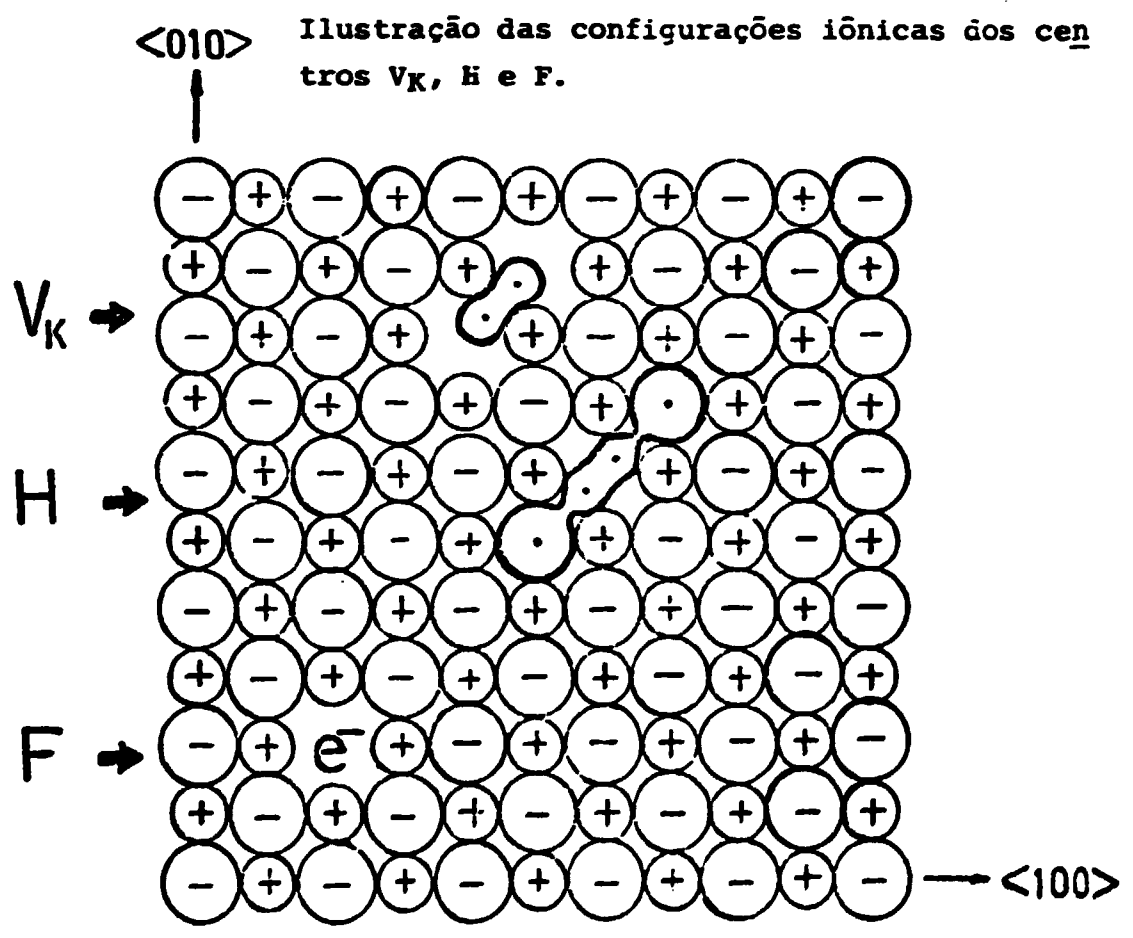


FIGURA 2. Mecanismo de forma\u00e7\u00e3o de centros F e H nos haletos alcalinos (proposto por Toyozawa)<sup>23</sup>.



Transição Radiativa: O elétron no estado  $2p_z$  do centro  $V_K$ , emite um foton de energia aproximadamente 2eV indo para o estado  $1s$  do mesmo. Finalmente o sistema composto pelo elétron  $1s$  mais o centro  $V_K$ , decai por emissão luminescente e a rede recombõe-se. É importante notar que existem dois canais competindo; um conduzindo à formação de centros de cor (centros F e H) e outro conduzindo à luminescência intrínseca e portanto não produzindo defeitos na rede (figura 2).

## II.2. PROPRIEDADES PRINCIPAIS DO CENTRO $OH^-$

As impurezas  $OH^-$  quando incorporadas substitucionalmente nos haletos alcalinos dão quatro tipos de absorção óptica: eletrônica, vibracional, rotacional e libracional<sup>16, 17, 18</sup>.

A absorção eletrônica origina a formação de uma banda de absorção localizada na região espectral do ultravioleta, próxima à absorção fundamental eletrônica do cristal, larga e sem estrutura, apresentando um pequeno estreitamento à baixas temperaturas. A intensidade de oscilador varia entre 0,1 e 0,2 (para sete haletos alcalinos diferentes). Esses pequenos valores para a intensidade de oscilador da banda UV permitem a conclusão de que devem existir mais transições envolvendo energias maiores mas que são encobertas pelas bandas de exciton do cristal<sup>19</sup>.

A posição do máximo da banda segue a relação empírica de Molwo-Ivey que relaciona a distancia  $d$  entre os vizinhos mais próximos e a frequência do máximo da banda<sup>20</sup>:  $\nu_{max} = 691 d^{0,85}$  (cm<sup>-1</sup>).

Uma relação linear desse tipo reforça o argumento de Kostlin<sup>21</sup> que assume ser a banda de absorção ultravioleta do  $OH^-$  devida à uma transição eletrônica análoga a que ocorre na primeira absorção de excitons nos haletos alcalinos<sup>22</sup>.

Para o espectro de absorção de excitons, Hilsch e Pohl consideraram que o efeito primário da absorção de um foton é o da transferência de um elétron de um átomo de halogênio para um átomo de alcalino vizinho mais próximo ou mecanismo de absorção por troca de carga. A energia requerida nesse processo é dada por<sup>23</sup>  $h\nu = E_A - E_I + \frac{\alpha_M e^2}{d}$  (2) onde  $E_A$  é a afinidade eletrônica do halogênio,  $E_I$  é a energia de ionização do átomo alcalino,  $\alpha_M$  é a constante de Madelung e  $d$  é a distância entre vizinhos mais próximos.

Essa relação tem sido usada para predizer as posições das bandas de absorção óptica provocadas por impurezas de íons de halogênios<sup>24</sup>.

Considerando a equivalência entre o número de elétrons da camada mais externa do íon  $OH^-$  e do íon de halogênio é assumido um

processo análogo para a absorção UV do  $\text{OH}^-$ .

Kapchan<sup>32</sup> calculou as posições dos máximos das bandas de absorção UV do  $\text{OH}^-$  para onze haletos alcalinos, com base nesse modelo de transferência de carga, utilizando a equação (2) e comparou com os valores calculados pela relação de Molwo-Ivey (1) tendo obtido uma concordância dentro de 93%. Com base no modelo de transferência de carga pode-se explicar qualitativamente que a banda de absorção UV do  $\text{OH}^-$  se refere à transição eletrônica do estado fundamental do  $\text{OH}^-$  para o estado excitônico da rede. A subestrutura observada no espectro de emissão dos centros  $\text{OH}^-$ <sup>35, 36</sup> refere-se à transições entre os diversos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado para o fundamental.

Cálculos teóricos da transição UV do íon  $\text{OH}^-$  efetuados por Chae e Dick<sup>37</sup> utilizando a função de onda do estado eletrônico fundamental para o íon  $\text{OH}^-$  livre e o modelo de transferência de carga, mostraram razoável concordância entre os valores das energias da transição, calculados e os medidos, não explicando o fator de anisotropia  $g = 0,3$  obtido experimentalmente.

A absorção vibracional<sup>38</sup> do íon molecular  $\text{OH}^-$  consiste numa banda do infravermelho próximo (cêrca de  $2,7 \mu$ ) provocada pela excitação óptica do modo vibracional de estiramento da molécula  $\text{OH}^-$ . A absorção no infravermelho distante<sup>38</sup> ( $\sim 0,035$  eV) é interpretada como proveniente da excitação da vibração angular do eixo molecular ao redor de suas orientações de equilíbrio na rede cristalina.

O defeito  $\text{OH}^-$  apresenta um momento de dipolo elétrico permanente podendo portanto ser orientado num campo elétrico apresentando o fenômeno de dicroísmo elétrico<sup>39</sup>. Isto significa que um campo elétrico induz diferenças no coeficiente de absorção de luz polarizada em diferentes direções e está diretamente relacionado ao comportamento paraelétrico dos dipolos. Qualquer centro substitucional possuindo dipolo elétrico pode ser assumido estar confinado pelo potencial cristalino em  $n$  direções de equilíbrio correspondendo classicamente a um estado fundamental orientacional  $n$ -vêzes degenerado. Essa degenerescência é removida pela aplicação de um campo elétrico e numa temperatura de equilíbrio a população desses níveis será dada pela distribuição de Boltzmann. Excitações ópticas de um centro de dipolo produzem diferentes absorções quando os dipolos são excitados paralelamente ou perpendicularmente ao seu eixo (polarização  $\sigma$  ou  $\pi$  respectivamente).

O alinhamento dos dipolos pelo campo elétrico aplicado deve produzir mudanças no coeficiente de absorção óptica. Essas mudanças foram medidas quantitativamente para a absorção eletrônica UV do  $\text{OH}^-$  e interpretadas como segue<sup>32</sup>:

1. O centro  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos possui dipolo elétrico ( $p - l$  e  $\lambda$ ) e está confinado pelo potencial cristalino nas seis direções  $\langle 100 \rangle$ . Exceção é encontrada no caso do KI onde o dipolo  $\text{OH}^-$  encontra-se orientado entre as seis direções  $\langle 110 \rangle$ .
2. A mesma transição eletrônica espectral realiza-se paralelamente ou perpendicularmente ao eixo molecular com intensidade de oscilador ( $f$ ) diferente:  $f_{\parallel} / f_{\perp} = 0,3$ .

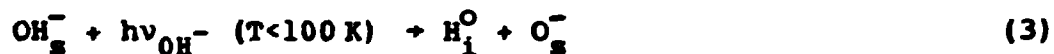
A excitação óptica da transição responsável pela banda de absorção UV conduz a um retorno radioativo (luminescência) ou não radioativo<sup>35, 36</sup> ou provoca a fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$ <sup>3, 10</sup>.

### II.2.1. Fluorescência do $\text{OH}^-$

Köstlin<sup>35</sup> concluiu que a fluorescência observada no  $\text{KBr}:\text{OH}^-$  está relacionada com transições radiativas da molécula excitada. Como aos máximos mais intensos correspondem as energias maiores, esse fato sugere que as transições de emissão à partir do estado excitado findam nos níveis vibracionais com  $N = 0, 1, 2, \dots$  do estado fundamental da molécula. O desvio de Stokes observado é muito mais proveniente da relaxação da rede (após a excitação e emissão pela molécula) do que da relaxação molecular. É observado também um forte acoplamento dos estados eletrônicos da molécula com as vibrações da rede em virtude da largura da banda de emissão e do seu alargamento com a temperatura.

### II.2.2. Fotodissociação do $\text{OH}^-$

Kerkhoff<sup>9</sup> estudou a fotodissociação do  $\text{OH}^-$  e forneceu a primeira equação para o processo de dissociação:



onde o índice  $g$  significa posição substitucional e  $i$  significa posição intersticial na rede. Uma fotodissociação correspondente é também observada nos haletos alcalinos dopados com íons  $\text{SH}^-$ <sup>19</sup>,  $\text{SeH}^-$ <sup>19</sup> e  $\text{TeH}^-$ <sup>40</sup>.

A equação (3) é sustentada fortemente por medidas de ESR e ENDOR<sup>16</sup> indicando sem dúvida a presença dos átomos de hidrogênio em posições intersticiais (centros  $\text{U}_i$ ). O íon negativo de oxigênio ( $\text{O}^-$ ) produzido nessa reação fotoquímica, possivelmente ocupa uma posição substitucional e introduz uma banda de absorção eletrônica muito próxima à absorção de excitons do cristal o que dificulta a sua detecção. Neste trabalho será mostrado e identificado as bandas UV do  $\text{O}_g^-$  em vários haletos alcalinos até agora não observadas. Os centros

$U_2$  ( $H_1^0$ ) e o  $O_S^-$  são os produtos primários da fotodissociação do  $OH^-$  dependendo da técnica utilizada no processo de irradiação. Para obter-se os centros  $U_2$  e  $O_S^-$  como os produtos finais do processo de dissociação do  $OH^-$  deve-se irradiar a amostra durante um intervalo de tempo relativamente curto, com luz monocromática na região próxima do máximo da absorção eletrônica do  $OH^-$ . Exposições longas e o uso de luz não monocromática produzem reações secundárias conduzindo à formação de centros como  $U$ ,  $V_1$ ,  $\alpha$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $V$ ,  $V^{3,10}$ . Os centros  $U_2$  produzidos na fotodissociação do  $OH^-$  tornam-se instáveis termicamente a temperaturas acima de 110 K em  $KCl^9$ .

### II.2.3. Termoluminescência do $OH^-$

Köstlin<sup>35</sup> utilizando uma amostra de  $KBr:OH^-$  encontrou um pico termoluminescente próximo de 145 K durante a destruição térmica dos centros  $U_2$ . Uma análise mais detalhada da curva do decaimento da absorção óptica dos centros  $U_2$  e da termoluminescência, ambas registradas simultaneamente sob condição de aquecimento linear, revelaram que a intensidade da luminescência é rigorosamente proporcional à razão de decaimento dos centros  $U_2$ . Observou-se também que a distribuição espectral dessa luminescência é idêntica ao espectro da fluorescência do  $OH^-$  quando medida na temperatura do "annealing". Nesse caso conclui-se que uma fração dos átomos de hidrogênio intersticiais (centro  $U_2$ ) libertados de suas armadilhas recombina-se com os íons  $O^-$  formando moléculas  $OH^-$  no estado eletrônico excitado e que, a seguir, se desexcitam por emissão luminescente. A eficiência observada nesse processo é de ~ 0,2 quanta luminescente por centro  $U_2$  destruído (supondo que todo  $(OH^-)^*$  produzido se desexcite por emissão luminescente).

### II.3. O CENTRO $U_2$ ( $H_1^0$ ) E SUAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES

O centro  $U_2$  também conhecido como  $H_1^0$  é basicamente constituído por um átomo neutro de hidrogênio ocupando uma posição intersticial na rede. Em  $KCl$  torna-se instável termicamente por volta de 110 K migrando pelo cristal dando origem a novas imperfeições na rede<sup>41</sup>. Ele pode ser produzido a partir da fotodissociação, em baixas temperaturas, de moléculas substitucionais  $XH^-$  nos haletos alcalinos, onde  $X$  representa os elementos do grupo VI da tabela periódica. Vários estudos de absorção óptica<sup>42</sup> e do espectro de ressonância<sup>43</sup> do centro  $U_2$  na presença dos vários anti-centros ( $O^-$ ,  $S^-$ ,  $Se^-$ ,  $Te^-$ ) não mostraram diferenças entre eles. Até o presente nada se sabe sobre uma possível interação entre o defeito  $U_2$  e o seu anti-centro  $O^-$ .

Quando aprisionado na posição intersticial o átomo de hidrogênio possui uma banda de absorção óptica eletrônica na região do ultravioleta. A transição eletrônica responsável por essa banda foi primeiramente descrita por Kerkhoff como a excitação de um buraco positivo que no estado eletrônico fundamental do centro  $U_2$  está principalmente ligado ao hidrogênio e no estado excitado está ligado mais fortemente aos quatro íons de halogênios vizinhos mais próximos<sup>40</sup>. Kurz<sup>40</sup> sugeriu que o primeiro processo a ocorrer após a excitação do  $U_2$  é a relaxação não cúbica da rede (distorção Jahn-Teller) onde o íon de hidrogênio desloca-se ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  e os íons de halogênio na direção  $\langle 110 \rangle$ . Inicialmente o buraco é excitado opticamente, espalhando-se entre os íons de halogênio; logo em seguida ocorre uma relaxação não cúbica da rede provocando uma mudança no potencial e polarização da distribuição de carga tornando o buraco mais localizado. Nessa situação pode ocorrer ou uma aniquilação entre o elétron e o buraco (mais localizado) restaurando a rede ou um escape à essa aniquilação conduzindo à formação de novas imperfeições.

O átomo de hidrogênio proveniente da quebra da molécula  $OH^-$  nos haletos alcalinos pode produzir várias configurações interessantes através da destruição térmica dos centros  $U_2$ . Como exemplo cita-se os centros  $U_{2x}$ <sup>44</sup>,  $U_3$  e  $U_{3A}$ <sup>45, 46</sup> e  $H_2O^-$ <sup>47</sup>.

O centro  $U_{2x}$  foi mostrado ser uma configuração intermediária<sup>47</sup> na formação do centro  $H_2O^-$  e que é essencialmente constituído por um átomo de hidrogênio neutro aprisionado numa posição intersticial de segunda vizinhança do íon  $OH^-$ . Essa configuração é termicamente mais estável do que o centro  $U_2$ <sup>48</sup>. O centro  $H_2O^-$  também conhecido como um centro F molhado, é produzido pela reação entre um átomo de hidrogênio termicamente instável e um centro  $OH^-$ <sup>49, 50</sup>. Spaeth<sup>51</sup> observou que nos cloretos alcalinos dopados com  $I^-$  (ou  $Br^-$ ) e  $OH^-$ , centros  $U_2$  produzidos pela fotodecomposição do  $OH^-$  à 77 K são aprisionados (à 90 K) pelas impurezas  $I^-$  (ou  $Br^-$ ) produzindo uma nova configuração onde um dos cloros vizinhos mais próximo do átomo de hidrogênio é substituído pelo íon  $I^-$  ou  $Br^-$ . Configuração que ele chamou de  $H_1^0$  ( $I^-$  ou  $Br^-$ ).

Os mecanismos do dano de radiação de baixa energia e os modelos para o centro  $OH^-$  e dos seus produtos de fotodecomposição discutidos aqui neste capítulo são de grande importância para a interpretação e discussão dos resultados (do estudo compreensivo da fotodissociação de  $OH^-$  nos haletos alcalinos) apresentados no Capítulo V.

O centro F é constituído por um elétron ligado numa vacância aniônica no estado do tipo  $1s$ . Esse defeito eletrônico é um defeito pontual universal que pode ser produzido em todos os haletos alcalinos e em outros cristais ou por dano de radiação ou por coloração aditiva ou eletrolítica.

A presença do centro F nesses materiais introduz uma banda de absorção intensa ( $1s \rightarrow 2p$ ) na região entre o ultravioleta até o infravermelho próximo dependendo da rede hospedeira. Em cristais com parâmetros de rede pequenos como o LiF etc, essa absorção principal localiza-se no UV enquanto em KCl está no visível e no RbI no IR. Além dessa absorção principal, o centro F produz várias outras transições mais fracas para estados excitados mais altos<sup>52</sup>. A larga banda K situada no lado de maior energia da banda F é devida as transições não resolvidas do elétron  $1s$  para os estados  $2p, 3p, \dots, np$ , enquanto que a banda L (composta por várias componentes  $L_1, L_2, L_3$ ) corresponde a várias transições eletrônicas do estado  $1s$  para estados localizados na banda de condução. A figura 3 mostra as várias bandas, F, K e L do centro F em KCl e suas respectivas intensidades em uma escala logarítmica. Mostra também a variação da posição da banda para vários haletos alcalinos.

O centro F é um modelo do sistema onde o elétron está fortemente ligado aos fonons perturbados pelos modos locais pertinentes à estrutura do defeito. Isso produz pronunciado deslocamento da posição da banda de emissão para energias menores (desvio de Stoke) com relação à absorção.

A concepção desse modelo para o centro F, pode ser ilustrada num diagrama de coordenadas de configuração (figura 4) que mostra a variação quadrática da energia eletrônica total do sistema em função de  $Q$  (coordenada de configuração) do modo local efetivo de frequência  $\nu$ . Na realidade o centro F acopla com um grande número de modos locais da rede com simetria  $A_{1g}, E_g$  e  $T_{2g}$ , todos contribuindo para o alargamento da banda de absorção<sup>53</sup>.

O ciclo de bombeamento óptico (contendo somente o primeiro estado excitado não relaxado) da absorção principal do centro F é mostrado na figura 5. Ele consiste de 4 etapas: excitação, relaxação, luminescência e relaxação de volta à configuração normal. A absorção fundamental origina-se de transições do estado fundamental eletrônico do tipo  $1s$  para o primeiro estado excitado do tipo  $2p$  constituintes de um poço quadrado de potencial formado pela vacância de anion. A

ri

os  
de

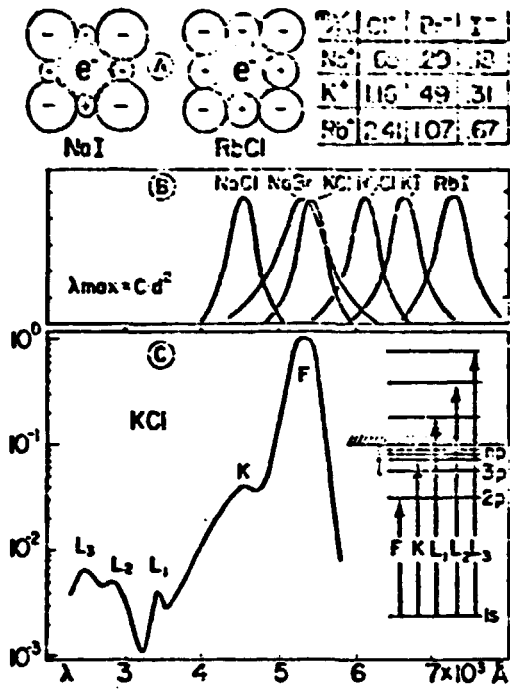


FIGURA 3. Absorção eletrônica do centro F em KCl numa escala logarítmica.

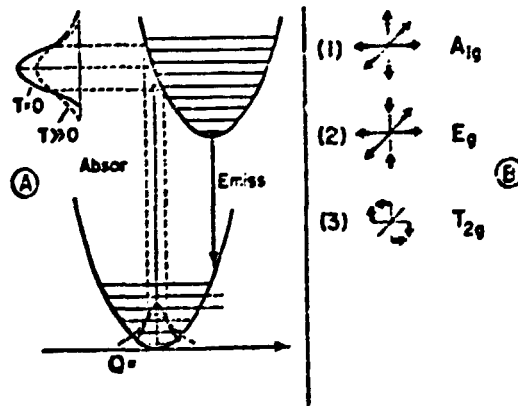


FIGURA 4. Diagrama de coordenada de configuração do centro F para os haletos alcalinos (A). Modos normais (locais) da rede que acoplam com o centro F (B).



intensidade de oscilador  $f$  associada com essa transição é próxima da unidade. A relaxação do estado excitado consiste numa simples expansão da vacância e de um correspondente ajustamento da função de onda  $2p$ . Entretanto, quando o sistema alcança o seu estado excitado relaxado (RES), a função de onda eletrônica associada torna-se espacialmente muito difusa<sup>54</sup>.

A intensidade de oscilador da banda de emissão  $F$  é muito pequena ( $f = 0,01$ )<sup>55</sup> em consequência da pequena superposição da função de onda do estado excitado relaxado (RES) com a do estado fundamental não relaxado. Também, o (RES) é energeticamente muito raso<sup>56</sup> possibilitando uma auto absorção dos fons emitidos. As duas relaxações da vizinhança que ocorrem tanto para o estado excitado como para o estado fundamental do centro  $F$  (logo após as transições eletrônicas) são extremamente rápidas<sup>55</sup>:  $\sigma_R$  e  $\sigma_{R'}$  são menores ou da ordem de  $10^{-12}$  segundos. Geralmente o tempo de vida da emissão ( $-77$  K) é da ordem de  $10^{-6}$  segundos, o que é muito longo comparado com o valor esperado para uma transição eletrônica permitida do tipo  $2p \rightarrow 1s$  ( $\sim 10^{-9}$  segundos). Isso é explicado pelo fato que o RES do centro  $F$  não é puramente constituído pelo estado  $2p$  e mistura-se com o estado  $2s$  produzindo uma transição não totalmente permitida. Isso aumenta o tempo de vida radiativo do RES. No processo de desexcitação do centro  $F$  pode também ocorrer uma liberação termicamente ativada do elétron para a banda de condução entre  $100$  e  $200$  K<sup>57</sup>. Isso porque o mínimo da banda de condução está somente a  $\sim 0,15$  eV (em KCl) do RES. Esse mecanismo é o responsável pela fotocondutividade observada nesse material. O elétron, uma vez liberado na banda de condução, deixa para trás a vacância aniônica que é atrativa para elétrons. Assim este elétron pode ser recapturado novamente por uma outra vacância aniônica ou capturado por um centro  $F$  (no estado fundamental) produzindo o centro  $F'$  (estável até  $\sim 200$  K no seu estado eletrônico fundamental) que é constituído pelo centro  $F$  mais um elétron. A figura 6 mostra as diversas possibilidades de desexcitação eletrônica do centro  $F'$ . Considerando as probabilidades de cada canal possível de desexcitação e ionização é possível escrever a eficiência da emissão  $F$  e da ionização em função da temperatura. Consideremos as seguintes probabilidades:

$\sigma_F^{-1}$  = probabilidade da transição radiativa

$\sigma_I^{-1}$  = probabilidade da ionização

$\sigma^{-1}$  = probabilidade total de desexcitação

$\sigma^{-1} = \sigma_F^{-1} + \sigma_I^{-1}$  e  $\sigma_I^{-1} = \sigma_0^{-1} \cdot e^{-E/KT}$

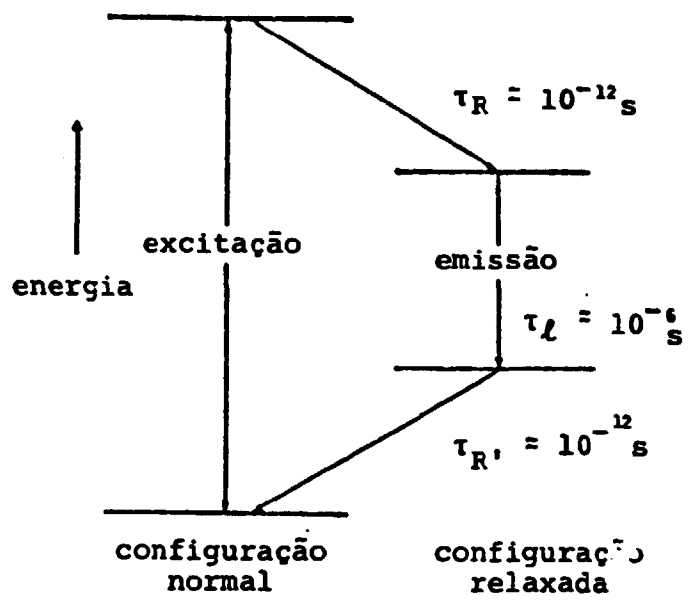


FIGURA 5. Ciclo principal de bombeamento óptico do centro F.

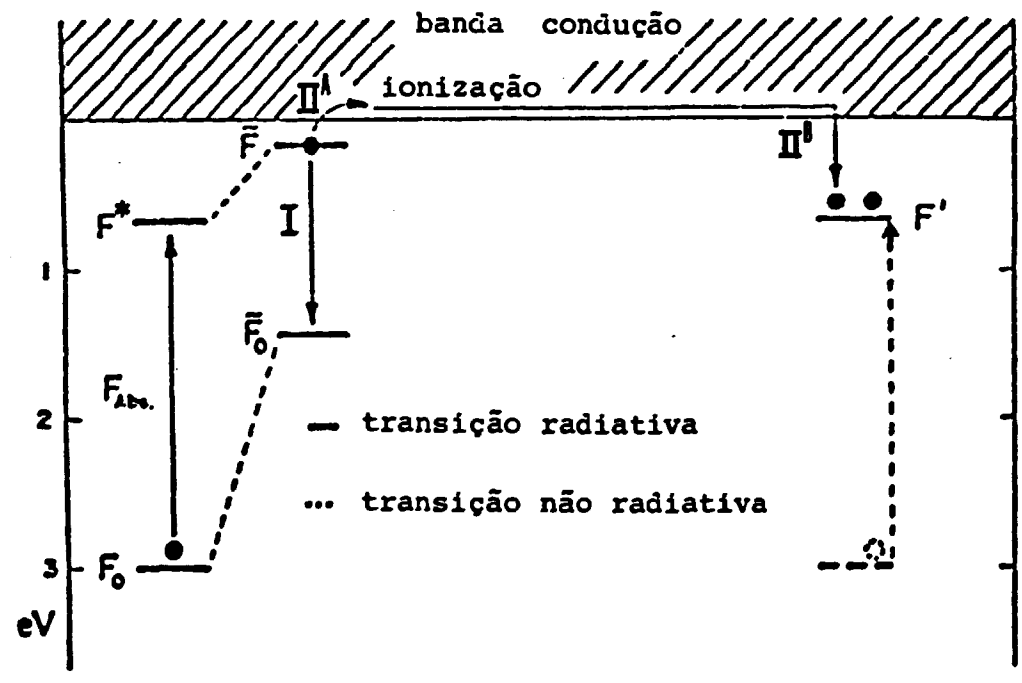


FIGURA 6. Diversas possibilidades de desexcitação do centro F:

- I) Luminescência IR, II<sup>A</sup> ionização termicamente ativada ,
- II<sup>B</sup> captura do e<sup>-</sup> por outro centro F → F'.

Considerando-se agora as eficiências  $\eta_r$  de emissão radiativa e  $\eta_i$  de ionização térmica, obtêm-se:

$$\eta_r = \sigma_r^{-1} / \sigma^{-1} ; \quad \eta_i = \sigma_i^{-1} / \sigma^{-1}$$

logo tem-se:

$$\eta_r = \left[ 1 + \frac{\sigma_r}{\sigma_o} e^{-E/KT} \right]^{-1}$$

$$\eta_i = \left[ 1 + \frac{\sigma_o}{\sigma_r} e^{E/KT} \right]^{-1}$$

Onde em KCl:

$$E = 0,15 \text{ eV}$$

$$\sigma_r = 1,73 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

O modelo dinâmico aqui apresentado<sup>57</sup> para o comportamento do elétron durante o ciclo de bombeamento óptico do centro F será utilizado na análise e discussão dos resultados do estudo da interação do centro F com os íons  $\text{OH}^-$ , apresentados no capítulo VI.

## CAPÍTULO IV. PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1. PROCEDIMENTO, EQUIPAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NA FOTODISSOCIAÇÃO DE $\text{OH}^-$

A necessidade de medidas ópticas em baixas temperaturas advém dos seguintes motivos:

1. O íon  $\text{OH}^-$  fotodissocia-se efetivamente somente em temperaturas abaixo de  $150 \text{ K}^{\text{a}}$ .
2. O centro  $\text{U}_2$  é termicamente estável abaixo de  $100 \text{ K}$  para a maioria dos haletos alcalinos.
3. A fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em altas temperaturas pode produzir diferentes produtos dos produzidos inicialmente na quebra do  $\text{OH}^-$  em baixas temperaturas (produtos primários). Como exemplo cita-se a formação de centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  diretamente na fotodestruição de  $\text{OH}^-$  em  $\text{KCl}$  acima de  $150 \text{ K}$ . Já à  $77 \text{ K}$  verifica-se a produção de centros  $\text{U}_2$  e  $\text{O}^-$  nesse mesmo cristal.

#### IV.1.1. Criostato e Porta Amostra

Todas as medidas ópticas e tratamentos térmicos das amostras foram realizados num criostato óptico modelo 8 DT fabricado pela "Janis Research Company, Stoneham Mass". Ele foi projetado para operar com He e/ou  $\text{N}_2$  líquido, possuindo dois tanques concêntricos sendo que no mais externo introduz-se  $\text{N}_2$  líquido e no mais interno He ou  $\text{N}_2$  líquido dependendo das condições experimentais desejadas. Nesse trabalho operou-se com nitrogênio líquido e sólido dentro dos tanques internos do criostato.

O criostato possui três acessos ópticos (janelas ópticas), dois alinhados, permitindo as geometrias paralela e perpendicular ao eixo óptico de medida (figura 7), possibilitando ainda as trocas das janelas de acordo com o tipo de medida e da transparência requerida; na região do infravermelho (janelas de  $\text{KCl}$  ou infrasil), na região do visível e do ultravioleta (janelas de safira ou suprasil). Em contato com o banho de He ou  $\text{N}_2$  líquido encontra-se uma ponta tubular de aço inox denominada câmara do gás de troca onde introduz-se gás He para efetuar o contato térmico entre o banho criostático e o porta amostra. No interior dessa câmara existem dois tubos concêntricos de cobre soldados em extremidades opostas sem produzir contato mecânico

entre suas paredes mas que estão suficientemente próximas para facilitar a condutividade térmica quando o gás for introduzido.

Na extremidade oposta à do contato com o banho há um elemento resistor ( $4\omega$ ,  $25\Omega$ ) que é alimentado externamente por um VARIAC ou por um controlador de temperatura modelo DTC-500 da "Lake Shore Cryotronics Inc.", quando for necessário aquecer a amostra de maneira controlada.

A temperatura na amostra pode ser variada lenta ou bruscamente de acordo com a tensão aplicada (2 - 10 volts) nos terminais do elemento resistor, combinada com uma mudança na pressão do gás de troca. O porta amostra é constituído por um único bloco de cobre laminado na forma de "L" e preso por quatro parafusos na extremidade da câmara de troca por uma flange de cobre (figura 7) que permite a rotação completa do porta amostra. Para melhorar o contato térmico entre o porta amostra e a extremidade da câmara de troca colocou-se folhas de indium entre as duas superfícies de contato. O porta amostra pode ser preso na extremidade de modo a satisfazer as condições de geometria paralela ou perpendicular.

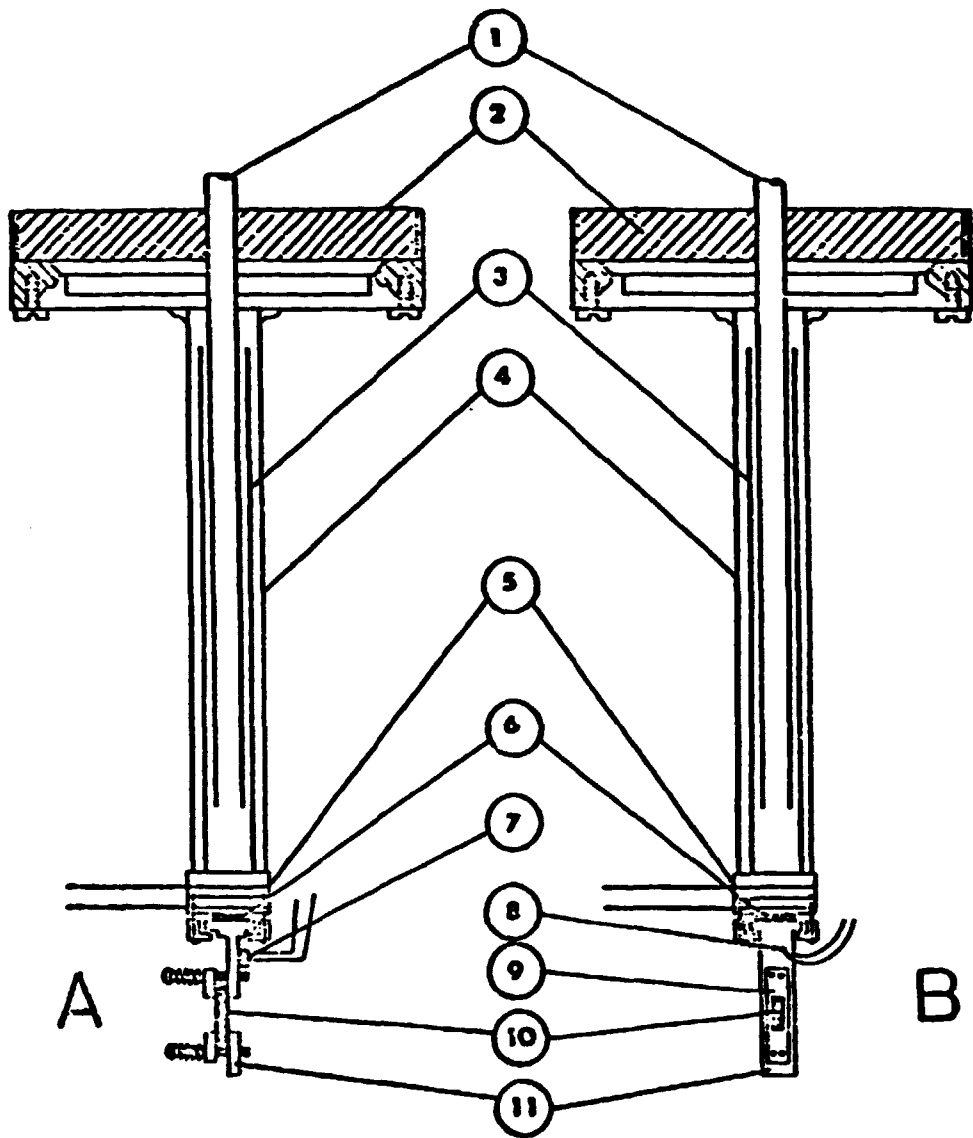
#### IV.1.2. Preparação das Amostras

Os cristais de haletos alcalinos utilizados neste trabalho são todos ultrapuros com várias concentrações da impureza  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{-5}$  parte/mol), provenientes do "Crystal Growth Laboratory, University of Utah". As amostras foram clivadas no plano (100) com espessuras variando entre 0,7 mm e 1,02 mm de acordo com o caminho óptico desejado. A seguir a amostra é presa ao porta amostra por uma moldura comprimida por quatro parafusos com molas (figura 7). Para medidas de transições eletrônicas no visível e ultravioleta, a amostra é colocada de acordo com a geometria paralela mostrada na figura 7. Já em medidas de transições vibracionais (no infravermelho) utiliza-se a geometria perpendicular para aumentar o caminho óptico. Para evitar a transposição dos raios de luz de medida (luz espúria) o cristal é mascarado com uma fita adesiva de alumínio.

#### IV.1.3. Medida e Controle de Temperatura

A medida da temperatura da amostra é efetuada utilizando-se um termopar de cobre-constantan com referência à  $0^\circ\text{C}$ , obtida utilizando-se o "Ice point reference" da "Kaye Instruments" ou gelo picado. A ponta do termopar (junção entre os dois fios do termopar) foi isolada eletricamente por uma cola GE Varnish 7064 e presa no porta amostra por um parafuso.

As extremidades opostas são conectadas com fios de cobre e



câmara do gás de troca e porta amostra

- FIGURA 7. (1) Entrada do gás de troca He.  
 (2) Banho de nitrogênio ou hélio líquido.  
 (3) Tubo concêntrico.  
 (4) Câmara do gás de troca.  
 (5) Elemento aquecedor.  
 (6) Folhas de índium.  
 (7) Termistor.  
 (8) Termopar.  
 (9) Máscara.  
 (10) Amostra.  
 (11) Bloco de cobre.  
 A- Geometria paralela.  
 B- Perpendicular.

colocadas num banho termostático à 0°C ou na referência zero. A corrente elétrica induzida pela diferença de temperatura entre a ponta do termopar e a referência é amplificada e registrada num gravador HP 7100 BM "Strip Chart Recorder". O valor da temperatura é obtido utilizando-se uma tabela tipo T da "Omega Engineering Inc.". O erro na medida da temperatura é estimado em  $\pm 1$  K. O controle de temperatura acima de 77 K foi efetuado manualmente variando-se a tensão aplicada no resistor (que está em contato com o porta amostra) e a pressão do gás na câmara de troca. Nesse caso, uma situação de equilíbrio é alcançada após uns 20 (vinte) minutos.

A temperatura da amostra pode ser mantida com uma oscilação de - 8% em torno da temperatura desejada, com apenas pequenas alterações na tensão e pressão do gás de troca. Temperaturas abaixo de 77 K foram atingidas solidificando o nitrogênio líquido contido no tanque interno do criostato. Para tal, introduz-se inicialmente uma pequena quantidade de nitrogênio líquido dentro do tanque interno e abaixa-se a pressão de vapor do banho bombeando sobre o nitrogênio líquido com bomba mecânica modelo ED-660 Edwards de grande vazão. À medida que a pressão sobre o N<sub>2</sub> líquido diminui, a temperatura da amostra também diminui e lentamente atinge o valor mínimo de equilíbrio quando o nitrogênio líquido contido no tanque interno do criostato se transforma em N<sub>2</sub> sólido. O valor de equilíbrio (- 50 K) é atingido após - 30 minutos do início da operação. A amostra pode permanecer aproximadamente umas 20 (vinte) horas nessa temperatura durante um regime de bombeamento constante.

#### IV.1.4. Medidas de Absorção Óptica

O sistema com criostato utilizado oferece grande versatilidade nas medidas de absorção óptica pois ele pode ser transportado facilmente de um espectrofotômetro para outro. Também pode-se facilmente igualar as alturas dos feixes ópticos do criostato com os dos espectrofotômetros. Para medidas de absorção óptica no intervalo entre 4000 cm<sup>-1</sup> até 350 cm<sup>-1</sup> utilizou-se um espectrofotômetro do infravermelho da Perkin-Elmer, modelo PE-180 com duplo feixe. Para medidas de absorção óptica no intervalo entre 2500 nm até 185 nm utilizou-se o espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 17D com feixe duplo (um para medida e outro para referência). Cuidados especiais foram tomados nas medidas na região do infravermelho, tais como evitar a absorção óptica pelo vapor de água da atmosfera ao redor das janelas ópticas do criostato, introduzindo-se nitrogênio gasoso (seco) no compartimento de medida, a fim de diminuir as absorções indesejadas.

A determinação da concentração dos centros envolvidos nesse

trabalho foi obtida usando-se a conhecida fórmula de Smakula para absorção óptica:

$$Nf = c \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K \cdot H \quad (4)$$

onde:  $c = 0,87 \times 10^{17} \text{ (eV. cm}^2\text{)}^{-1}$  (p/ banda com formato de gaussiana)

$N$  = Concentração de defeitos em  $\text{cm}^{-3}$

$f$  = Intensidade de oscilador

$n$  = Índice de refração do cristal na frequência do máximo da banda

$K$  = Constante de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )

$H$  = Largura da banda na metade do seu máximo (eV)

A densidade óptica medida pelo espectrofotômetro está relacionada com a constante de absorção da seguinte maneira: o decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dada por:

$$I = I_0 e^{-Kd}$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente (referência),  $K$  é a constante de absorção da amostra e  $d$  é sua espessura. A densidade óptica (D.O.) é definida como  $D.O. = \log \frac{I_0}{I}$ , tal que a constante de absorção seja  $K = \frac{2,303 \times (D.O.)}{d}$

#### IV.1.5. Métodos de Irradiação

Todos os processos de irradiação e iluminação descritos nesse trabalho foram realizados em baixas temperaturas com as amostras no criostato. As amostras contendo íons  $\text{OH}^-$  foram inicialmente submetidas a um processo de irradiação UV à 50 K ou 77 K com luz monocromática de comprimento de onda próximo do máximo da absorção UV do  $\text{OH}^-$ . Para irradiação UV utilizou-se um conjunto "Bausch & Lomb" com lâmpada de Xenon (de alta pressão) de 150 watts proveniente da Hanovia tipo 901C-11, fonte de alimentação e um monocromador B & L com rede de difração de 2700 ranhuras por milímetros. A largura da banda passante é de ~20 nm. Em alguns casos onde necessitou-se de alta intensidade de radiação UV, utilizou-se um conjunto de irradiação da Oriel com lâmpada de xenônio, de alta pressão, de 1000 watts, fonte de alimentação, filtro de água para eliminar a radiação infravermelha e filtros de interferência.

#### IV.1.6. Tratamento Térmico



Todos os tratamentos térmicos foram realizados com as amostras dentro do criostato cujo procedimento será descrito à seguir. Retira-se o gás He da câmara de troca fazendo vácuo na mesma e aplica-se uma tensão constante (4 à 8 volts) nos terminais do elemento resistor para o aquecimento da amostra. Dessa forma, consegue-se elevar a temperatura da amostra de 50 K até 300 K com uma taxa de aquecimento aproximadamente constante e reproduzível. Para esfriar a amostra, desliga-se a tensão aplicada e introduz-se novamente gás He na câmara de troca.

#### IV.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS UTILIZADAS NOS ESTUDOS DA INTERAÇÃO DE CENTROS F E ÍONS $\text{OH}^-$

Monocristais de haletos alcalinos contendo diferentes concentrações de  $\text{OH}^-$  e  $\text{OD}^-$ , no intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  partes por mol, foram utilizados nesses experimentos. A concentração real de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{OD}^-$  foi determinada pela medida da intensidade da absorção óptica vibracional ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{OD}^-$ ) usando a calibração quantitativa da referência 7 (para o KCl) e a tabela da referência 25 que compara as intensidades de osciladores e áreas da banda de absorção IR em KCl com as intensidades de osciladores e áreas medidas em outros haletos alcalinos. Os cristais já contendo impurezas  $\text{OH}^-$  foram coloridos aditivamente no vapor de potássio metálico sob pressão controlada (de 1 à 10 torrs) para a introdução de centros F na amostra. Após a coloração aditiva, as amostras foram clivadas da parte central e submetidas a um processo de esfriamento rápido (de - 500°C para 20°C em - 2-3 minutos) e no escuro, para a produção de somente centros F numa distribuição estatística (distribuição aleatória). Esse processo de resfriamento rápido ("quenching") consiste essencialmente em aquecer a amostra até - 500°C por uns dois minutos no escuro e resfriá-la posteriormente colocando-se a mesma em contacto com uma placa de cobre fria. Em seguida a amostra é transferida no escuro para o criostato, resfriando-se em seguida para 8 K.

As bandas de absorção foram medidas num espectrofotômetro Varian modelo Cary 17 DX que mede no intervalo entre 3000 nm até 185 nm. As medidas de emissão F foram feitas utilizando-se o laser de argônio "Spectra Physics" 170 (514 nm p/l.Cl), kryptônio da "Coherent" e "Dye Laser" bombeado pelo laser de argônio a fim de cobrir o intervalo de absorção de centros F em outros haletos alcalinos no intervalo entre 500 nm até 650 nm. Para a detecção da emissão IR dos centros envolvidos ( $F$ ,  $F_2$ ,  $F_2^+$ , ...etc...) utilizou-se um detetor de PbS resfriado com gelo seco, possibilitando medidas até 3 microns e monocromador

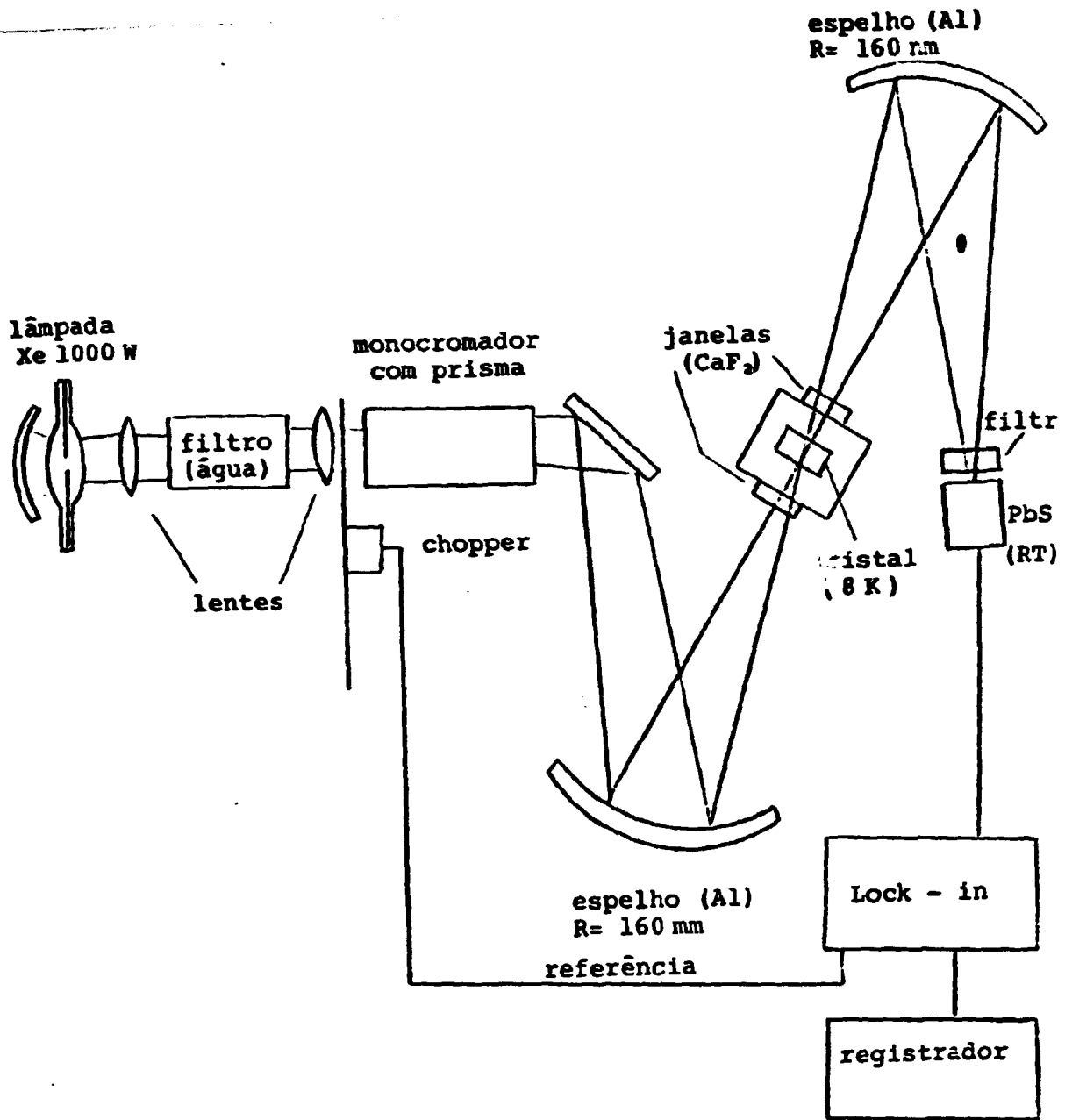
com grades de difração cobrindo a região necessária.

Os espectros de excitação da emissão F e F<sub>2</sub> em KCl foram medidos utilizando-se um conjunto com lâmpada de Xenon (da Oriel) de 1000 watts e um monocromador KRATOS modelo GM 252 para trabalhar com luz de alta intensidade (grade com posicionamento automático). A figura 8a mostra o esquema do arranjo experimental utilizado para a medida da emissão infravermelha e excitação.

Todas as medidas de absorção, emissão e de excitação foram realizadas em baixas temperaturas (8 à 10 K) com as amostras presas no "dedo" frio do criostato refrigerador modelo CSA-202E da Air Products (com ciclo fechado de gás hélio) que produz e estabiliza temperaturas no intervalo de 8 K à 300 K. As medidas de fotocondutividade foram efetuadas em amostras com 1 milímetro de espessura, sob aplicação de um campo elétrico dc de 2000 V/cm. Nessas medidas, as amostras foram iluminadas com luz monocromática (na região da banda F) atravessando a malha fina de metal (40 μ) dos eletrodos que pressionam os dois lados da amostra. A corrente gerada nesse efeito, foi medida utilizando-se um eletrômetro modelo 610 A da "Keithley". A figura 9 mostra o esquema do porta amostra utilizado na medida da fotocondutividade e a geometria utilizada que permitiu também a medida de absorção óptica além da medida elétrica.

Nos experimentos de absorção F modulada isto é, a técnica de medida do tempo de retorno do elétron (excitado) através da medida da despopulação do estado eletrônico fundamental, utilizou-se um "dye laser" (- 540 nm) modelo FL 2001 da "Lambda Physik" bombeado por um laser de excímeros (XeCl) pulsado, - 3 MW, - 10 ns, frequência de repetição de 10 Hz modelo EMG-102 da "Lambda Physik". Esse feixe de luz pulsada de curta duração e de alta intensidade em 540 nm foi utilizado para produzir uma despopulação instantânea do estado fundamental do centro F. A mudança (aumento e decréscimo) da transmissão óptica da amostra na posição da banda F foi medida por um feixe de luz laser de 514 nm proveniente do laser de argônio operando em CW. O efeito do pulso de excitação no feixe de medida da transmissão F foi monitorado por um detetor de silício (tempo de resposta - 1 ns) e resolvido temporalmente por um osciloscópio.

A figura 8b mostra o esquema do arranjo experimental utilizado nesses experimentos. Em alguns casos utilizou-se o mesmo arranjo experimental porém, sem a utilização do laser de argônio, para a observação direta do tempo de vida da emissão F.



**FIGURA 8 (a).** Diagrama de blocos (esquemático) do arranjo experimental utilizado nas medidas da emissão IR e excitação (UV e IR) de centros de cor.

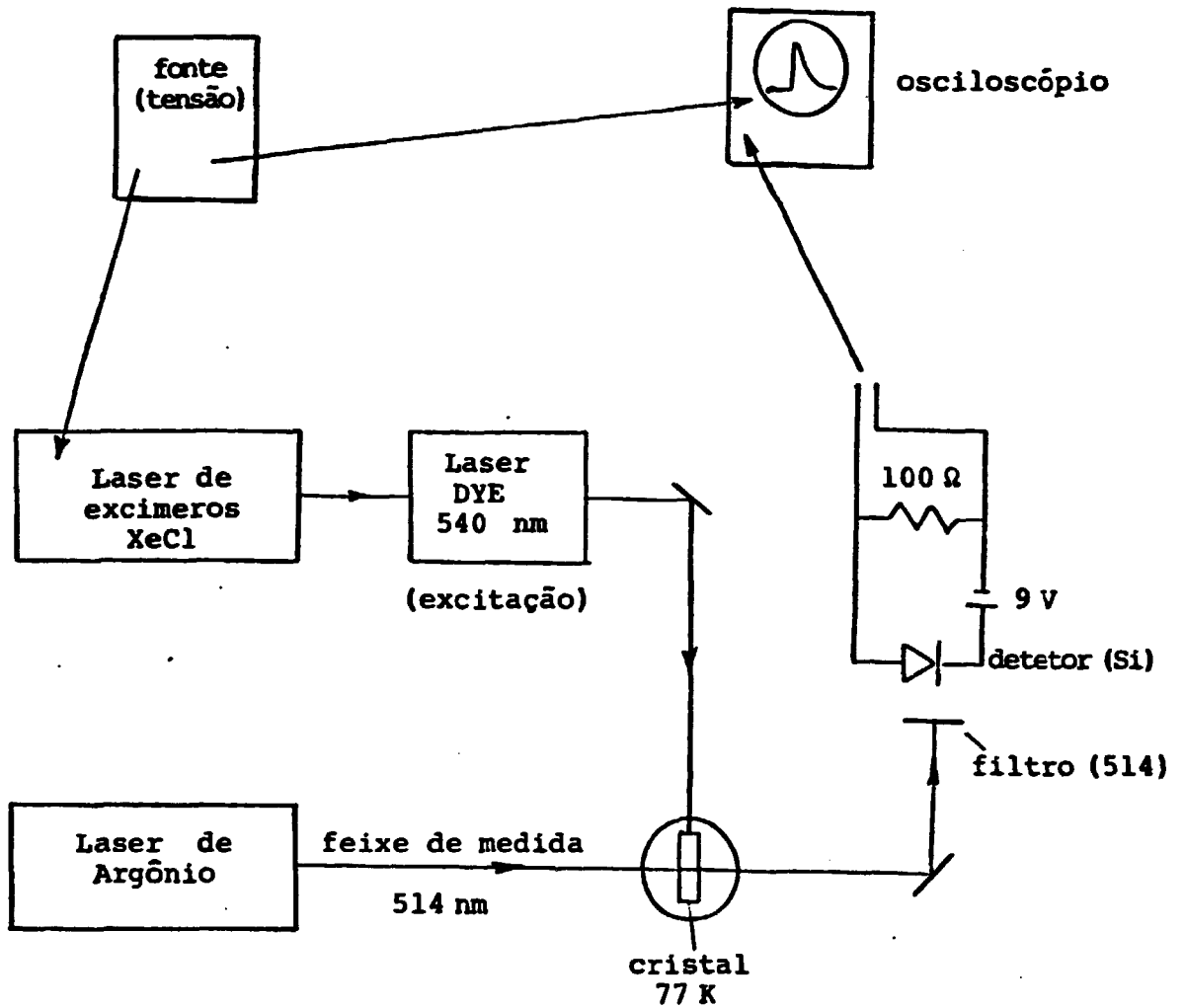


FIGURA 8 (b). Diagrama de blocos (esquemático) do arranjo experimental utilizado nas medidas de depopulação do estado fundamental do centro F.

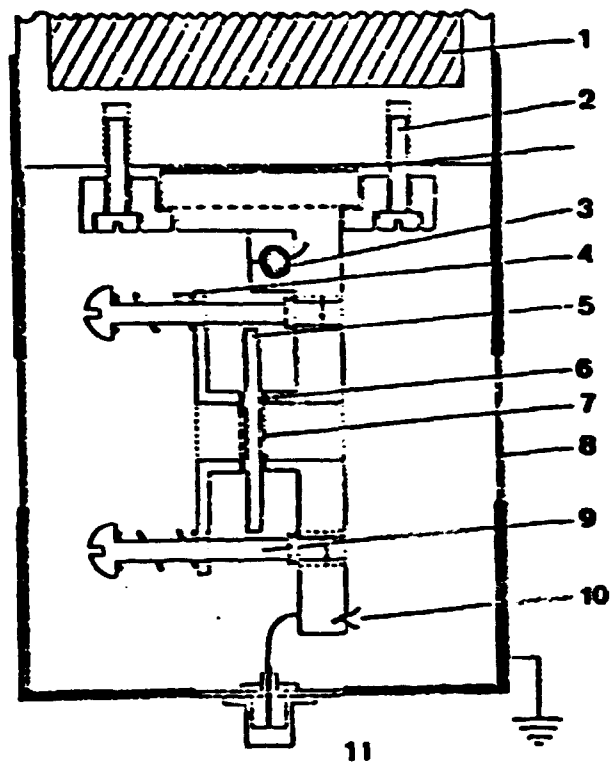


FIGURA 9. Esquema do porta amostra utilizado nas medidas da fotocondutividade de amostras de KCl contendo centros F e íons OH<sup>-</sup>.

- (1) N<sub>2</sub> líquido.
- (2) Parafusos de nylon.
- (3) Resistor.
- (4) Molas.
- (5) Cristal.
- (6) Folhas de indium.
- (7) Tela de metal (40 μ).
- (8) Janelas de Suprasil.
- (9) Parafusos de nylon.
- (10) Termopar isolado eletricamente do bloco de cobre.
- (11) Conector tipo BNC para coletar o sinal de medida.

## CAPÍTULO V. RESULTADOS E CONCLUSÕES (PARTE I)

Até o presente sabe-se que o íon  $\text{OH}^-$  substitucional nos haletos alcalinos se fotodissocia sob irradiação UV ressonante com a absorção eletrônica  $\text{OH}^-$  em temperaturas baixas produzindo o centro  $U_1$  (átomo de hidrogênio neutro intersticial,  $\text{H}_1^0$ ) e o centro  $O_g^-$  (íon de oxigênio negativo situado na posição substitucional). Neste capítulo será mostrado porém que os produtos primários da fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em temperaturas baixas dependem do parâmetro da rede hospedeira. Por exemplo, demonstramos que em redes com espaço intersticial com volume correspondente maior do que  $\sim 20 \text{ \AA}^3$  (diferença entre o volume da célula convencional e o volume ocupado pelos íons) ocorre a formação de centros F e moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais. Esses resultados serão mostrados e discutidos no desenrolar deste capítulo que tratará da formação, estabilidade térmica e fotoreações dos produtos e sub - produtos da fotodecomposição do íon  $\text{OH}^-$  em vários haletos alcalinos estudados por medidas ópticas.

V.1. Fotodissociação do  $\text{OH}^-$  em RbCl e KBr

Inicialmente as amostras puras de RbCl e KBr contendo baixas concentrações de íons  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{-4}$ /mol) foram clivadas e colocadas num criostato para medidas ópticas em temperaturas baixas (50 - 300 K). A figura 10 mostra os resultados obtidos no processo de fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K em RbCl por luz monocromática ressonante com o máximo da banda de absorção  $\text{OH}^-$  em 212 nm. Inicialmente esse cristal apresenta somente uma banda de absorção localizada em 212 nm devida aos centros  $\text{OH}^-$  presentes na rede. A medida que se aumenta o tempo de irradiação UV na banda  $\text{OH}^-$  (figura 10, curvas de 1 à 5), as bandas de absorção  $U_1$  (em 242 nm) e  $O_g^-$  (em 192 nm) crescem. Consequentemente a banda  $\text{OH}^-$  decresce. A figura inserida na figura 10 mostra uma correlação linear obtida entre o crescimento das bandas  $U_1$  e  $O_g^-$ . Essa função linear obtida indica que ambos defeitos são produzidos por um só mecanismo. O mesmo tipo de comportamento foi também observado para a fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KBr. Nesse cristal (KBr) observou-se a formação de centros  $U_1$  e  $O_g^-$  cujos máximos das bandas de absorção localizam-se em 270 nm e 196 nm respectivamente.

A figura 11 mostra também a correlação linear verificada entre os crescimentos das bandas  $U_1$  e  $O_g^-$  para KBr.

Os resultados até aqui apresentados estão de acordo com o mecanismo de fotodissociação do  $\text{OH}^-$  presentemente aceito por outros autores. A detecção de átomos de hidrogênio intersticiais (centros

$U_2$ ) tem sido comprovada por medidas de ENDOR no  $KCl^{43}$ . Por outro lado, a configuração estrutural do íon negativo de oxigênio produzido diretamente na fotodissociação do  $OH^-$  não tem sido investigada sistematicamente nos haletos alcalinos. Encontrou-se somente alguns trabalhos que utilizaram medidas magnéticas (ENDOR) para a rede de  $RbCl$  onde foi concluído que o íon  $O^-$  localiza-se na posição substitucional fora de centro<sup>58</sup>. De um modo geral é presentemente aceito que o íon  $O^-$  se localiza na posição substitucional na rede dos haletos alcalinos. A banda de absorção desses íons ( $O^-$ ) não tem sido também sistematicamente medida para as diversas matrizes dos haletos alcalinos. Dessa forma a medida das bandas  $O_g^-$  realizadas (neste trabalho) no  $RbCl$  e  $KBr$  e a correlação linear obtida entre o aumento dessa banda e o aumento da banda  $U_2$  constituem um fato importante na sequência de experimentos para o entendimento da fotodissociação de  $OH^-$  nos haletos alcalinos.

Visando uma melhor compreensão do comportamento do íon de oxigênio substitucional submeteu-se o cristal de  $KBr$  previamente fotodissociado (como mostrado na figura 11) à irradiação UV ( $\lambda \lesssim 200$  nm) intensa à 50 K com uma lâmpada de Xenon de 1000 W. Apenas algumas exposições de curta duração (- minutos) da amostra à essa irradiação produziram a destruição da banda  $O_g^-$  (em 196 nm) e a formação da banda  $\alpha$  em 202 nm (absorção eletrônica proveniente de vacâncias aniônicas). A figura 12 mostra a formação de vacâncias aniônicas (banda  $\alpha$ ) as expensas dos íons  $O_g^-$  (banda  $O_g^-$ ). Observa-se também um aumento do fundo de absorção em  $\lambda \lesssim 190$  nm (curvas 1  $\rightarrow$  6 da figura 12). A figura inserida na figura 12 mostra a correlação linear obtida entre o crescimento da banda  $\alpha$  e o aumento da absorção de fundo ( medida pelo aumento da absorção em 191 nm). Esse é um resultado importante pois mostra que o íon  $O^-$  produzido inicialmente na posição substitucional (na fotodissociação  $OH^-$ ), quando excitado pode dissociar-se da vacância produzindo um íon  $O^-$  na posição intersticial e uma vacância aniônica. Esses resultados mostram que a produção de íons de oxigênio intersticiais é responsável pelo aumento da absorção em  $\lambda \lesssim 190$  nm que ocorre em paralelo à produção da banda  $\alpha$ .

#### V.1.1. Fotodestruição dos Centros F Produzidos pela Destruição Térmica de Centros $H_2O^-$

Os centros  $H_2O^-$  (também conhecidos como centros F molhados<sup>49</sup>) podem ser produzidos pela destruição térmica dos centros de hidrogênio  $U_2$  e  $U_{2x}$ , respectivamente à 100 K e à 180 K em  $KBr$  contendo íons  $OH^-$  previamente fotodissociados em temperaturas menores do que 100 K<sup>47</sup>. Estes centros são instáveis termicamente (mesmo no estado eletrônico

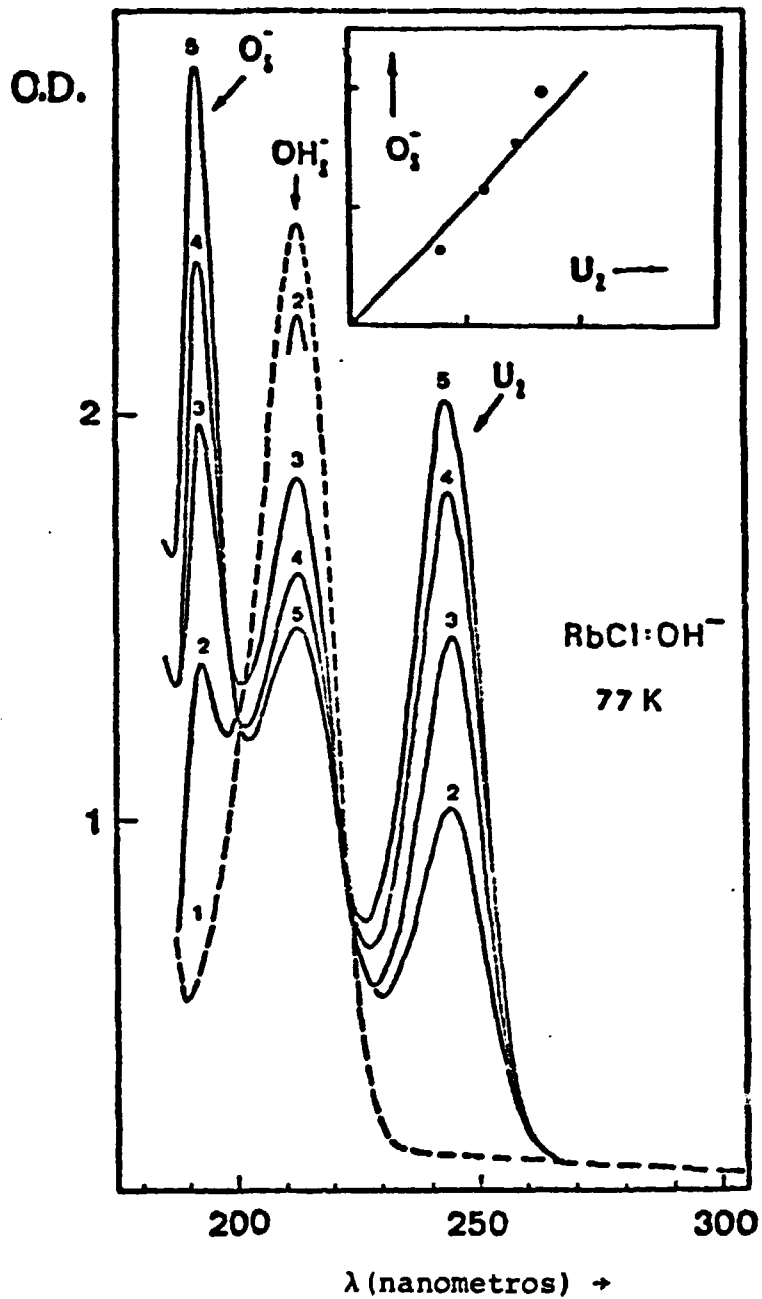


FIGURA 10. Fotodissociação de OH<sup>-</sup> em RbCl:OH<sup>-</sup> à 77 K.

1. Espectro inicial medido antes da irradiação UV.
2. Espectro após 5 horas de irradiação UV (213 nm) com Xe 150 W.
3. Ídem após 11 horas.
4. Ídem após 16 horas.
5. Ídem após total de 21 horas.



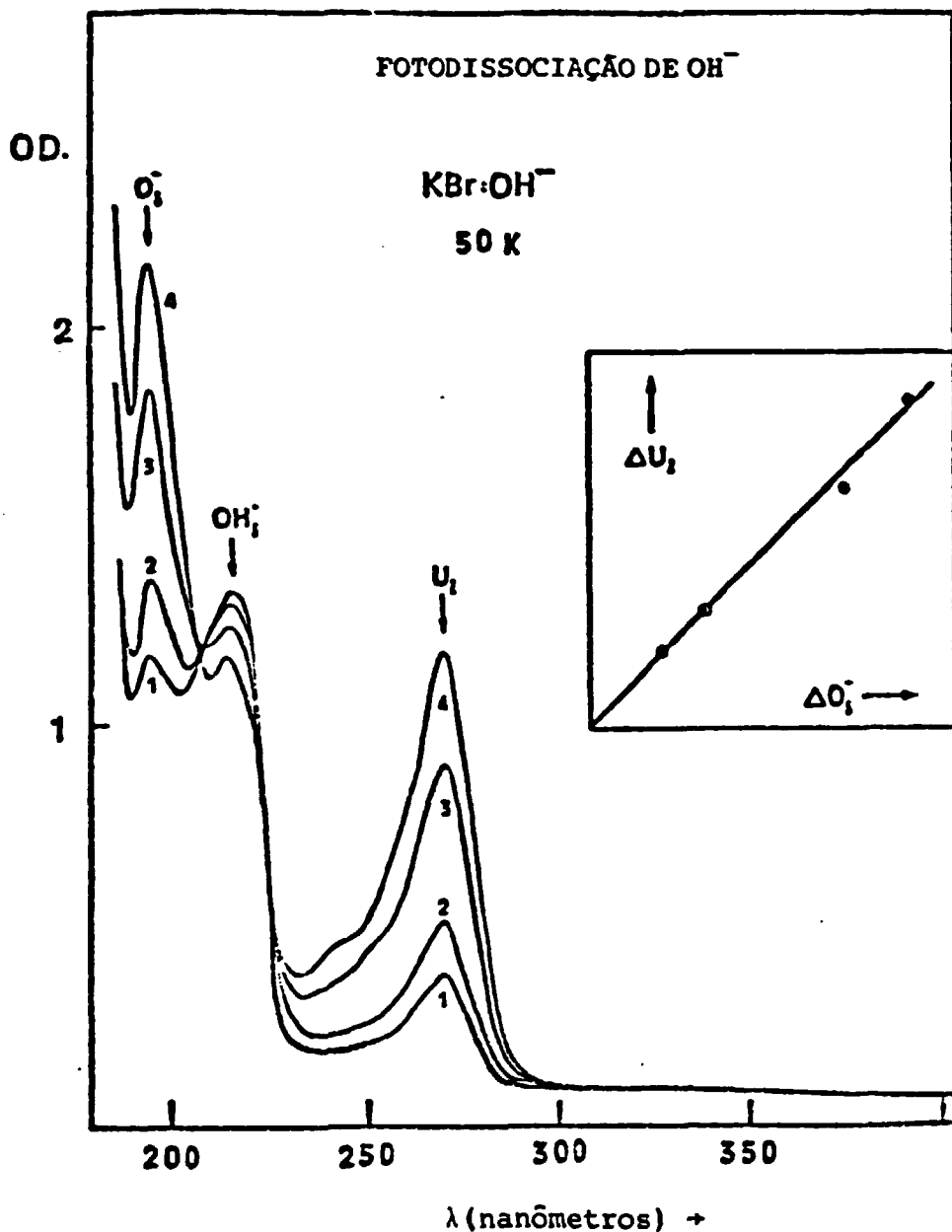


FIGURA 11. Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em  $\text{KBr}:\text{OH}^-$  à 50 K.

- 1) Após 17 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) em 214 nm com Xe 150 W.
- 2) Após 21 horas (ídem).
- 3) Após 38 horas (ídem).
- 4) Após total de 54 horas (ídem).

A figura inserida mostra que o crescimento da banda  $\text{O}_i^-$  está correlacionado linearmente com o crescimento da banda  $\text{U}_i$ .

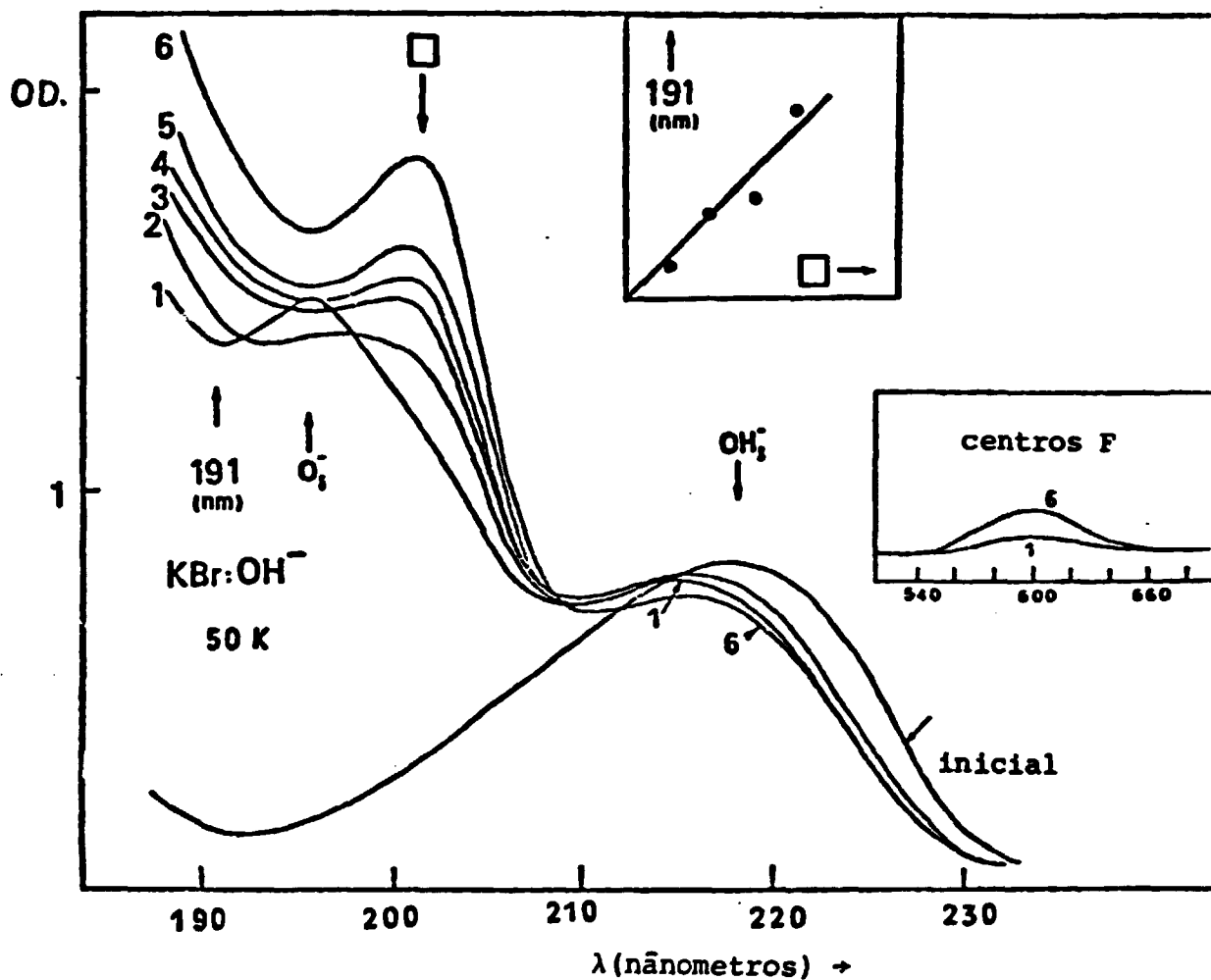


FIGURA 12. Fotodestruição dos centros  $O_2^-$  à 50 K.

Intensa irradiação UV com lâmpada de Xe 1000 W filtrada com filtro de interferência em 200 nm.

- 1) Espectro absorção após a fotodissociação de  $OH^-$  à 50 K com Xe 150 W.
- 2) Após 15 segundos de iluminação UV (200 nm) com Xe 1000 W.
- 3) Após mais 40 segundos.
- 4) Após mais 50 segundos.
- 5) Após mais 60 segundos.

fundamental) e dão origem à formação de centros F e átomos de hidrogênio e de oxigênio neutros ocupando posições intersticiais na rede. Em redes com grande espaço intersticial ( $a_i \geq 2,7 \text{ \AA}$ ) acredita-se que ocorra a formação de moléculas  $\text{OH}^\cdot$  intersticiais nesse processo. As propriedades ópticas, formação e destruição térmica de  $\text{H}_2\text{O}^-$  nos haleto alcalinos foram intensamente estudadas no trabalho da referência<sup>5</sup>.

Portanto a destruição térmica de centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  à 300 K em KBr produz centros F, átomos de oxigênio neutros intersticiais e átomos de hidrogênio (centros U, termicamente instáveis que produzem moléculas de  $\text{H}_2$ ). Verificou-se porém que o átomo de oxigênio nesse caso está localizado próximo do centro F pois ele captura o elétron excitado (2p) do centro F durante o processo de excitação óptica da banda F à 50 K. Em paralelo a isso ocorre formação de centros  $\alpha$  (absorção máxima em 202 nm). A figura 13 mostra claramente os resultados obtidos. Em paralelo à destruição óptica dos centros F e formação de centros  $\alpha$  observa-se o decréscimo gradativo da banda  $\beta$  em 192 nm. Esse comportamento da banda em 192 nm está de acordo com o comportamento esperado para a banda  $\beta$  que é produzida pela transição de estados de excitons perturbados e localizados na vizinhança do centro F. Com a extinção dos centros F, a banda  $\beta$  também é extinta.

Com a finalidade de verificar a estabilidade térmica dos íons de oxigênio produzidos pela captura dos elétrons  $\text{F}^\cdot$ , efetuou-se um tratamento térmico pulsado do cristal no escuro, após o "bleaching" dos centros F. A figura 14 mostra claramente que 54% dos centros F inicialmente fotodestruídos são recuperados após o pulso de temperatura até 350 K. O efeito principal observado é a destruição dos centros  $\alpha$  em 202 nm e a formação dos centros F devido à recaptura dos elétrons  $\text{F}^\cdot$  (termicamente liberados dos íons  $\text{O}^-$  intersticiais) pelas vacâncias aniônicas. Houve também nesse caso, formação parcial de centros  $\text{OH}^-$  substitucionais como o esperado pela reação termicamente ativada envolvendo o centro F, o átomo de oxigênio neutro intersticial e a molécula de  $\text{H}_2$  intersticial. As figuras inseridas na figura 14 mostram as correlações obtidas na formação das bandas F,  $\beta$  e 199 nm e a destruição da banda  $\alpha$ . Com o aumento de temperatura acima de 200 K, a vacância aniônica torna-se móvel podendo aproximar-se do íon  $\text{O}^-$  intersticial produzindo uma configuração intermediária  $\text{O}_i^-$  ( $\square$ ) e estável até -260 K. Nessa configuração, a perturbação da vacância produz um abaixamento da energia da transição eletrônica do íon  $\text{O}^-$  intersticial deslocando-a de  $\lambda < 190 \text{ nm}$  para  $\lambda = 199 \text{ nm}$ . Essa nova configuração produz a nova banda de absorção em 199 nm e deve ser visualizada como uma troca de carga eletrônica entre o íon  $\text{O}^-$  e a vacância aniônica. Essa é uma configuração intermediária no processo ativado termicamente de recuperação dos centros F.

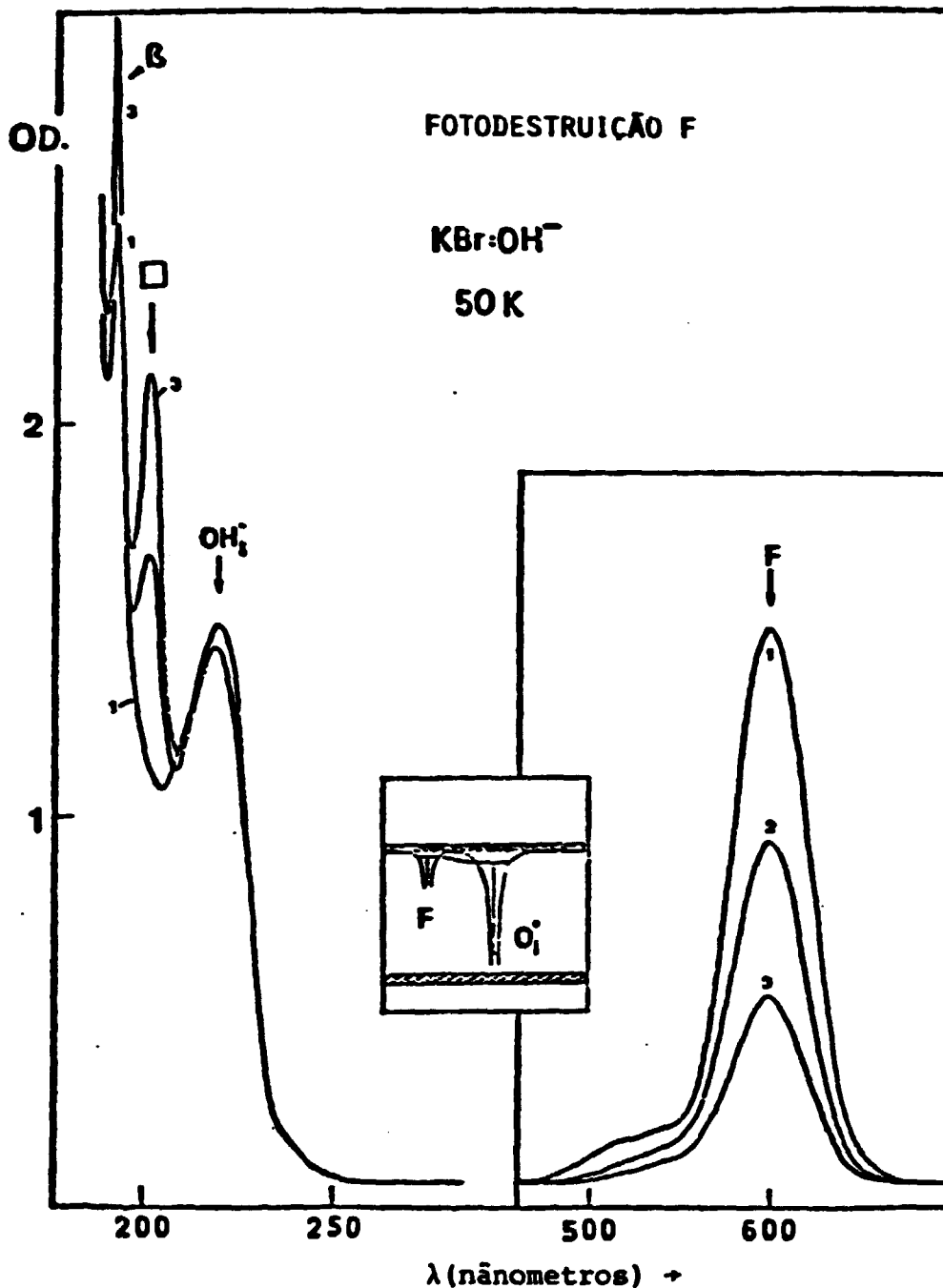


FIGURA 13. Fotodestruição dos centros F (em KBr à 50 K) provenientes da destruição térmica de centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

- 1) Após destruição térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.
- 2) Após 3 horas de iluminação na banda F (à 50 K) com Xe150W + filtros de absorção KG-4, GG-395 e vidro de 5 mm de espessura.
- 3) Após mais 2 horas de iluminação F (idem).

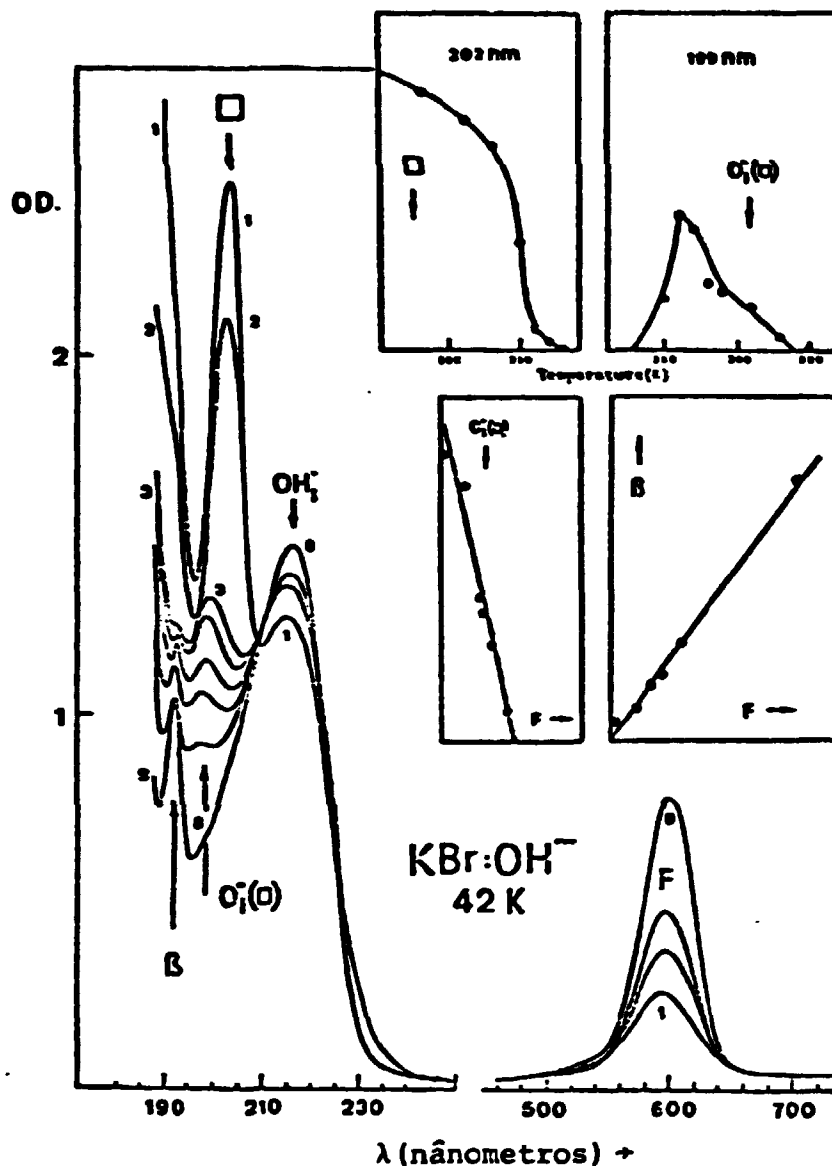


FIGURA 14. Tratamento térmico pulsado no  $\text{KBr:OH}^-$  previamente submetido à uma fotodestruição de F. Observa-se principalmente a destruição térmica dos centros  $\alpha$  (202 nm).

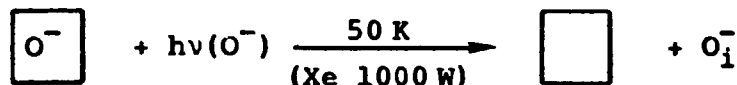
- 1) Espectro inicial medido à 42 K após destruição óptica dos centros F.
- 2) Após pulso até 231 K.
- 3) Após pulso até 260 K.
- 4) Após pulso até 270 K.
- 5) Até 280 K.
- 6) Até 310 K.
- 7) Até 329 K.
- 8) Até 350 K.

As seguintes equações resumem as reações fotoquímicas observadas para o RbCl e KBr:

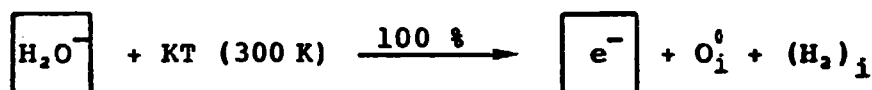
1. Fotodissociação de OH<sup>-</sup>



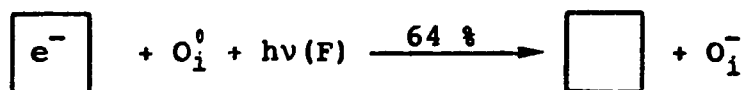
2. Fotodestruição de O<sub>s</sub><sup>-</sup>



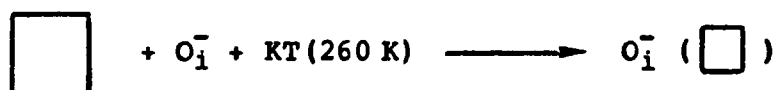
3. Destruição Térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>



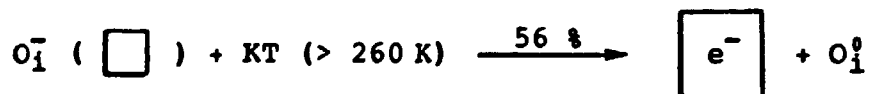
4. Fotodestruição de F



5. Destruição Térmica de α



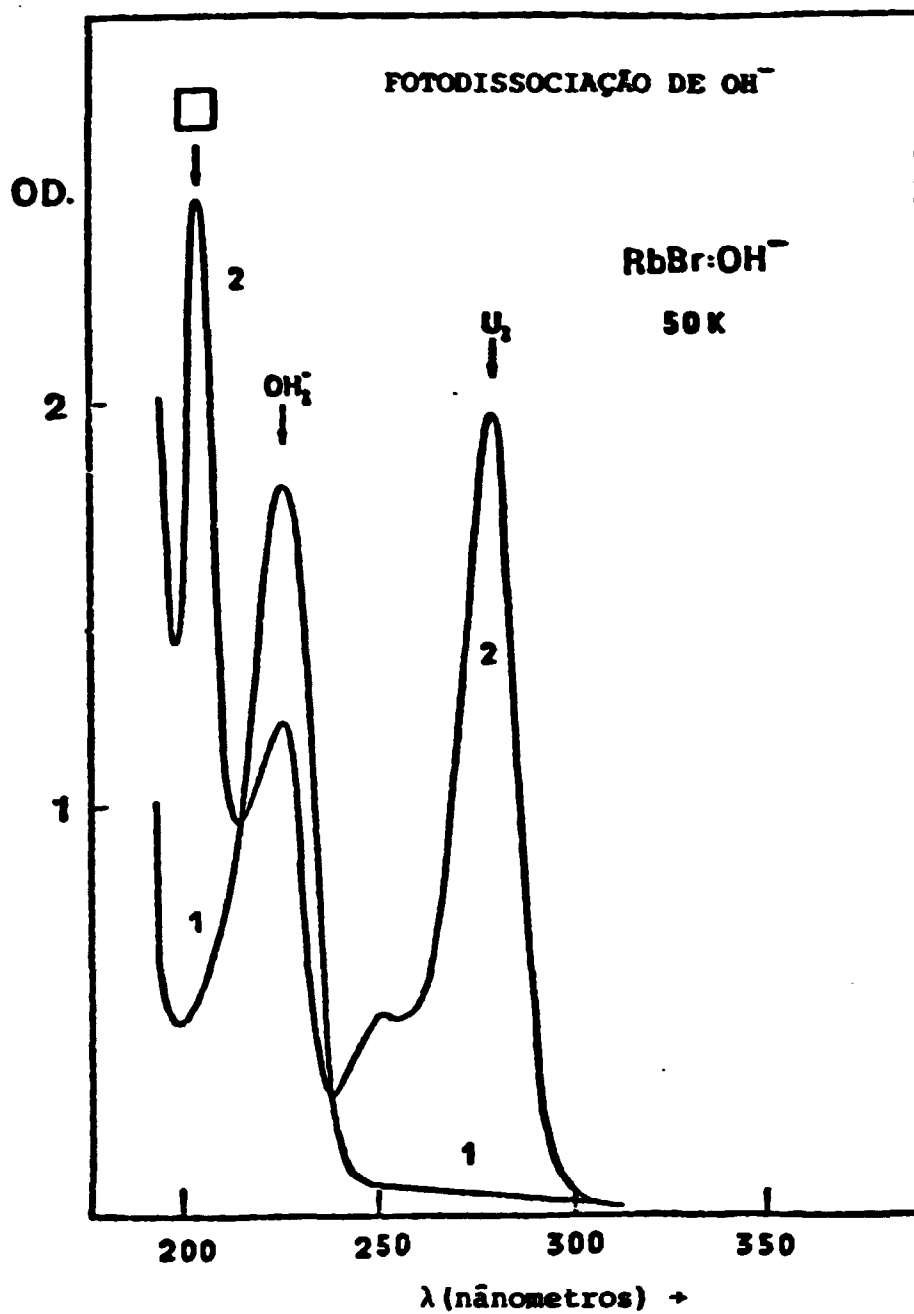
6. Destruição Térmica de O<sub>i</sub><sup>-</sup> (  $\boxed{\phantom{\text{O}^-}}$  )



V.2. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH<sup>-</sup> EM RbBr

A fotodissociação UV em 226 nm de íons OH<sup>-</sup> em RbBr (com 10<sup>-4</sup> OH<sup>-</sup>) à 50 K produz diretamente centros α (com máximo de absorção em 206 nm) e centros U<sub>2</sub> (em 280 nm). Esses resultados são mostrados na figura 15. Nessa rede onde o espaço intersticial é maior do que em KBr (a<sub>1</sub> = 2,69 Å > 2,54 Å) tanto o átomo de hidrogênio intersticial (centro U<sub>2</sub>) como o íon de oxigênio deixam a vacância e estabilizam-se numa posição intersticial.

Efetou-se também a fotodissociação de íons OH<sup>-</sup> em RbBr em altas temperaturas: 120 e 150 K. Nesse caso observou-se a formação direta de centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e U<sub>2x</sub> (veja a figura 16) como consequência da



**FIGURA 15.** Fotodissociação de OH<sup>-</sup> em RbBr:OH<sup>-</sup> à 50 K.

- 1) Espectro inicial medido à 50 K.
- 2) Espectro medido após 17 horas de irradiação UV(OH<sup>-</sup>) em 226 nm com Xe 150 W.

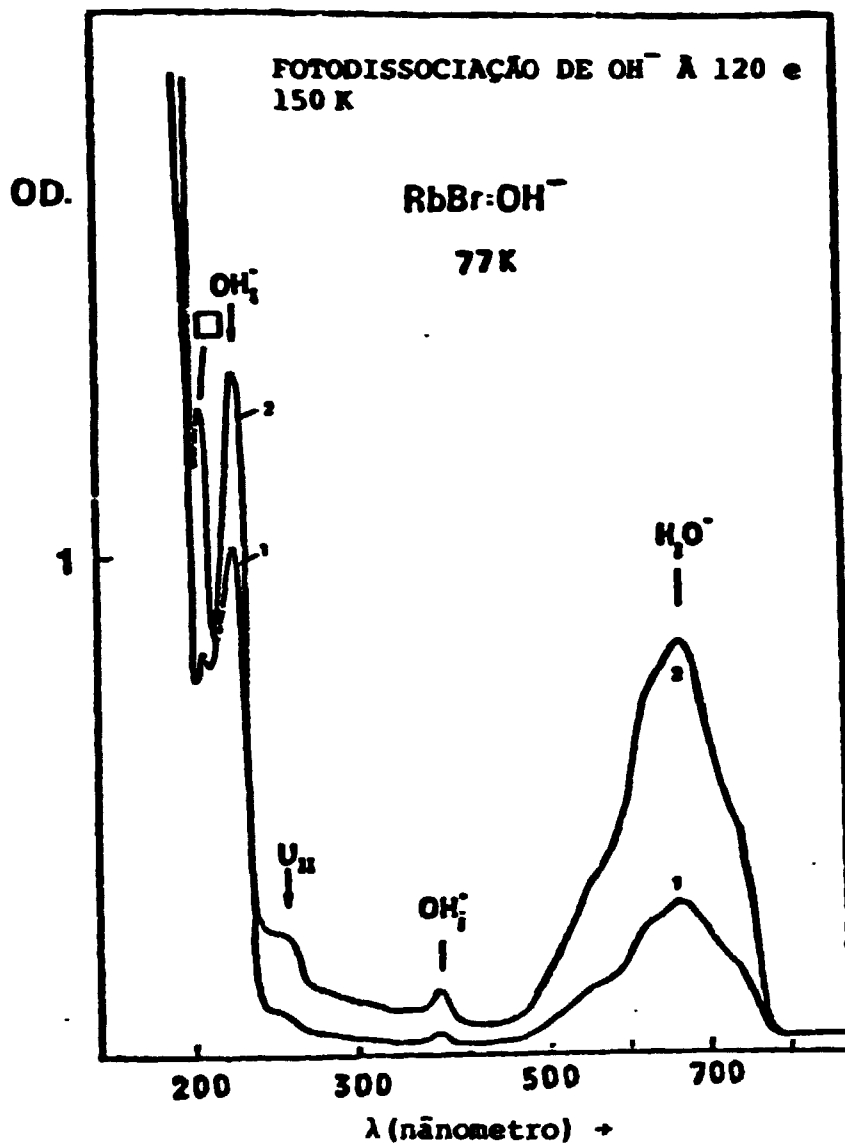


FIGURA 16. Fotodissociação de íons  $\text{OH}^-$  em temperaturas altas: 120 e 150 K.

- 1) Após 2 horas de irradiação UV (226 nm) à 120 K com Xe 150 W.
- 2) Após mais 2 horas de irradiação UV (ídem) à 150 K.



instabilidade térmica dos centros U, em temperaturas acima de 100 K. Como consequência da instabilidade térmica dos centros U, à 150 K, observou-se também a formação de uma nova banda de absorção em 360 nm. A correlação dessa banda com a produção de íons OH<sup>-</sup> intersticiais foi estudada em maiores detalhes para o caso do KI.

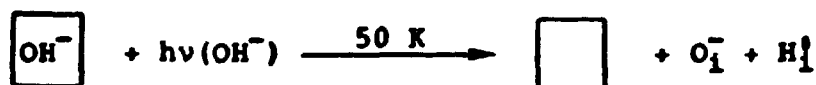
v.2.1. Fotodestruição dos Centros F Produzidos na Destruição Térmica de Centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>

Como já foi mencionado anteriormente na Seção V.1.1., os centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (que são produzidos na destruição térmica dos centros U<sub>2</sub>) podem ser destruídos termicamente à 300 K produzindo centros F, átomos de oxigênio e moléculas H<sub>2</sub> intersticiais. Dessa maneira efetuou-se a destruição óptica desses centros F iluminando-se a amostra com luz monocromática F à 77 K. A figura 17 mostra os resultados obtidos em RbBr. Igualmente ao que foi observado no KBr, ocorre a formação da banda α em 206 nm e a destruição das bandas F e β (em 197 nm). A figura inserida na figura 17 mostra a correlação linear obtida entre o crescimento da banda α e a diminuição das bandas F e β. Também o aumento da absorção de fundo em 194 nm está correlacionado com o aumento da banda α. Isso mostra indiretamente que os íons negativos de oxigênio intersticiais devem introduzir uma banda de absorção (não resolvida) localizada na região da absorção fundamental do cristal (absorção de excitons) produzindo somente um aumento do "background" em λ < 194 nm.

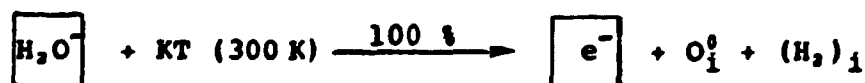
Um outro aspecto importante desses resultados é que a banda α produzida inicialmente na fotodissociação de OH<sup>-</sup> é coincidente com a banda α produzida na fotodestruição dos centros F mostrando consistência e justificando assim a atribuição feita inicialmente de que a banda em 202 nm produzida na fotodecomposição de OH<sup>-</sup> (inicial) é devida aos centros α.

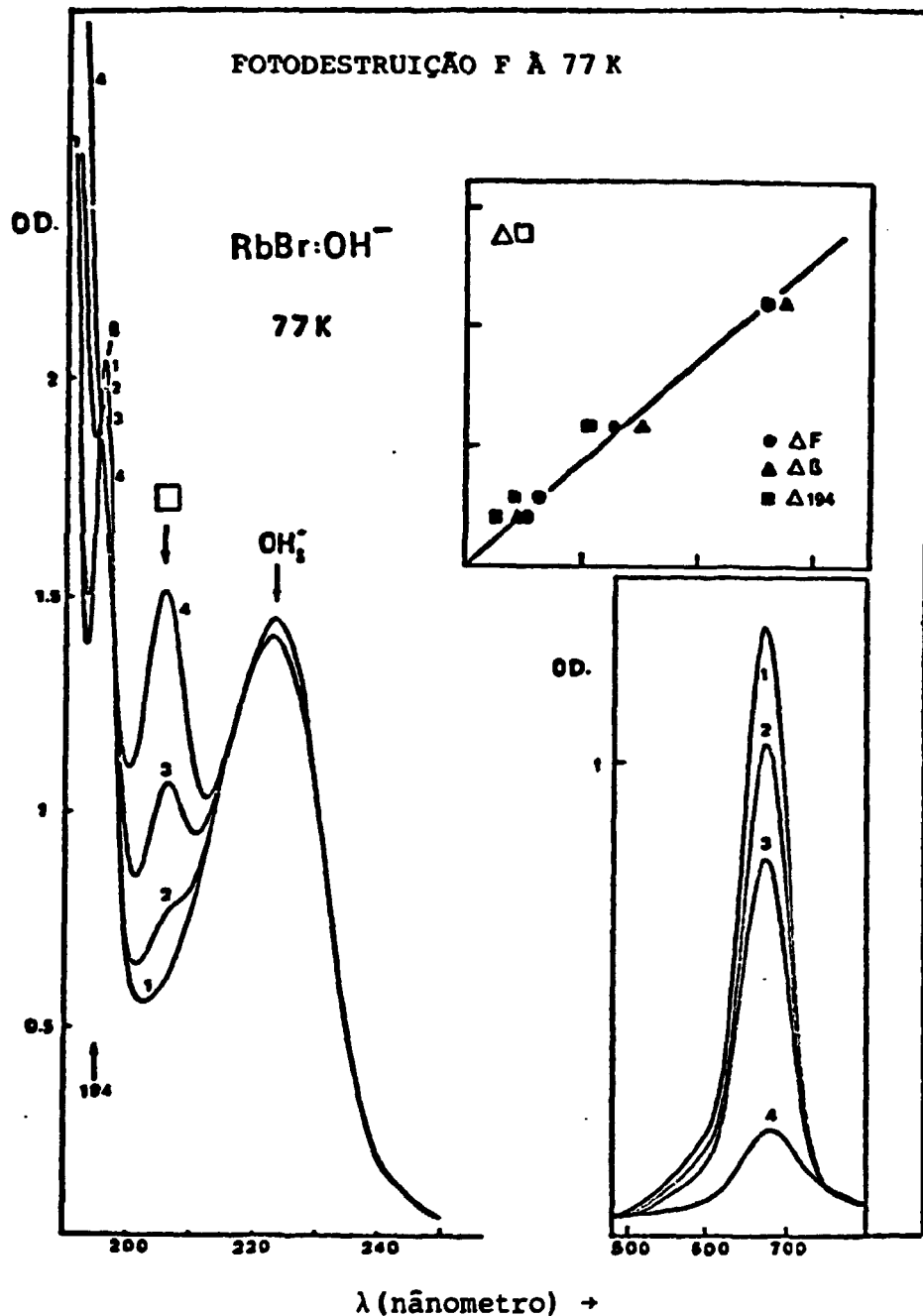
A seguir são relacionadas as equações que descrevem as reações fotoquímicas mais importantes observadas para o RbBr:

1. Fotodissociação de OH<sup>-</sup>



2. Destruição Térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e Formação de F à 300 K

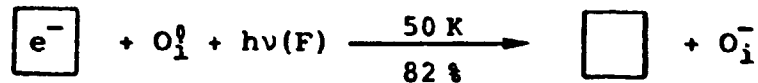




**FIGURA 17.** Destruicão óptica dos centros F produzidos na destruicão térmica de centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> em RbBr.

- 1) Após a destruicão térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> à 300 K.
- 2) Após 35 minutos de iluminaçao (à 77 K) monocromática em 675 nm com luz do espectrofotômetro Cary 17 D (com fenda 3 mm).
- 3) Após mais 35 minutos (idem) com lâmpada Xe 150 W + monocromador.
- 4) Após mais 50 minutos com Xe 150 W + filtro de absorçao KG-4 e vidro de 6 mm espessura.

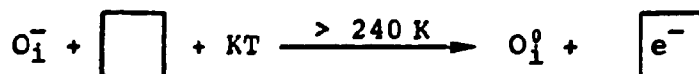
### 3. Fotodestruição de Centros F à 50 K



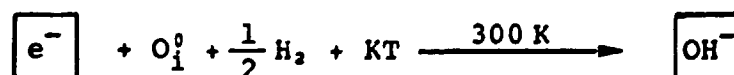
#### v.2.2. Destruição Térmica dos Centros $\alpha$ e Reconstituição dos Íons $OH^-$

Os centros  $\alpha$  produzidos na destruição óptica dos centros F (discutida na seção anterior) foram destruídos termicamente entre 220 K e 300 K (veja os resultados mostrados na figura 18 - lado esquerdo). Exatamente como foi verificado no caso do KBr, observou-se no RbBr a recuperação dos centros F fotodestruídos. Observa-se também a formação da banda  $\beta$  e o decréscimo da absorção em 194 nm (discutida na seção anterior 2.1.). Poucos centros  $OH^-$  são produzidos durante esse processo. A figura 18 - lado direito mostra o aumento da banda  $OH^-$  e o decréscimo das bandas F e  $\beta$  em função do tempo acumulado de exposição da amostra (previamente submetida à uma destruição térmica total dos centros  $\alpha$ ) à temperatura ambiente e no escuro. Após cada período de tempo de exposição à 300 K (no escuro) a amostra foi resfriada à 77 K para a medida do espectro de absorção entre 185 nm e 2000 nm. Esse processo de recuperação dos íons  $OH^-$  fotodissociados é lento e envolve possivelmente o movimento térmico do centro F cuja energia de ativação para uma troca de posição com o íon de  $Cl^-$  é 1 eV. Esses resultados mostram claramente que não ocorre formação de nenhuma configuração intermediária envolvendo o átomo de oxigênio antes da formação do íon  $OH^-$  e que a configuração do átomo de oxigênio neutro deve ser bastante estável termicamente pois a recuperação  $OH^-$  é lenta e compatível com a velocidade da difusão térmica dos centros F por saltos. As seguintes equações explicam os resultados obtidos:

#### 1. Destruição Térmica dos centros $\alpha$ e Formação de F



#### 2. Reconstituição dos Íons $OH^-$



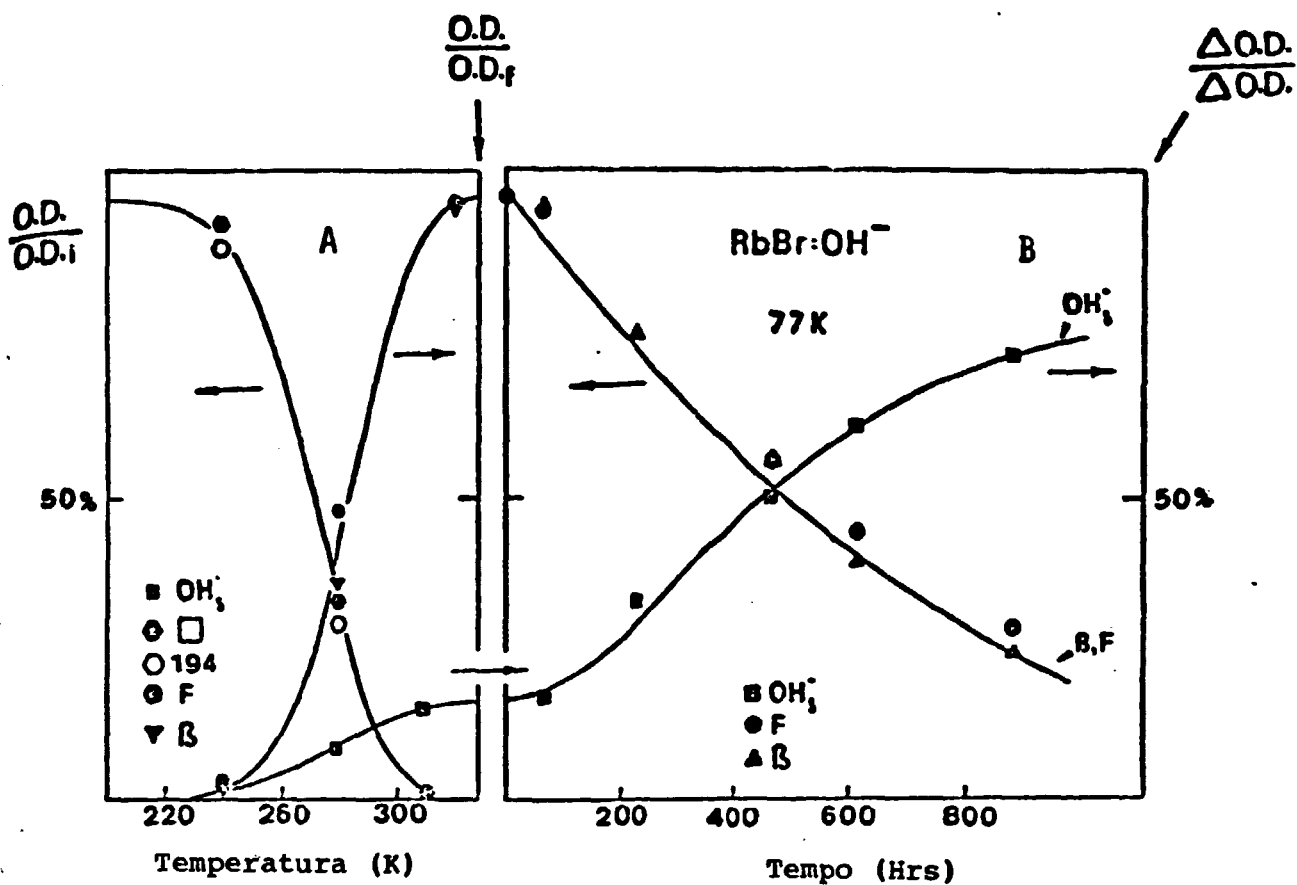


FIGURA 18. A- Destruição térmica de centros  $\alpha$  (205 nm) em RbBr produzidos na destruição óptica da banda F e produção de centros F,  $\beta$ .

B- Reconstituição dos centros OH<sup>-</sup> em RbBr à 300 K (no escuro) às custas dos centros F, em função do tempo de exposição à 300 K (no escuro). As medidas de absorção nesse caso foram sempre efetuadas com amostra à 77 K.

A fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em amostras de KI contendo baixas concentrações de  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{-4} \text{OH}^-$ ) apresentou resultados ainda mais surpreendentes. Observou-se um mecanismo novo que produz centros F as expensas dos íons  $\text{OH}^-$  excitados à 77 K. Nesse caso, não se observa os centros  $\text{U}_2$  ou qualquer outro centro correlacionado com o aprisionamento dos átomos de hidrogênio intersticiais. Também não se observou qualquer outra banda de absorção na região do ultravioleta (outra além da banda  $\alpha$  em 238 nm aqui produzida) que pudesse ser atribuída aos centros de oxigênio. Também as medidas de absorção na região do infravermelho distante até  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  não apresentaram bandas de absorção que pudessem ser atribuídas aos modos locais introduzidos por defeitos de hidrogênio. Observou-se porém a formação clara de uma banda em 312 nm correlacionada com a formação das bandas F e  $\alpha$  (238 nm). A figura 19 mostra os efeitos observados na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 77 K.

À fim de verificar se a produção de centros F observada em KI: $\text{OH}^-$  não era um efeito do dano de radiação na sub rede aniônica do KI, irradiou-se uma amostra pura de KI (sem íons  $\text{OH}^-$ ) nas mesmas condições à 77 K. Nesse caso observou-se uma pequena produção de centros F desprezível com relação à produção observada no KI contendo  $\text{OH}^-$ , veja os resultados mostrados na figura 20. Por outro lado, a fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 50 K apresenta-se normal isto é, ocorre a quebra da ligação O-H resultando num íon de oxigênio negativo e num átomo de hidrogênio (centro  $\text{U}_2$ ). Nesse caso, ambos produtos abandonam a vacância e estabilizam-se em posições intersticiais. O mecanismo observado à 50 K é o mesmo que ocorre na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em RbBr com a diferença de que no KI os centros  $\text{U}_2$  são menos estáveis termicamente.

Dessa maneira, mesmo durante o processo de fotodissociação de  $\text{OH}^-$  eles (centros  $\text{U}_2$ ) decaem produzindo configurações mais estáveis como a configuração do centro  $\text{U}_{2x}$  (átomo de hidrogênio aprisionado na segunda vizinhança do íon  $\text{OH}^-$  substitucional) e do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  (átomo de hidrogênio aprisionado pelo centro  $\text{OH}^-$ ). A figura 21 mostra os resultados obtidos na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 50 K. Nesse caso observa-se também a formação de centros  $\alpha$  em 238 nm. Irradiações UV mais prolongadas conduzem a uma formação de centros  $\text{U}_{2x}$  e  $\text{H}_2\text{O}^-$  como discutido no parágrafo anterior. O importante é notar que à 50 K ocorre formação de centros de hidrogênio do tipo  $\text{U}_{2x}$  e  $\text{H}_2\text{O}^-$  (e a não formação de centros F) o que mostra claramente que o mecanismo de fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 50 K conduz à dissociação da molécula ( $\text{CH}^-$ )<sup>\*</sup> enquanto que à 77 K o mesmo processo de fotodissociação do  $\text{OH}^-$  não

produz a quebra da ligação O-H da molécula  $(OH^-)^*$  e sim sua ionização, por retirada do seu elétron mais externo.

A fim de confirmarmos que os centros F produzidos no processo de fotodissociação de  $OH^-$  à 77 K em KI não provêm da destruição térmica dos centros  $H_2O^-$ , efetuou-se um estudo da estabilidade térmica dos produtos primários e secundários produzidos na fotodissociação de  $OH^-$  à 50 K. Os resultados desses estudos (por técnica de tratamento térmico pulsado) são mostrados na figura 22.

Primeiramente os centros  $U_2$  produzidos na fotodissociação  $OH^-$  à 52 K são termicamente destruídos à 70 K produzindo centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ . Posteriormente os centros  $U_{2x}$  (mais estáveis do que os centros  $U_2$ ) são termicamente destruídos à 180 K produzindo mais centros  $H_2O^-$ . Finalmente os centros  $H_2O^-$  são termicamente destruídos à 260 K produzindo centros F. Esse resultado é muito importante e vem confirmar que os centros F produzidos já na fotodissociação  $OH^-$  em KI à 77 K não podem ser provenientes da instabilidade térmica dos centros  $H_2O^-$  durante o processo de fotodissociação  $OH^-$  (77 K) pois foi provado que os centros  $H_2O^-$  são estáveis termicamente em KI até - 250 K.

Numa segunda etapa mediu-se cuidadosamente o estiramento do íon  $OH^-$  através da medida da absorção infravermelha localizada em 2774,6 nm com uma resolução de 1 nm na região da banda. Para tal utilizou-se um cristal de KI contendo uma concentração de  $OH^-$  aproximadamente 10 vezes maior ( $\sim 10^{-3} OH^-$ ) do que a normalmente utilizada. Todas as medidas de absorção infravermelha foram efetuadas à 8 K visando uma maior resolução de possíveis perturbações na banda  $OH^-$  que sofre uma drástica redução na sua largura a temperaturas do hélio líquido. A figura 23 mostra a produção acentuada de centros F obtida na fotodissociação de  $OH^-$  à 77 K nessa mesma amostra. A figura 24 mostra as alterações produzidas na banda de absorção do estiramento do  $OH^-$  após a fotodissociação  $OH^-$  à 77 K (curva cheia). A banda  $OH^-$  inicial posicionada em 2774,6 nm é reduzida de 34% do valor inicial e uma nova banda surge localizada em 2765 nm e deslocada para energia maior com relação à posição da absorção do estiramento do  $OH^-$  não perturbado (deslocamento de - 0,0015 eV). A figura 24 mostra o efeito da temperatura (curva 1  $\rightarrow$  10 K, 2  $\rightarrow$  50 K, 3  $\rightarrow$  90 K, 4  $\rightarrow$  130 K) na posição da banda em 2765 nm e compara com o efeito conhecido da temperatura no modo de estiramento do íon  $OH^-$  substitucional.

As seguintes observações experimentais mostram que essa banda IR (nova) em 2765 nm é devida à absorção do estiramento da ligação O-H em sua nova configuração: ou seja, de molécula  $OH^0$  intersticial ou de íon  $OH^-$  intersticial produzidos no processo de fotodissociação de  $OH^-$  em KI à 77 K. Essas observações são enumeradas a seguir:

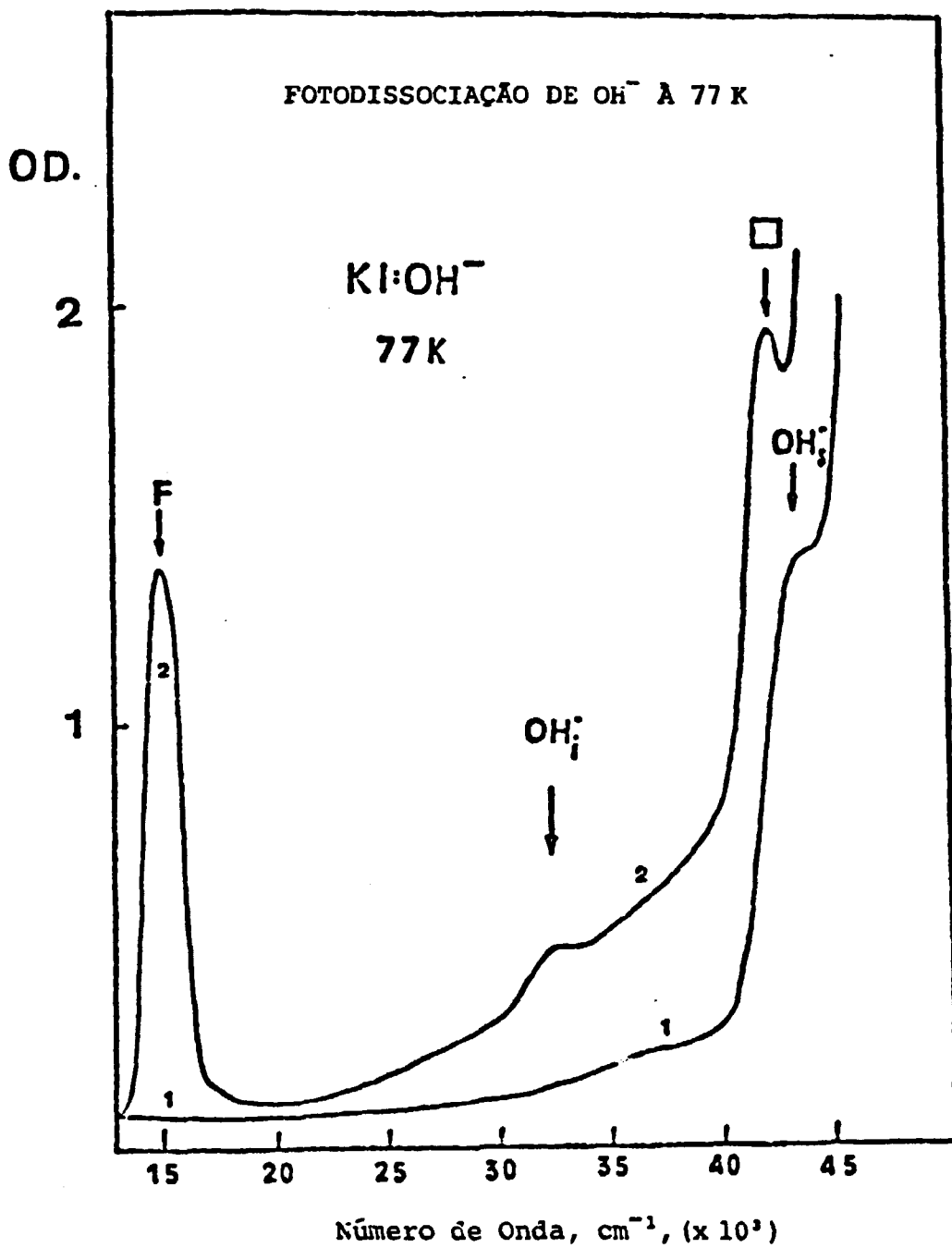


FIGURA 19. Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI:OH<sup>-</sup> à 77 k.

1. Espectro inicial medido à 77 K.
2. Após 15 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) monocromática em 230 nm com Xe 150 W.

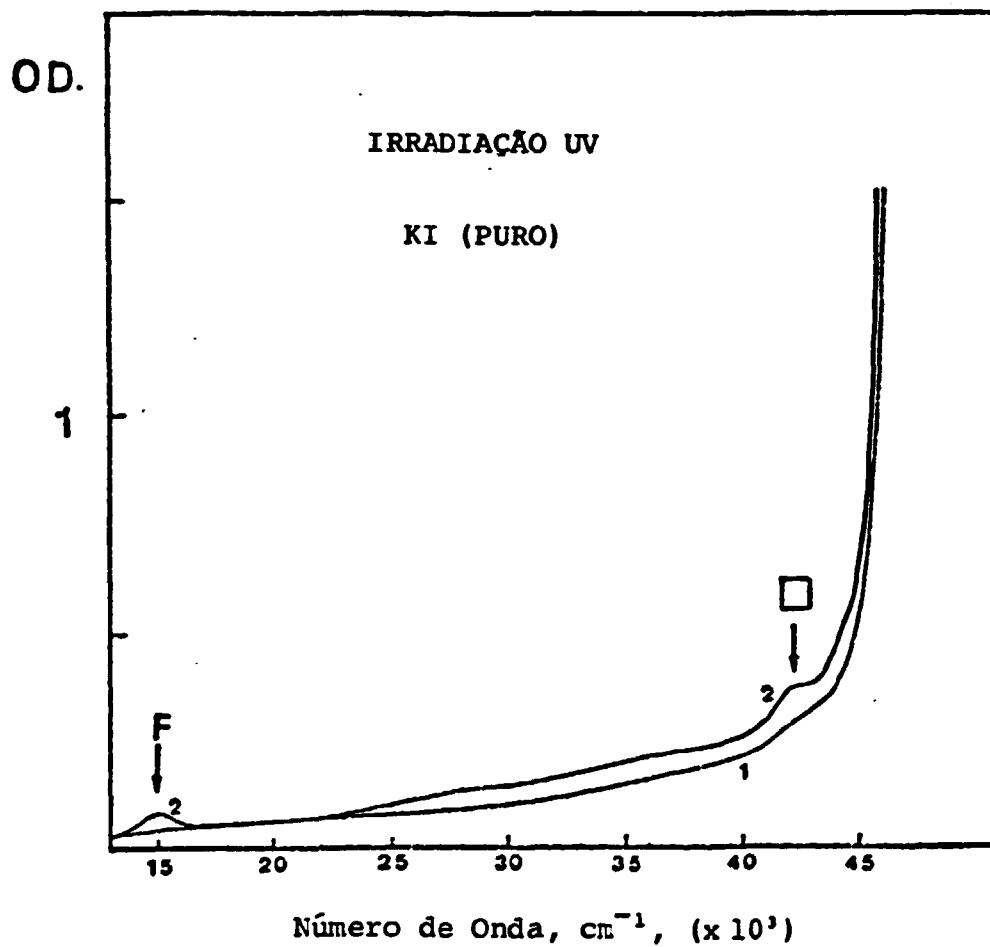


FIGURA 20. Efeito da irradiação UV em KI puro da Harshaw à 77 K.

1) Espectro inicial.

2) Após 16 horas de irradiação UV em 230 nm com Xe 150 W.



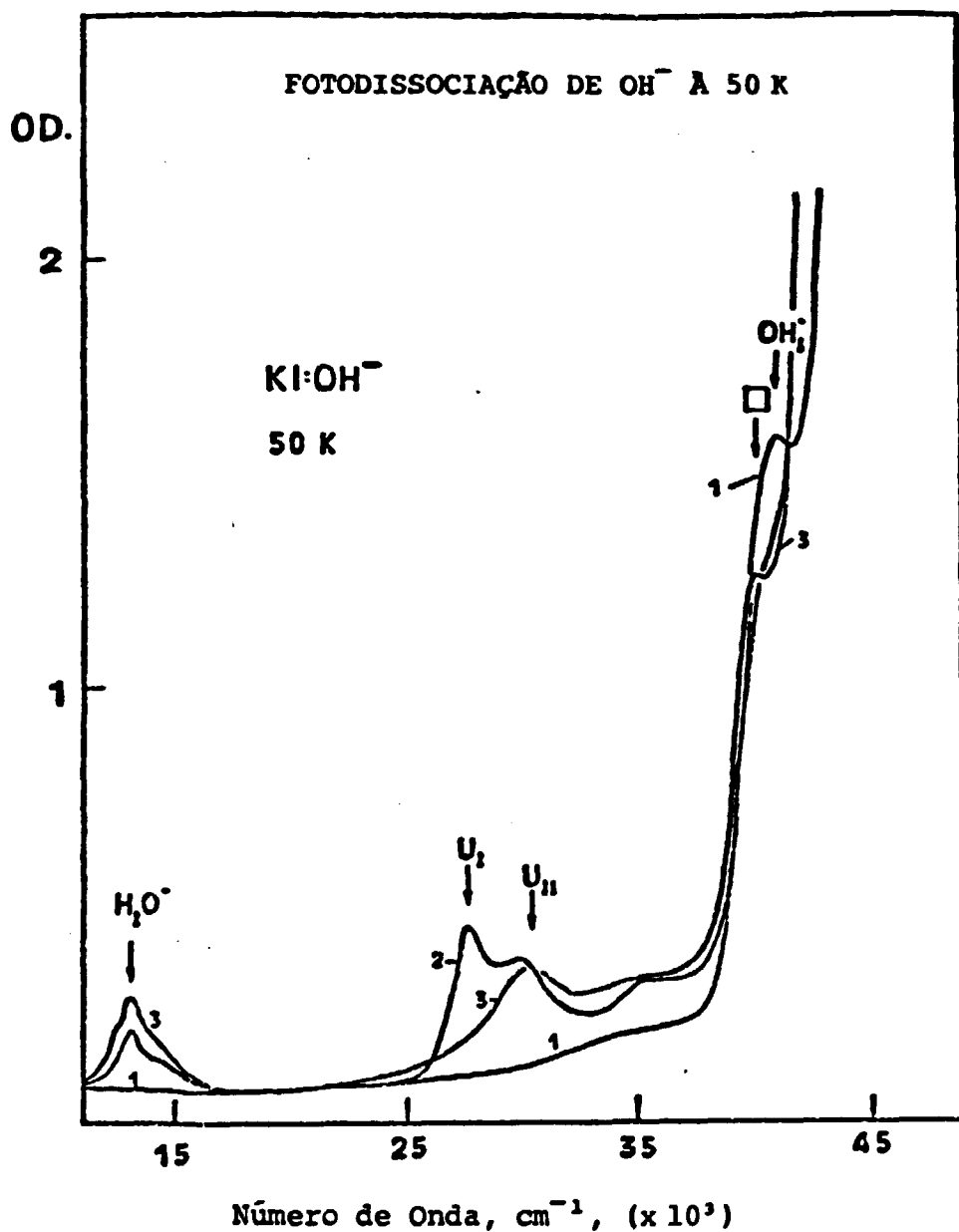


FIGURA 21. Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 50 K.

- 1) Espectro inicial medido à 50 K.
- 2) Após 12 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) monocromática em 230 nm com Xe 150 W.
- 3) Após mais 16 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) à 50 K.

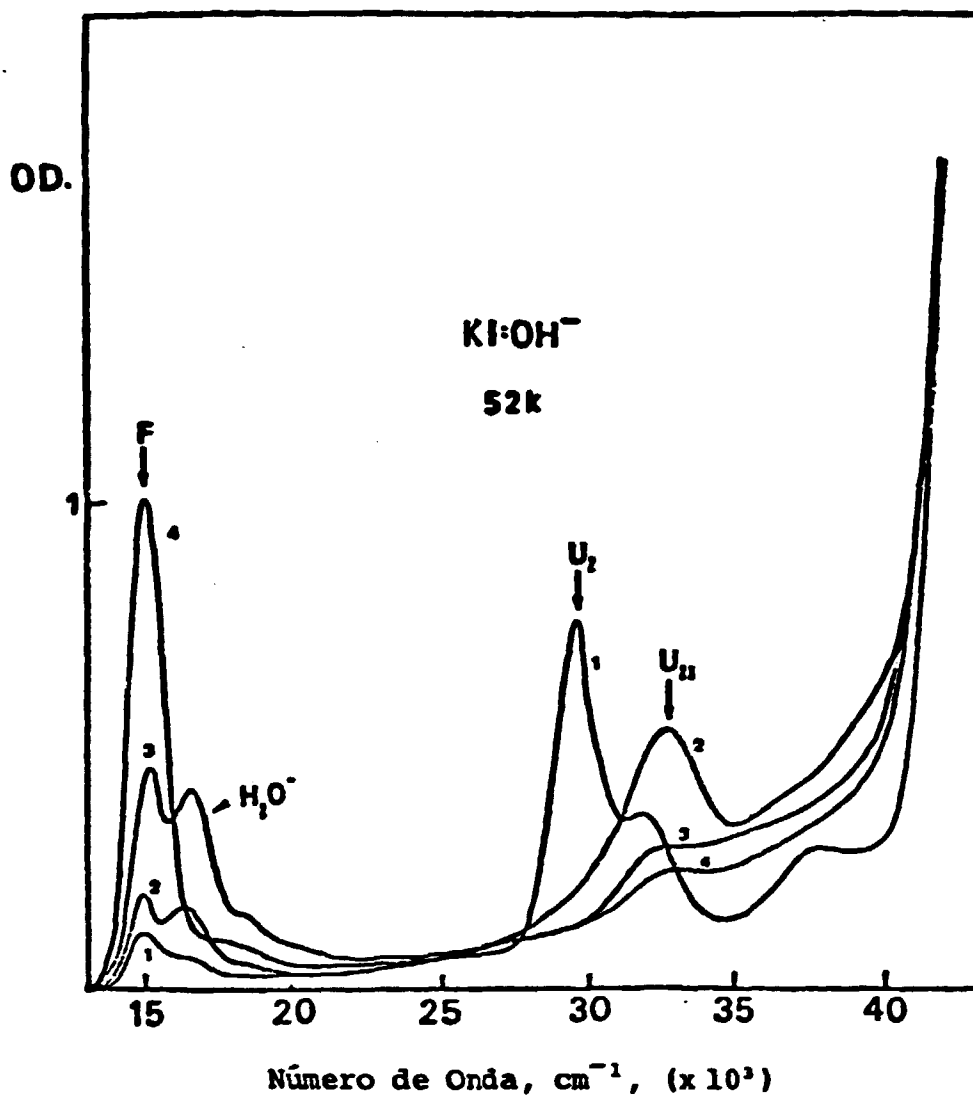
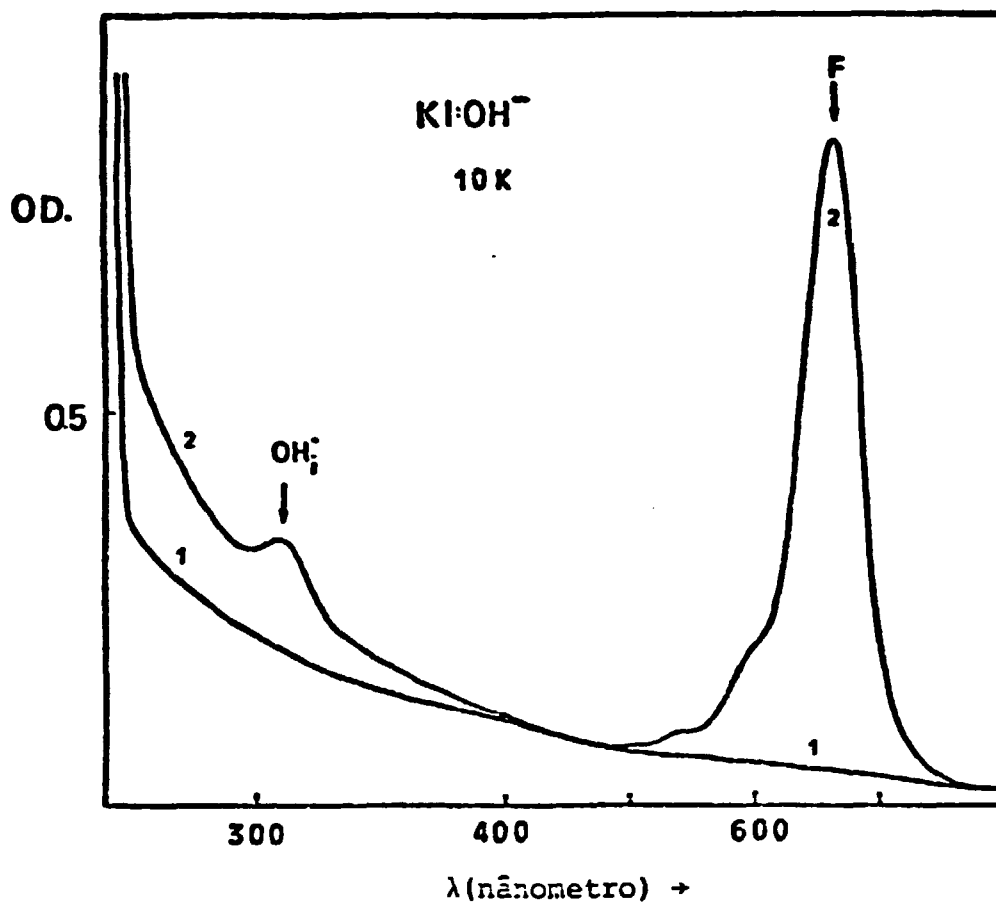


FIGURA 22. Estabilidade térmica dos produtos da fotodissociação de OH<sup>-</sup> à 50 K.

- 1) Após fotodissociação de OH<sup>-</sup> à 50 K (irradiação UV (230 nm) durante 15 horas com Xe 150 W).
- 2) Após pulso de temperatura até 67 K.
- 3) Pulso até 177 K.
- 4) Pulso até 260 K.



**FIGURA 23.** Produção de centros F em KI (contendo alta concentração de OH<sup>-</sup> - 10<sup>-3</sup> mol %) à 77 K.

1) Espectro inicial.

2) Após 15 horas de irradiação UV(OH<sup>-</sup>) monocromática em 230 nm com Xe 150 W.

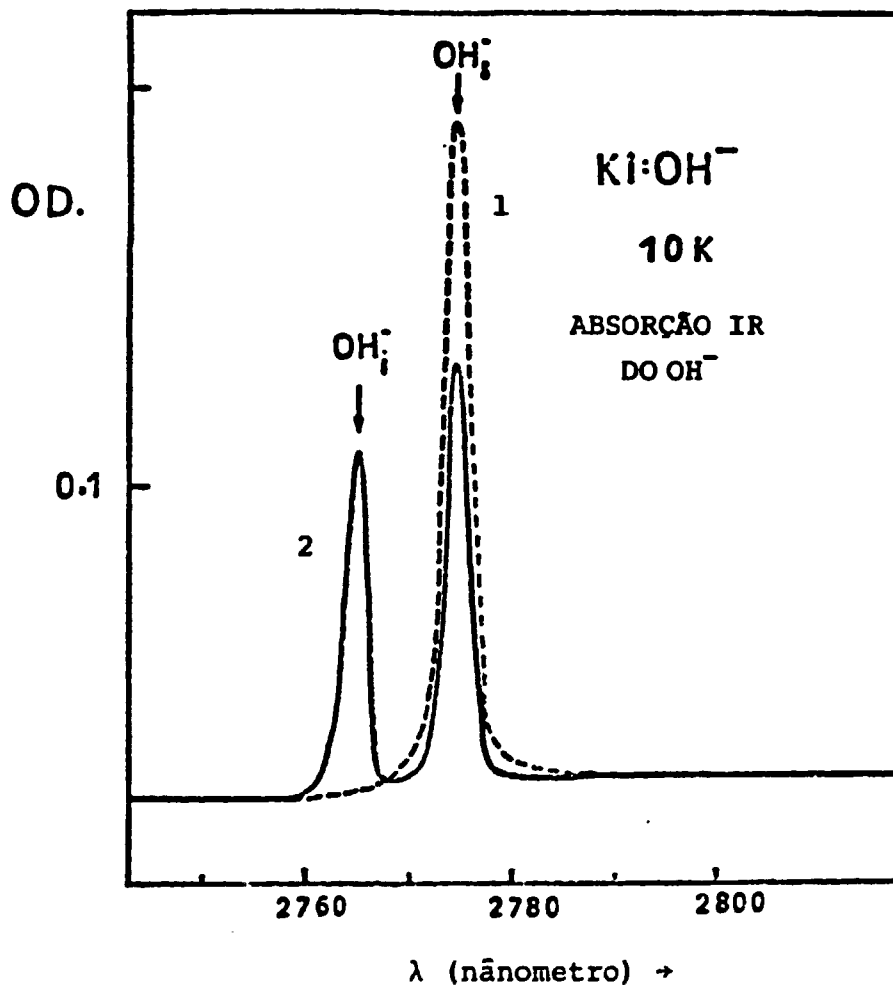
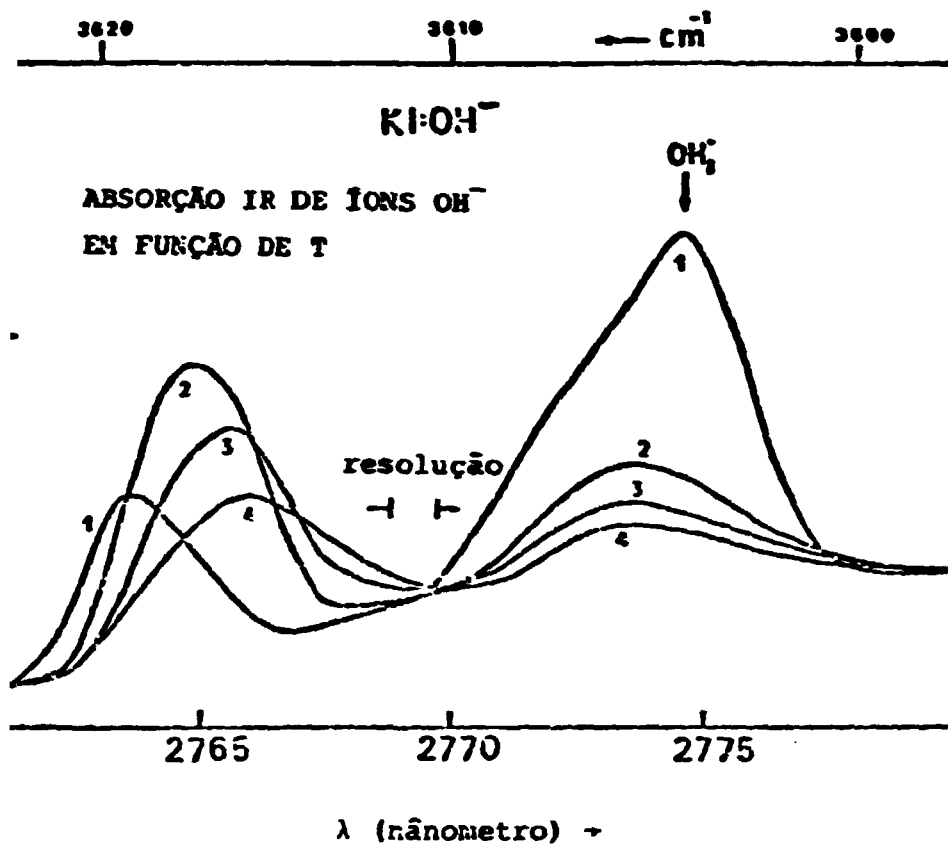


FIGURA 24. (a). Medida da absorção infravermelha do íon OH<sup>-</sup> substituído por OH<sup>-</sup> em KI contendo 10<sup>-3</sup> mol % de OH<sup>-</sup>, à 10 K com o espectrofotômetro Cary 17 DX.

- 1) Espectro IR inicial à 10 K.
- 2) Após 15 horas de irradiação UV(OH<sup>-</sup>) em 230 nm à 77 K.



(b). Efeito de temperatura nas bandas de absorção IR de íons OH<sup>-</sup> em KI foto-dissociação.

- 1) Medida à 10 K após 15 horas de irradiação UV (OH<sup>-</sup>) em 230 nm (à 77 K) com Xe 150 W.
- 2) Medida à 50 K.
- 3) À 90 K.
- 4) À 130 K.

1. A banda IR em 2765 nm é produzida somente na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em temperaturas acima ou da ordem de 77 K (não é produzida na fotodissociação à 50 K) indicando que esse mecanismo de produção de centros F (e consequentemente da banda IR em 2765 nm) é um processo assistido por fônons.
2. Essa banda IR é produzida juntamente com a formação de centros F e  $\alpha$  onde não se observa centros de hidrogênio e de oxigênio separadamente.
3. Seu máximo de absorção se localiza no lado de maior energia da banda de absorção do modo de estiramento do centro  $\text{OH}^-$ , como o esperado para uma molécula OH situada numa posição intersticial cujo espaço disponível (intersticial) foi reduzido de - 36% do espaço substitucional.

V.3.1. Fotodestruição dos Centros F (à 50 K) Produzidos Diretamente na Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K ou Indiretamente na Destruição de Centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  à 300 K

A destruição óptica dos centros F produzidos diretamente na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K produz um aumento bastante nítido da banda em 312 nm e da banda  $\alpha$  em 238 nm (ambas também produzidas inicialmente com a banda F). A figura 25 mostra o efeito produzido nesse processo. A partir deste resultado conclui-se que o parceiro do centro F também produzido diretamente na fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  à 77 K captura o elétron F excitado produzindo a banda em 312 nm. Os seguintes argumentos experimentais levam a supor que a molécula  $\text{OH}^0$  intersticial é produzida diretamente na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 77 K:

1. A produção direta de centros F observada na destruição dos centros  $(\text{OH}^-)^*$  e a não observação de centros de hidrogênio e de oxigênio (na região de absorção UV-VIS-IR) mostra que o parceiro mais simples que equilibra a equação fotoquímica da destruição óptica dos centros F é o íon  $\text{OH}^0$  intersticial.
2. A verificação (para maior constatação experimental veja as seções V.4. e V.5.) de que esse mecanismo novo de fotodissociação do centro  $\text{OH}^-$  manifesta-se somente nas redes onde o espaço intersticial disponível é maior do que  $a_1 = 2,7 \text{ \AA}$  está de acordo com a produção de moléculas

$\text{OH}^\bullet$  que necessitam de mais espaço intersticial para a acomodação na rede.

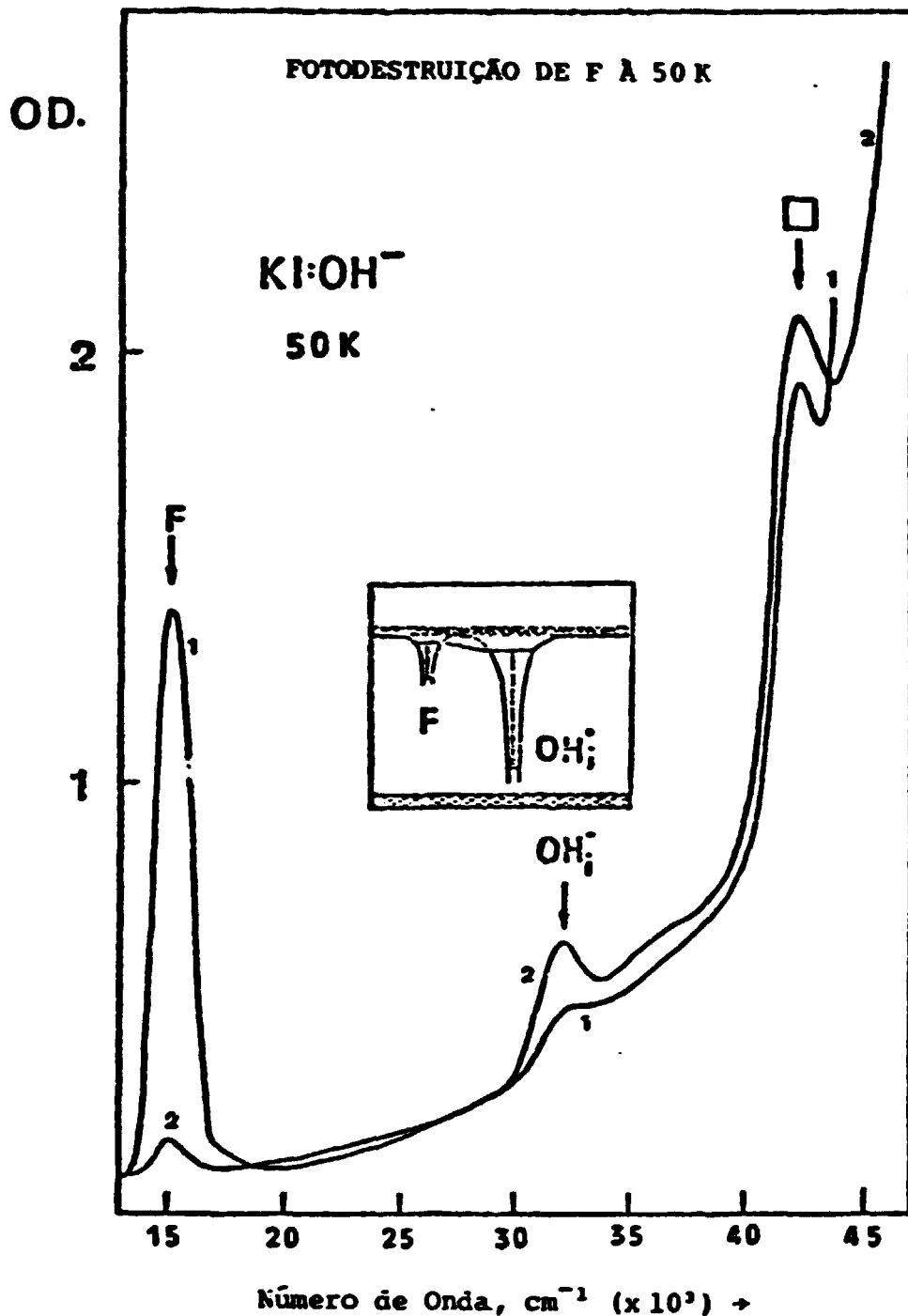
3. A produção de uma nova banda de absorção (em 2765 nm) no infravermelho (no processo de fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K) indica a produção de um íon ou molécula OH com uma energia vibracional ("stretching") deslocada para energia maior possivelmente devido sua localização na posição intersticial (menos espaço  $\rightarrow$   $>$  constante de mola KI).

Numa segunda etapa estudou-se a fotodestruição dos centros F produzidos indiretamente na destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  à 300 K em KI. Nesse caso observou-se (veja figura 26) um efeito semelhante ao obtido na destruição óptica dos centros F produzidos diretamente na destruição dos centros  $\text{OH}^-$ . Paralelamente à destruição da banda F ocorre produção da banda em 312 nm e da banda  $\alpha$  em 238 nm. A curva tracejada mostrada na figura 26 mostra a diferença entre os espectros de absorção final (após a fotodestruição F) menos o de absorção inicial (medido após a produção térmica de F). Esse tipo de análise mostra claramente a banda F destruída e as bandas produzidas em 312 nm e em 238 nm ( $\alpha$ ). Mostra também um decréscimo nítido da absorção fundamental do cristal com a destruição de F. Considerando esses resultados conclue-se que:

1. Os produtos da destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KI não são os mesmos que os observados na destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KBr e RbBr. Estes produtos (em KI) devem ser idênticos aos produzidos juntamente com os centros F na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K (mecanismo II).
2. A destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KI à 300 K deve produzir além dos centros F, moléculas  $\text{OH}^\bullet$  intersticiais que posteriormente capturam os elétrons  $\text{F}^\bullet$  (durante a excitação óptica da banda F) produzindo íons  $\text{OH}^-$  intersticiais e vacâncias aniônicas (centros  $\alpha$ ). Estes íons  $\text{OH}^-$  intersticiais produzem a banda em 312 nm sendo que sua identificação não pode ser feita de forma positiva.

#### V.3.2. Destruição Térmica da Banda 312 nm e Recuperação dos Íons $\text{OH}^-$ Substitucionais

Na sequência de novos experimentos visando uma melhor compreensão da banda 312 nm estudou-se sua destruição térmica após a



**FIGURA 25.** Destruição óptica dos centros F produzidos na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em KI à 77 K.

- 1) Após 17 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) à 77 K com Xe 150W.
- 2) Após 21 horas de iluminação na banda F à 42 K com Xe 150 W + filtro de absorção KG-4 e vidro de 6 mm de espessura.



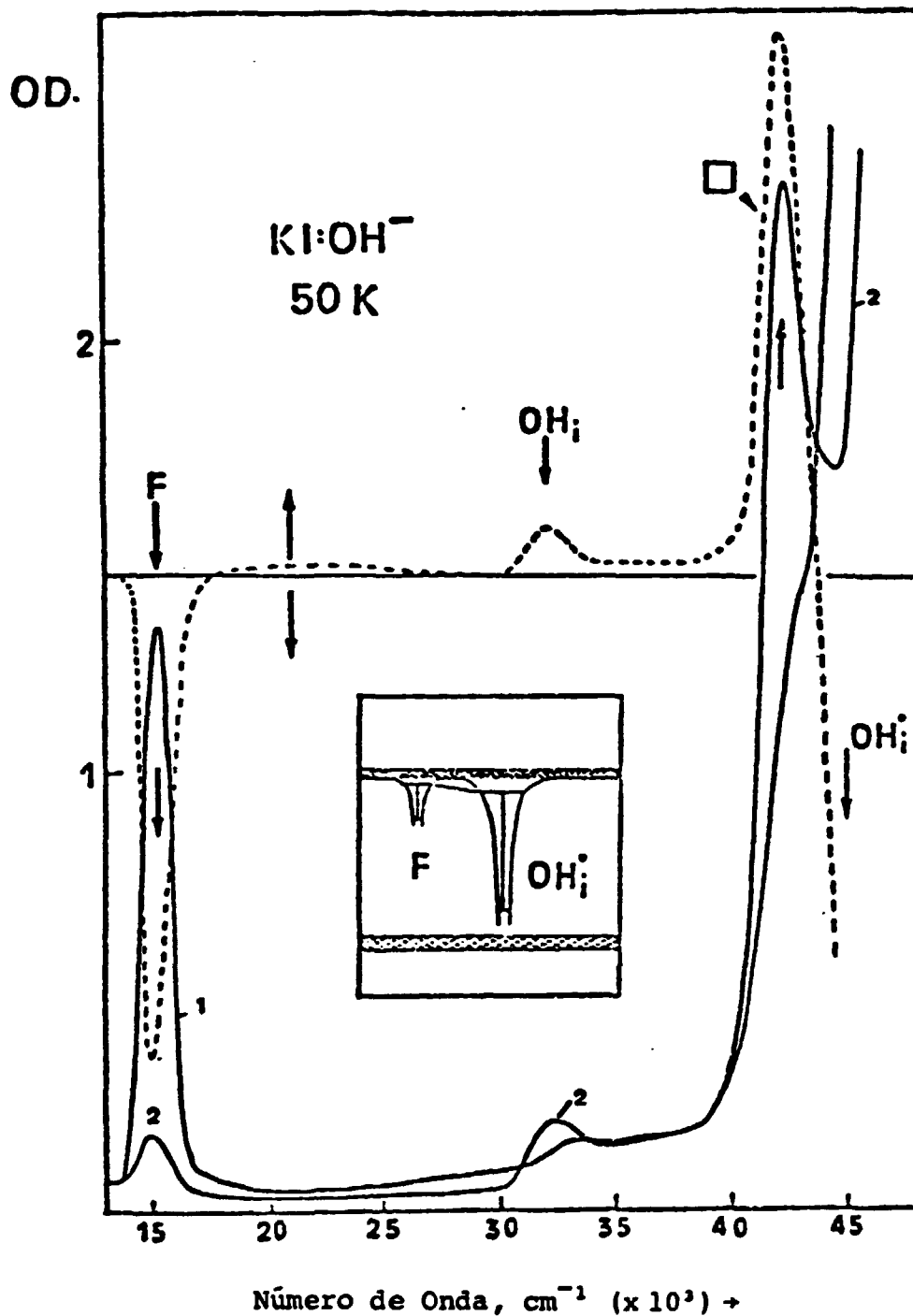


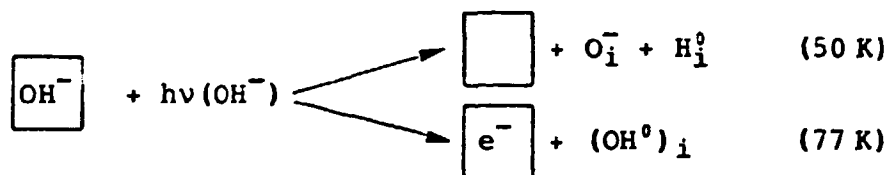
FIGURA 26. Destruição óptica dos centros F produzidos na destruição térmica de centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> em KI.

- 1) Após destruição térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> à 300 K.
- 2) Após 14 horas de iluminação na banda F à 52 K com Xe 150 W e filtros de absorção KG-4, GG-395 e vidro de 6 mm de espessura.

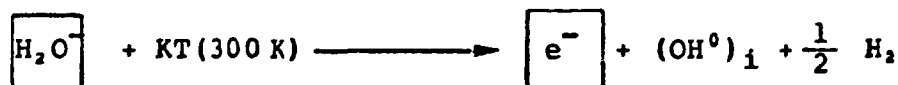
produção desta banda pela destruição óptica dos centros F (produzidos direta ou indiretamente). A figura 27 mostra os resultados obtidos para a destruição térmica da banda em 312 nm que é proveniente da destruição óptica dos centros F produzidos diretamente à 77 K. A figura 28 mostra o mesmo tipo de estudo sendo que nesse caso a banda em 312 nm foi produzida pela destruição óptica dos centros F produzidos indiretamente na destruição térmica dos centros  $H_2O^-$ . Nos dois casos estudados observa-se o mesmo efeito da temperatura. Primeiramente o pulso de temperatura até 240 K desloca a banda de 312 nm para 303 nm. Desloca-se também a posição da banda  $\alpha$  de 238 nm para 231 nm (" $\alpha$ "). Já o pulso de temperatura até 300 K destrói parcialmente as bandas em 303 nm e 231 nm (" $\alpha$ ") produzindo a banda  $OH^-$  (substitucional) em 230 nm. É evidente nesse caso que durante o tratamento térmico à 240 K ocorre a difusão da vacância na direção do íon  $OH^-$  intersticial produzindo o complexo  $(OH^-)_i$ .  $\square$  onde tanto a banda 312 nm ( $OH^-_i$ ) como a banda  $\alpha$  apresentam-se perturbadas e deslocadas. O tratamento térmico à 300 K produz uma destruição gradual desse complexo em favor da produção de centros  $OH^-$  (banda  $OH^-$  em 230 nm).

As seguintes equações fotoquímicas foram observadas para o KI:

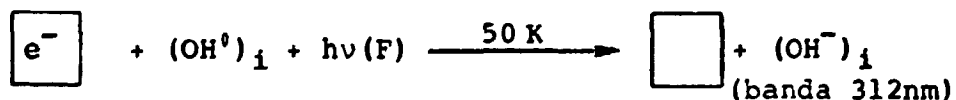
1. Fotodissociação de  $OH^-$



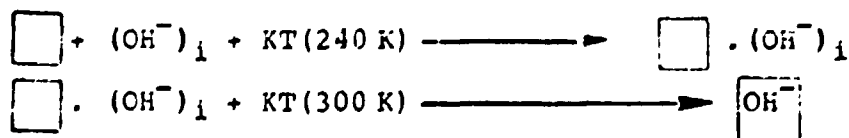
2. Destruição Térmica dos Centros  $H_2O^-$



3. Fotodestruição dos Centros F (à 50 K) Produzidos Direta ou Indiretamente na Fotodissociação de  $OH^-$



4. Destruição Térmica da Banda 312 nm



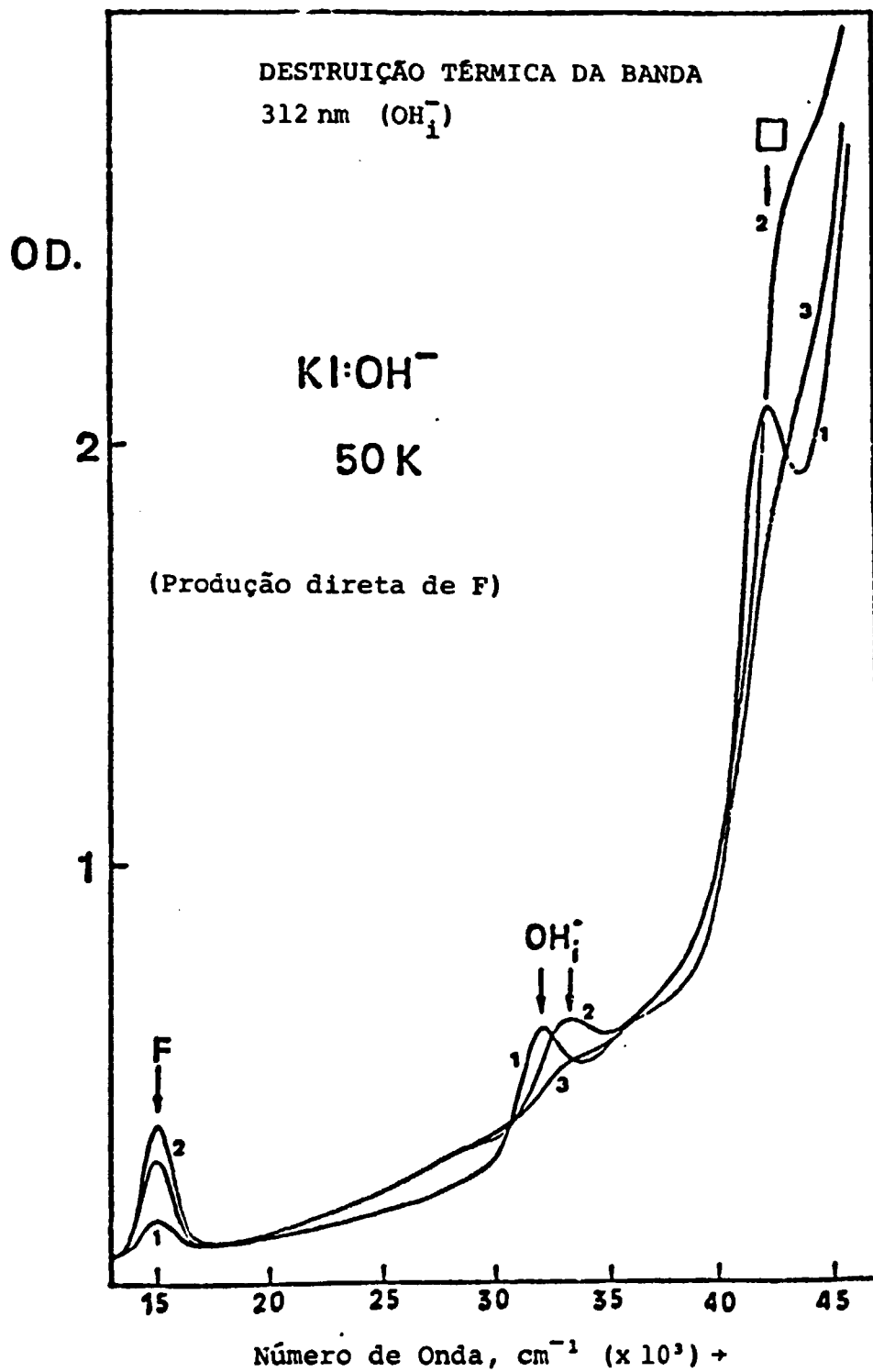


FIGURA 27. Destruição térmica da banda 312 nm em KI ( produzida na destruição óptica da banda F).

- 1) Após fotodestruição F à 52 K.
- 2) Após pulso de temperatura até 240 K.  $\text{OH}_1^-$  (312 → 303 nm)
- 3) Até 300 K.

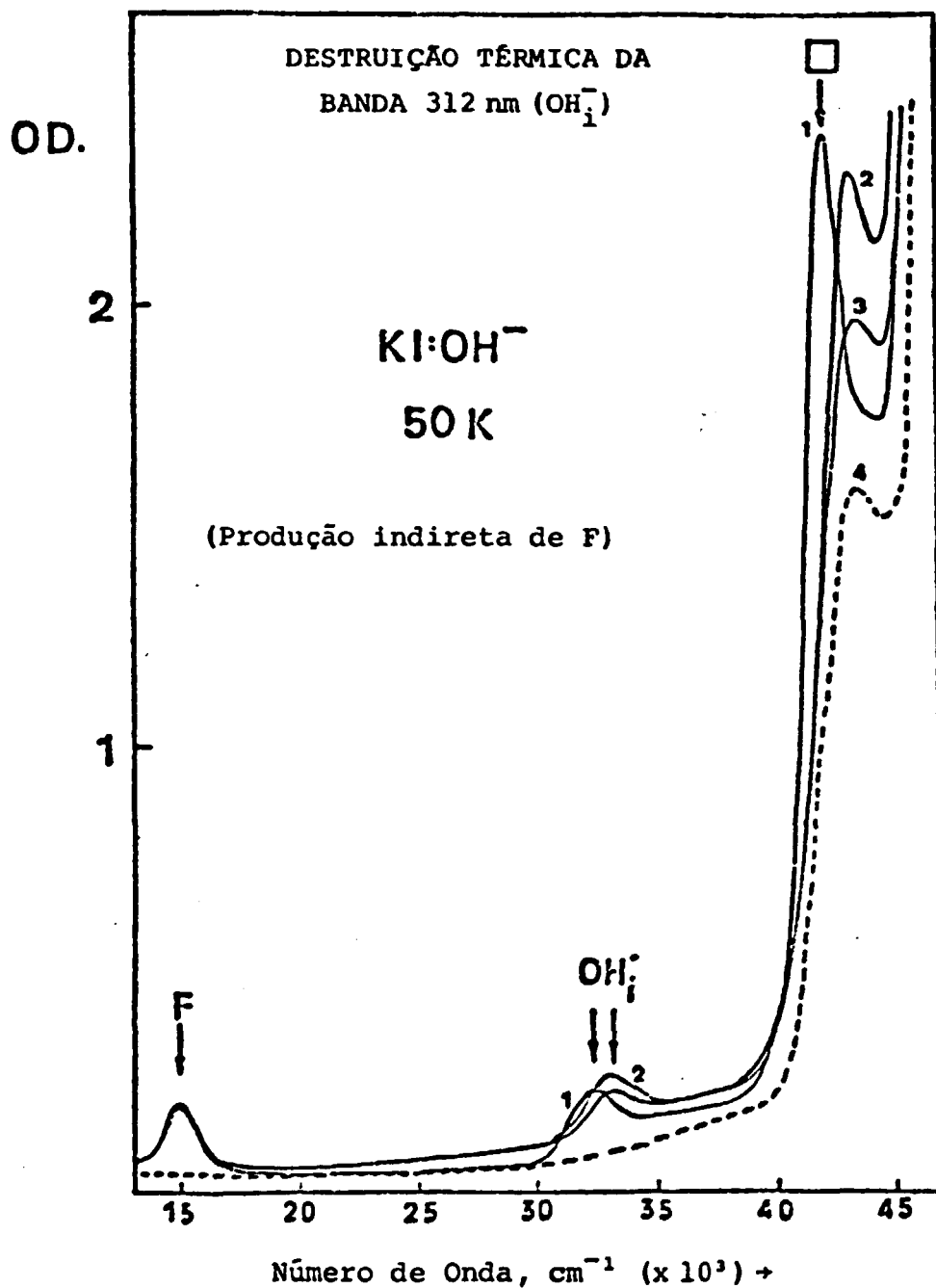


FIGURA 28. Tratamento térmico pulsado em  $\text{KI}:\text{OH}^-$  após a destruição óptica dos centros F produzidos inicialmente às custas de  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

1) Após a fotodestruição F à 52 K.

2) Após pulso de temperatura até 240 K.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH}_i^- \text{ (312 } \rightarrow \text{ 303 nm)} \\ \alpha \text{ (238 } \rightarrow \text{ 231 nm)} \end{array} \right.$

3) Até 300 K.

4) Espectro inicial antes da irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) para comparação.

A fotodissociação de  $\text{OH}^-$  no RbI mostrou resultados idênticos aos obtidos no KI. Isto é, produção direta de centros F à 77 K e a produção de átomos de hidrogênio e íons de oxigênio (intersticiais) quando efetuada à 50 K. As figuras 29 (a,b) mostram a produção da banda F e da banda em 349 nm (devida aos íons  $\text{OH}^-$  intersticiais) em consequência da destruição da banda  $\text{OH}^-$  (substitucional), localizada em 230 nm, sob irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) realizada à 77 K. Observou-se também que a fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K produz uma banda de absorção (IR) em 2769 nm que está deslocada para energia maior (0,0021 eV) com relação à banda de absorção de estiramento do centro  $\text{OH}^-$  substitucional (localizada em 2782 nm). A produção dessa nova banda e o efeito da temperatura são mostrados na figura 30 que compara os resultados (aqui medidos) com o efeito de temperatura na banda IR ( $\text{OH}^-$ ) normal.

Por outro lado, a mesma fotodissociação  $\text{OH}^-$  quando realizada à 50 K (em RbI) não produz banda IR nova; somente ocorre um decréscimo da absorção no infravermelho (2782 nm), veja a figura 31. Os resultados obtidos até aqui para o RbI confirmam a suposição inicial (para o KI) de que ocorre produção direta de centros F e moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais no processo de desexcitação ( $\text{OH}^-$ )\*, somente para as redes hospedeiras que possuem um espaço intersticial onde  $a_1 > 2,7 \text{ \AA}$  (KI  $\rightarrow a_1 = 2,73 \text{ \AA}$  e RbI  $\rightarrow a = 2,86 \text{ \AA}$ ).

Cabe esclarecer ainda que nesta seção, os estudos da estabilidade térmica dos produtos primários (centros  $U_2$ ) e secundários (centros  $U_{2x}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  e F) produzidos a partir da fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 50 K, mostram claramente (como no caso do KI) que os centros F produzidos diretamente na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K em RbI não podem ser provenientes da destruição (ou instabilidade) térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  durante a irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) em baixas temperaturas /  $T < 100 \text{ K}$ . Veja na figura 32 que nesse caso, o centro F só é produzido termicamente entre 220 e 250 K.

#### V.4.1. Fotodestruição dos Centros F (à 10 K) Produzidos Diretamente na Fotodissociação de $\text{OH}^-$ à 77 K

Da mesma forma que ocorre no KI, nesse caso, os centros F podem ser opticamente destruídos eficientemente à 10 K sob iluminação na banda F em 700 nm. Aqui porém, não se observou um aumento nítido e claro da banda em 349 nm com o decréscimo da banda F (reduzida à 33% do valor inicial). Também a banda IR em 2769 nm não variou com a destruição parcial da banda F. Somente observou-se um aumento do fundo de absorção da amostra na região do violeta e do ultravioleta

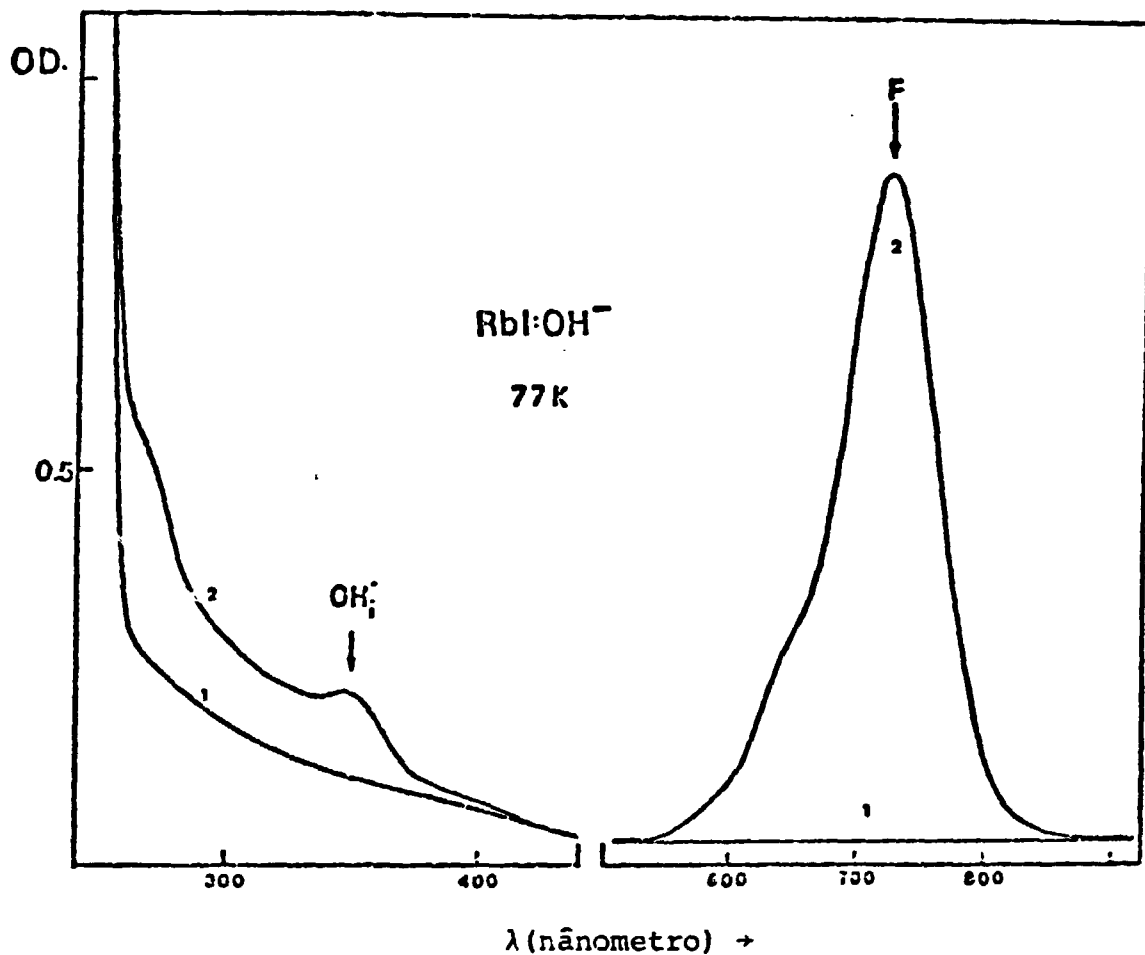


FIGURA 29 (a). Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K em  $\text{RbI:OH}$ .

1) Espectro inicial medido à 10 K.

2) Espectro medido à 10 K após 20 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) com Xe 150 W + filtro de interferência em 230 nm.

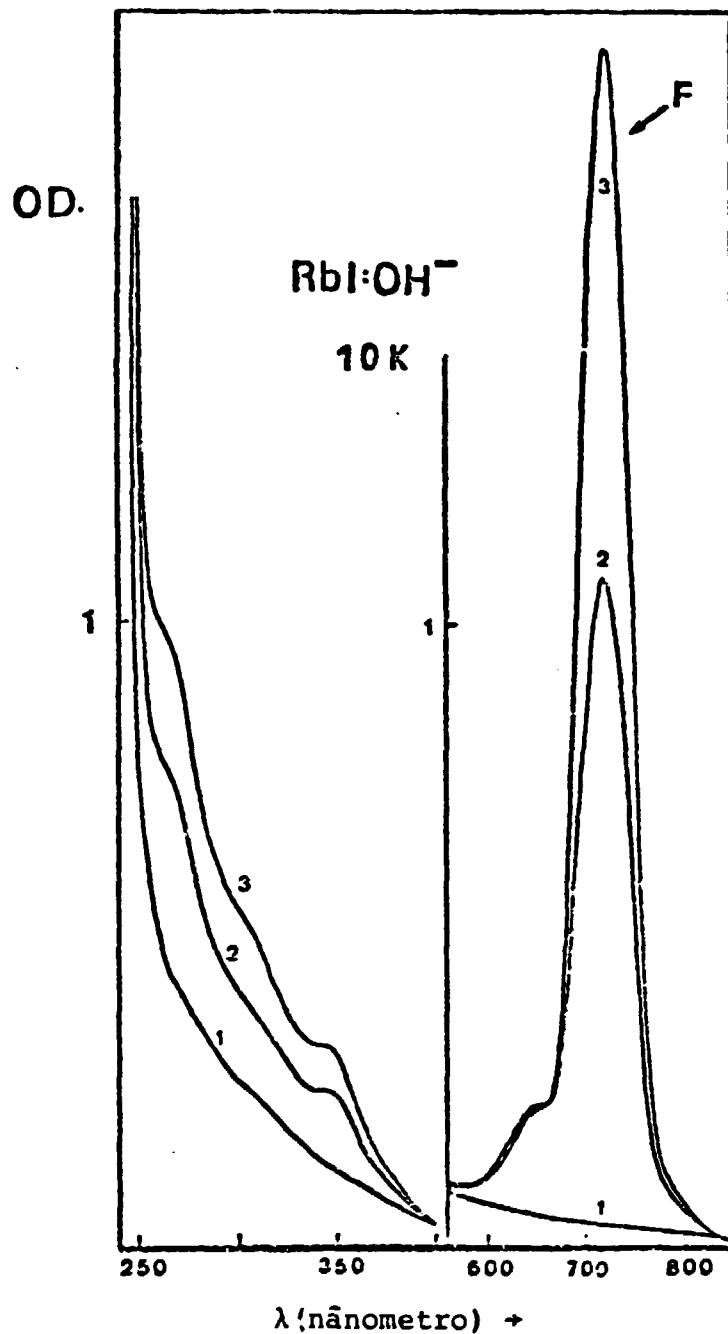


FIGURA 29 (b). Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em  $\text{RbI}:\text{OH}^-$  (0,5 mol % de  $\text{OH}^-$ ) à 77 K.

- 1) Espectro inicial medido à 77 K.
- 2) Após 15 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) com Xe 150 W + filtro de interferência em 230 nm.
- 3) Após mais 17 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) com Xe 150 W + filtro de interferência em 230 nm.

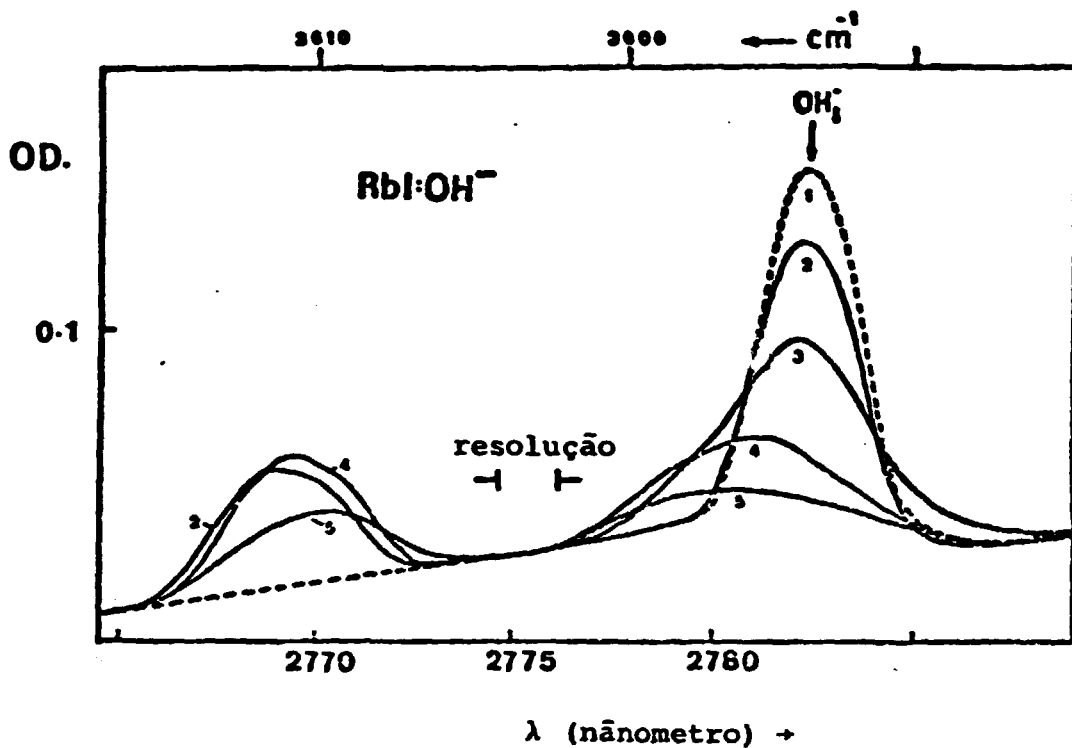


FIGURA 30. Absorção infravermelha (IR) ao redor da banda IR(OH<sup>-</sup>) em RbI:OH<sup>-</sup>.

- 1) Espectro inicial medido à 10 K (antes da irradiação UV).
- 2) Após 32 horas de irradiação UV(OH<sup>-</sup>) à 77 K.
- 3) Espectro medido à 30 K.
- 4) Espectro medido à 50 K.
- 5) Espectro medido à 90 K.



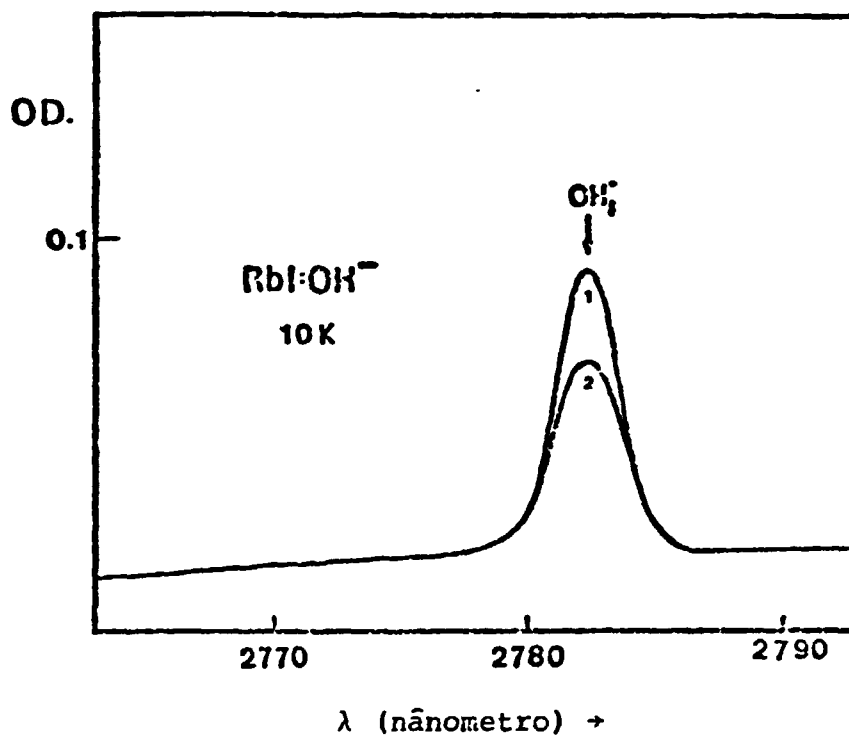


FIGURA 31. Efeito da irradiação UV(OH<sup>-</sup>) à 10 K na banda IR de íons OH<sup>-</sup> substitucionais em RbI.

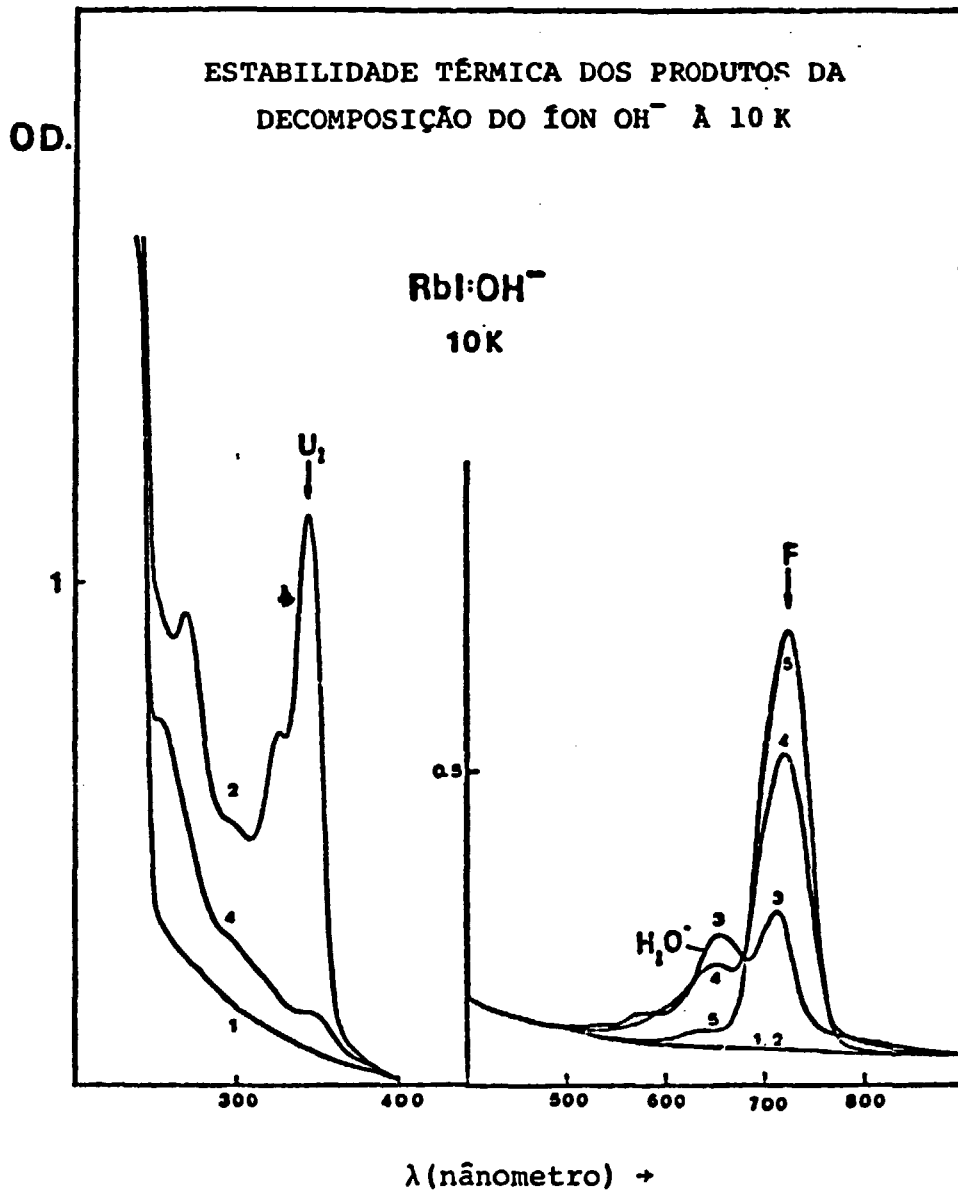


FIGURA 32. 1) Espectro inicial medido à 10 K.  
 2) Após 16 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) à 10 K com Xe 150 W + filtro de interferência em 230 nm.  
 3) Após pulso de temperatura até 80 K.  
 4) Após pulso até 220 K.  
 5) Após pulso até 285 K.

(veja as curvas 1, 2, 3 da figura 33). Embora os resultados para a fotodestruição de F em RbI não sejam muito claros, o importante é que a produção direta de centros F na fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K vem confirmar uma vez mais que este mecanismo é extremamente dependente do parâmetro da rede. Continuando nessa linha de raciocínio surge a proposta de que esse mecanismo possa se manifestar em uma rede cujo espaço intersticial seja ligeiramente menor do que o espaço crítico (onde  $a_i = 2,7 \text{ \AA}$ ) porém impurificada com íons substitucionais positivos ou negativos e menores do que os íons da rede. Espera-se nesse caso, que o pequeno tamanho da impureza (quando presente em grande quantidade -  $10^{-2}$  partes/mol) aumente o espaço intersticial disponível ao redor do íon  $\text{OH}^-$  aumentando a chance de produção direta de centros F. Para tal cresceu-se os cristais:

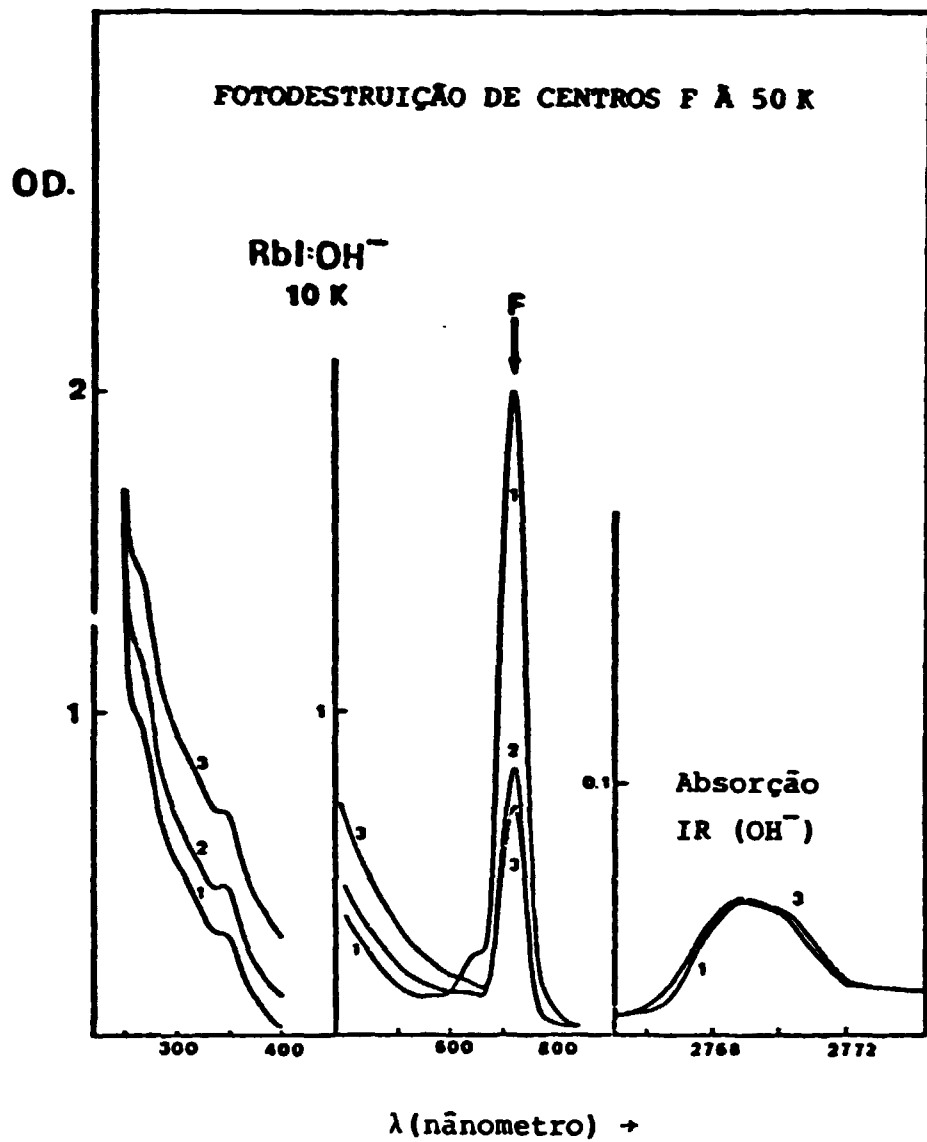


#### V.5. FOTODISSOCIAÇÃO DE $\text{OH}^-$ EM $\text{KBr} + 2\% \text{F}^-$

Com a introdução de alta concentração de fluor, o cristal de KBr apresentou os dois mecanismos de fotodissociação  $\text{OH}^-$  verificados anteriormente para o KI e RbI:

- I) Que conduz à quebra da molécula.
- II) Que conduz à produção direta de centros F.

A figura 34 mostra os resultados obtidos na fotodissociação (à 77 K) gradativa (curvas 1 → 4) do íon  $\text{OH}^-$  nessa rede impurificada. Nesse caso, ocorre a manifestação dos dois canais de fotodissociação. O canal I é evidenciado pela produção de centros U, e o canal II pela formação direta de centros F. A fim de tornar mais evidente a formação de centros F, irradiou-se uma segunda amostra desse cristal mais intensamente também à 77 K. Os resultados obtidos são mostrados na figura 35. Observa-se uma acentuada produção de centros F (O.D = 2) é uma nítida e clara produção da banda  $\text{OH}_1^-$  com máximo de absorção em 333 nm. Devido à grande produção de centros F, observou-se também a formação de centros U em consequência da captura de átomos de hidrogênio móveis (produzidos pelo canal I) pelo centro F nas suas vizinhanças. A formação de centros U é um resultado evidente da mistura dos dois canais de fotodissociação de  $\text{OH}^-$  possíveis devido o aumento do espaço intersticial criado pela substituição de um  $\text{Cl}^-$  pelo  $\text{F}^-$  nas vizinhanças do íon  $\text{OH}^-$ . Esse modelo implica que, nesse caso, o íon  $\text{OH}^-$  não entra na rede distribuído estatisticamente e sim entra na



**FIGURA 33.** Fotodestruição de centros F produzidos diretamente às custas de centros  $\text{OH}^-$ .

- 1) Espectro medido à 10 K após 32 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) à 77 K com Xe 150 W + filtro de interferência em 230 nm.
- 2) Após 1 hora de iluminação na banda F à 50 K com Xe 150 W.
- 3) Após mais 1 hora de iluminação F ídem 2.

rede junto com a impureza  $F^-$  (\*\*).

Por outro lado, a fotodissociação de  $OH^-$  nessa mesma matriz de KBr contendo 2% de  $F^-$ , quando realizada à 50 K, produz somente átomos de hidrogênio intersticiais (centros  $U_1$ ) e íons de oxigênio substitucionais (centros  $O_1^-$ ) exatamente como foi verificado anteriormente para o KBr puro (seção V.1.). A figura 36 mostra a destruição parcial da banda  $OH^-$  e a formação da banda  $O_1^-$  com máximo de absorção em 196 nm. A figura 37 mostra a estabilidade dos produtos da fotodissociação de  $OH^-$  à 50 K em KBr + 2%  $F^-$ . Inicialmente o pulso de temperatura até 126 K destrói os centros  $U_1$  e produz os centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ . Estes centros  $H_2O^-$  são destruídos termicamente à 285 K produzindo os centros F. A figura 38 mostra o efeito do pulso de temperatura até 285 K na banda  $O_1^-$  (196 nm) mostrando o quase total desaparecimento desta banda (196 nm) e o surgimento das bandas  $\beta$  (192 nm) e banda U (produzida na destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  como já foi estudado anteriormente na referência 48).

#### V.5.1. Fotodestruição dos Centros F Produzidos Diretamente na Fotodissociação de $OH^-$

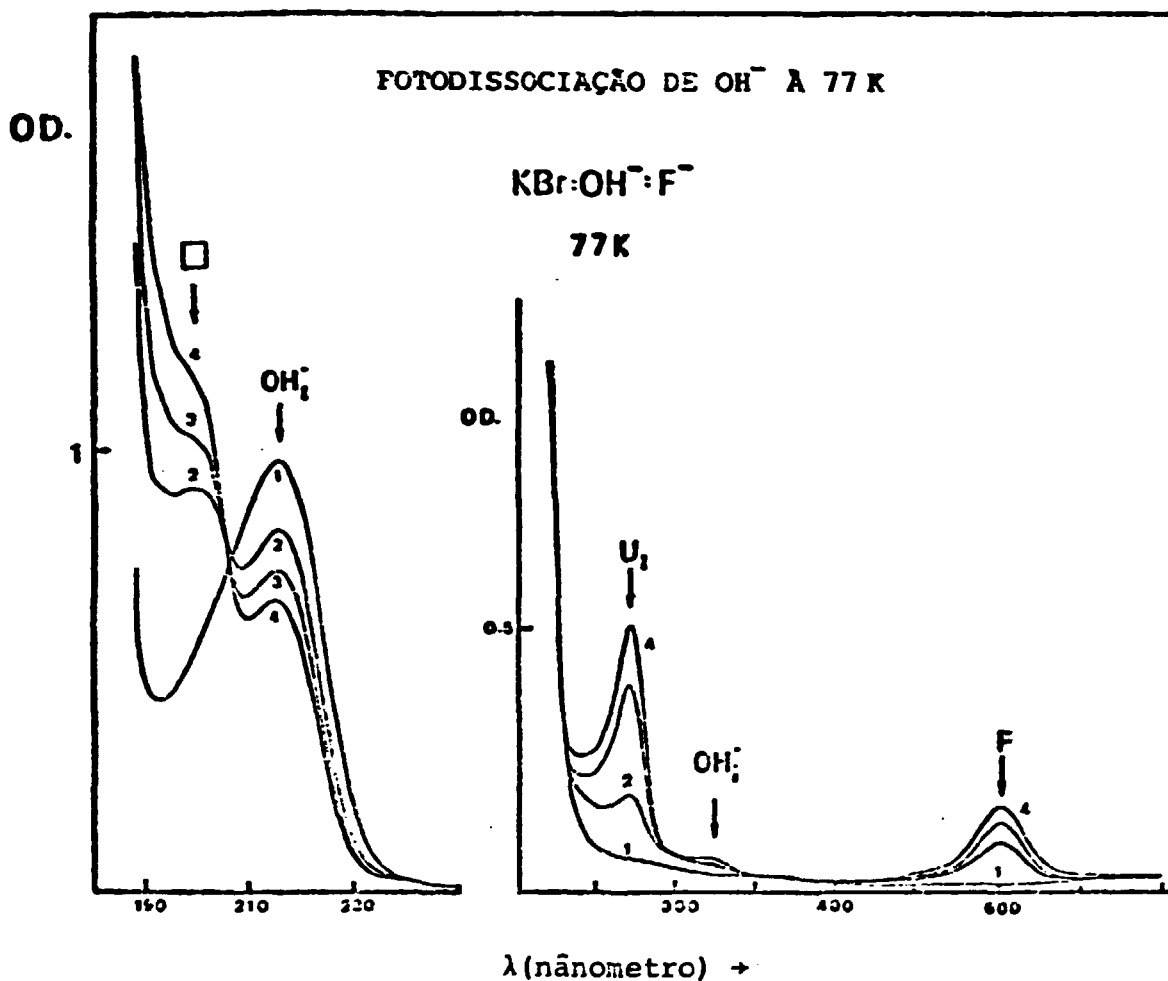
A destruição óptica quase total dos centros F produzidos diretamente na fotodissociação de  $OH^-$ , produziu um aumento marcante da banda 333 nm (devida a absorção dos íons  $OH^-$  intersticiais). Além desse efeito pronunciado, observou-se também a destruição total da pequena quantidade de centros  $U_1$  e a consequente formação de centros U. Os resultados desse tratamento óptico são mostrados na figura 39.

#### V.5.2. Fotodestruição dos Centros F Produzidos na Destruição Térmica dos Centros $H_2O^-$

De forma contrária ao que foi observado e mencionado na Seção V.5.1., a destruição óptica dos centros F produzidos na destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  à 285 K, não produz a banda 333 nm. Observa-se somente a formação da banda  $\alpha$  em 202 nm e o decréscimo da banda  $\beta$  em 192 nm. Esses resultados são indicados na figura 40. Isso mostra que na destruição térmica de centros  $H_2O^-$  não há produção de íons  $OH^\bullet$  intersticiais, isto é, o átomo de oxigênio precisa estar independente do átomo de hidrogênio. No processo de destruição óptica dos centros F, estes átomos de oxigênio intersticiais ( $O_1^-$ ) capturam o elétron  $F^*$  produzindo íons de oxigênio negativos ( $O_1^-$ ) localizados intersticialmente. Nesse processo o átomo de hidrogênio móvel precisa reagir com

---

\*\* Caso contrário, somente 24% dos íons  $OH^-$  seriam responsáveis pelo efeito observado.



**FIGURA 34.** Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em  $\text{KBr} + 2\% \text{F}^-$  (à 77 K).

- 1) Espectro inicial medido à 77 K.
- 2) Após 15 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) utilizando uma lâmpada de Xe 150 W e um monocromador B&L posicionado em 216 nm e um filtro de interferência ARC em 214 nm.
- 3) Após mais 1 hora de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) com Xe 1000 W + monocromador B&L em 216 nm e filtro de interferência ARC em 214 nm.
- 4) Após mais 2 horas de irradiação UV ídem 3.

FOTODISSOCIAÇÃO DE  $\text{OH}^-$  A 77 K

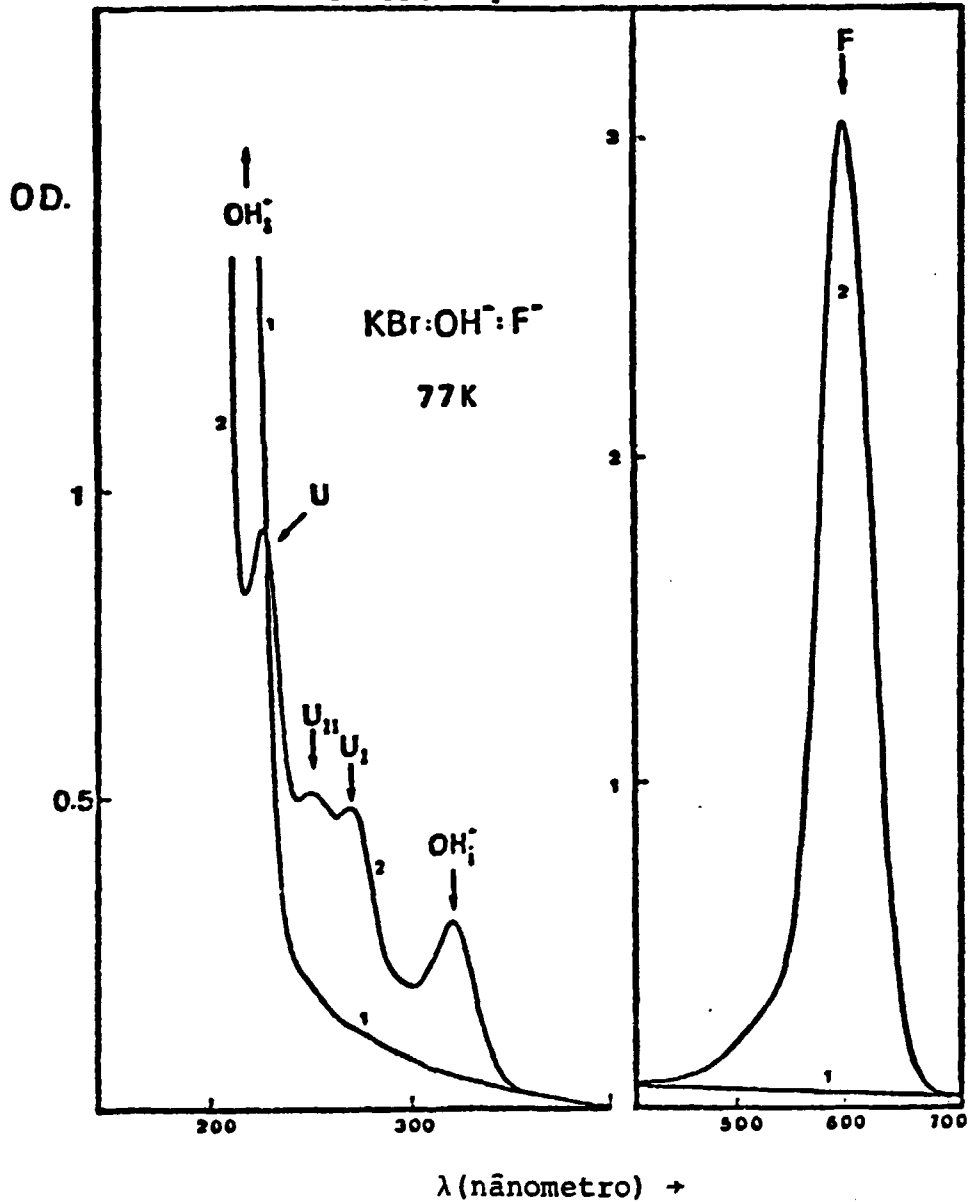


FIGURA 35. Formação acentuada de centros F as custas de íons  $\text{OH}^-$  substitucionais em  $\text{KBr} + 2\% \text{F}^- + 10^{-3}\% \text{OH}^-$  à 77 K.

1) Espectro inicial medido à 77 K.

2) Após 16  $\frac{1}{2}$  horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) à 77 K com Xe 150 W mais filtro de interferência em 214 nm (com 47% de T).

FOTODISSOCIAÇÃO DE  $\text{OH}^-$  À 50 K

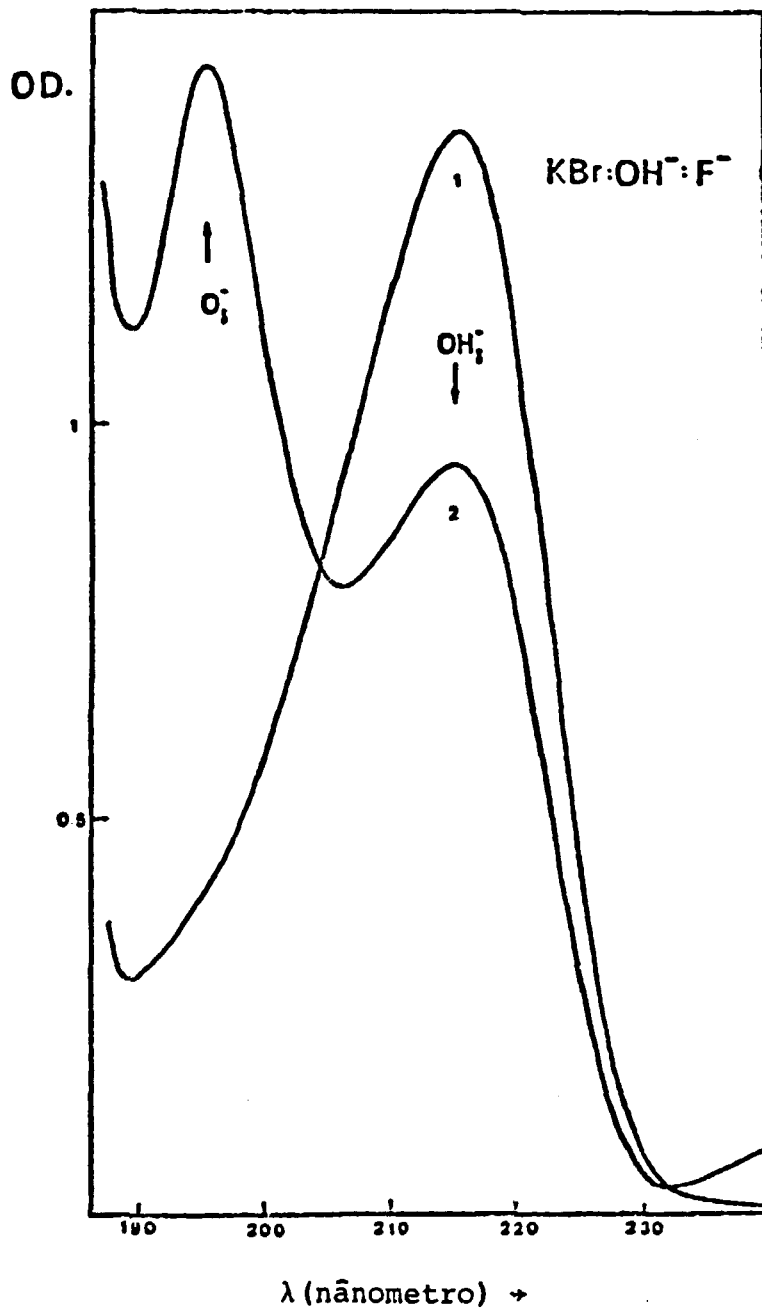


FIGURA 36. 1) Espectro inicial medido à 50 K.

2) Após 15  $\frac{1}{2}$  horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) monocromática em 216 nm utilizando uma lâmpada Xe 150 W e monocromador Bauch & Lomb.



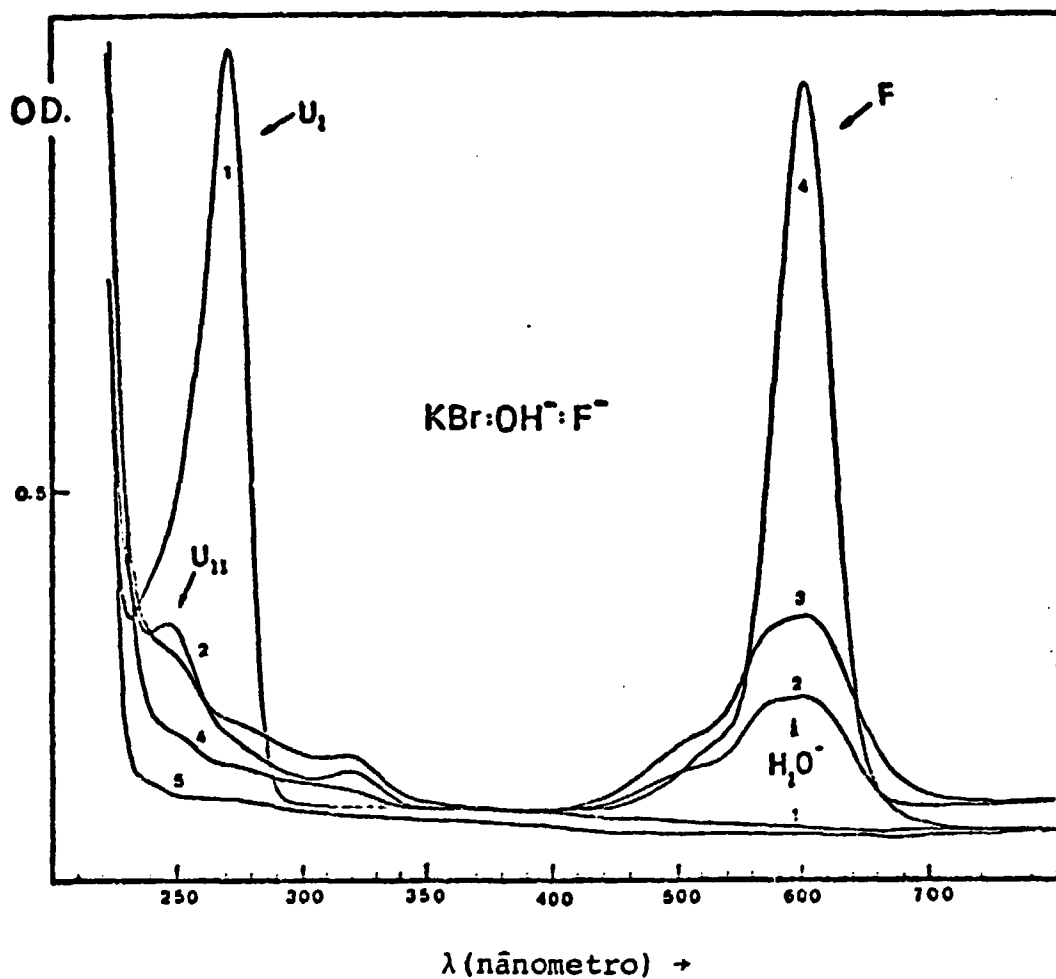


FIGURA 37. Estabilidade térmica dos produtos da fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 50 K em  $\text{KBr} + 2\% \text{F}$ .

- 1) Após  $15 \frac{1}{2}$  de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) à 50 K.
- 2) Após pulso de temperatura até 126 K.
- 3) Após pulso de 215 K.
- 4) Após pulso de 285 K.
- 5) Espectro medido inicialmente à 50 K (antes da irradiação UV).

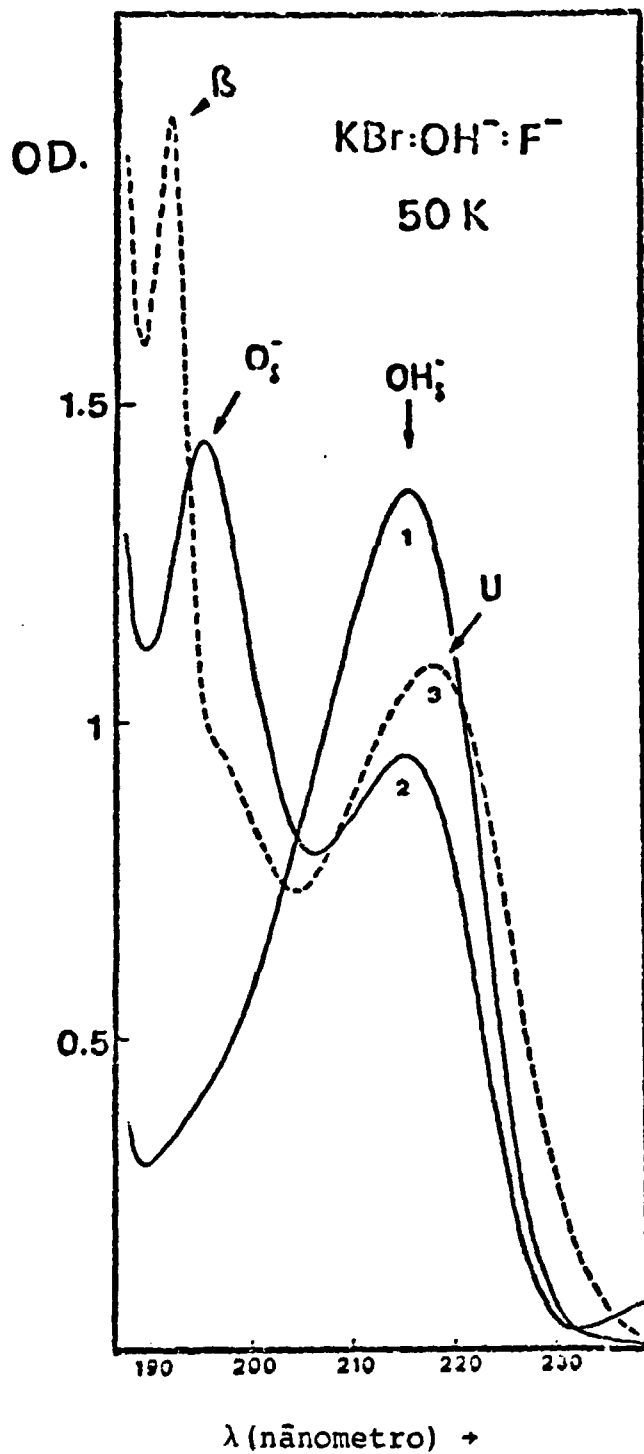


FIGURA 38. Destruição térmica da banda  $O_2^-$  em  $KBr + 2\% F^- + OH^-$ .

- 1) Espectro inicial medido à 50 K antes da irradiação UV.
- 2) Após 15  $\frac{1}{2}$  horas de irradiação UV ( $OH^-$ ) à 50 K.
- 3) Após pulso de temperatura até 285 K.

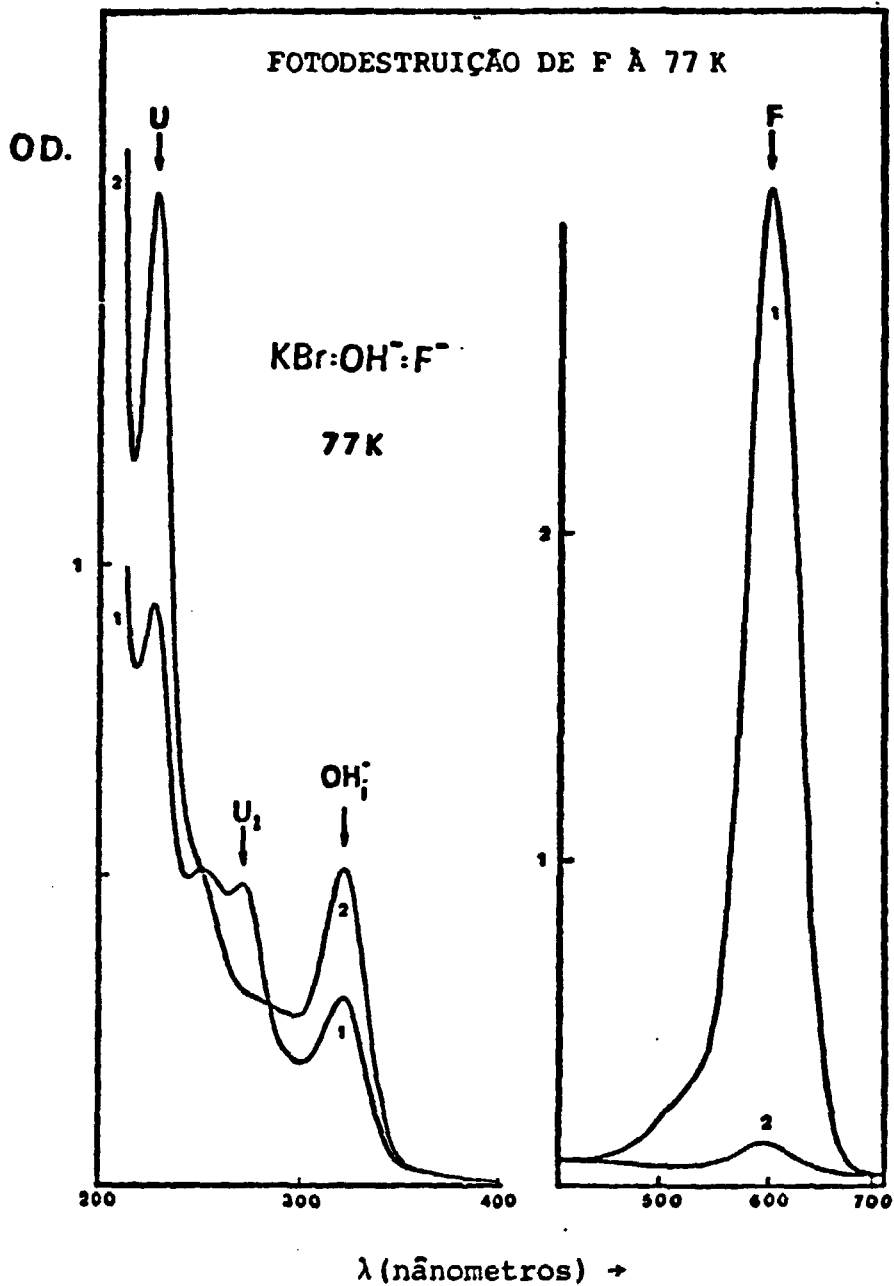


FIGURA 39. Destruição óptica dos centros F produzidos diretamente na fotodissociação de OH<sup>-</sup> à 77 K em KBr + 2% F<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>.

- 1) Espectro medido à 77 K após a fotodissociação de OH<sup>-</sup>.
- 2) Após 16 horas de iluminação na banda F à 77 K utilizando uma lâmpada de Xe 150 W e filtro de interferência em 600 nm (Oriol).

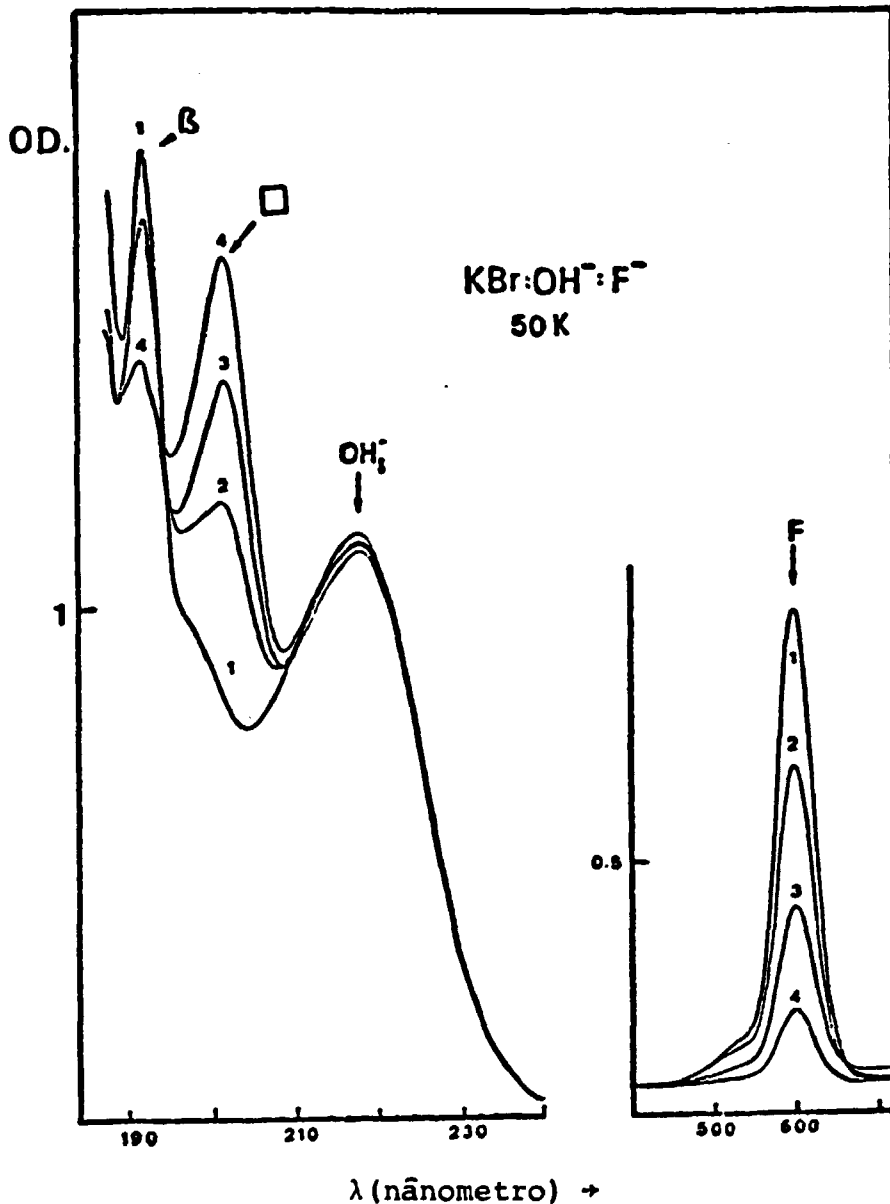


FIGURA 40. Destruição óptica dos centros F produzidos na destruição térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> em KBr + 2% F + OH<sup>-</sup>.

- 1) Espectro medido à 50 K após a destruição térmica de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> à 285 K.
- 2) Após 1 hora de iluminação F à 50 K com Xe 150 W e monocromador B&L em 600 nm.
- 3) Após mais 1 hora de iluminação F com Xe 1000 W e filtro de interferência de 600 nm de um lado do cristal e iluminação com Xe 150 W + filtro de absorção KG-610 + vidro de 8 mm de espessura do outro lado do cristal
- 4) Após mais 16 horas de iluminação com Xe 150 W + vidro de 8 mm espessura + filtro KG-610 de 6 mm de espessura.

um outro átomo de hidrogênio produzindo a molécula  $H_2$  intersticial, uma vez que não se observa a formação de qualquer tipo de defeito de hidrogênio com estrutura simples:  $U_2$ ,  $U_1$  e  $U$ .

### V.5.3. Fotodestruição da Banda 333 nm

Como foi mencionado anteriormente na Seção V.5.1., a banda 333 nm pode ser produzida as custas da fotodestruição (à 77 K) dos centros F produzidos diretamente na fotodissociação de  $OH^-$  à 77 K em  $KBr + 2\% F^-$ . Após a produção óptica dessa banda (333 nm), submeteu-se o cristal à uma iluminação filtrada entre 300 nm e 800 nm cujo diagrama de transmissão versus o comprimento de onda de irradiação encontra-se representado na figura 41. A região hachurada (à esquerda) da figura 41 mostra a parte efetiva de excitação da banda 333 nm e a região hachurada à direita mostra a parte efetiva de excitação da banda F. Submetendo-se a amostra à essa irradiação filtrada conforme foi descrito pela figura 41, durante  $2\frac{1}{2}$  horas à 77 K, observou-se a restauração total da banda F as custas da banda 333 nm. A figura 42 mostra os resultados da fotodestruição da banda 333 nm. Esses resultados mostram que o íon  $(OH^-)^*$  intersticial é menos estável do que o centro  $F^*$  (2p), pois iluminando-se (com iguais intensidades de luz) nessas duas bandas de absorção, resulta na formação de centros F e destruição dos centros  $OH^-$  intersticiais. Porém quando ilumina-se somente na banda F, ocorre a destruição total dos centros F e a formação de  $OH^-$  intersticiais (resultados já apresentados na Seção V.5.1.) o que mostra que o íon  $(OH^-)^*$  intersticial após a captura do elétron F, desexcita-se rapidamente para o estado fundamental cuja configuração eletrônica é mais compacta e conseqüentemente mais estável do que o estado 2p do centro F.

Os resultados apresentados até aqui para o  $KBr + 2\% F^-$ , podem ser resumidos pelas seguintes equações fotoquímicas:

#### 1. Fotodissociação de $OH^-$ em KBr na Presença do íon de Fluor ( $F^-$ ) na Segunda Vizinhaça do íon $OH^-$ Substitucional



#### 2. Destruição Térmica do Centro $H_2O^-$



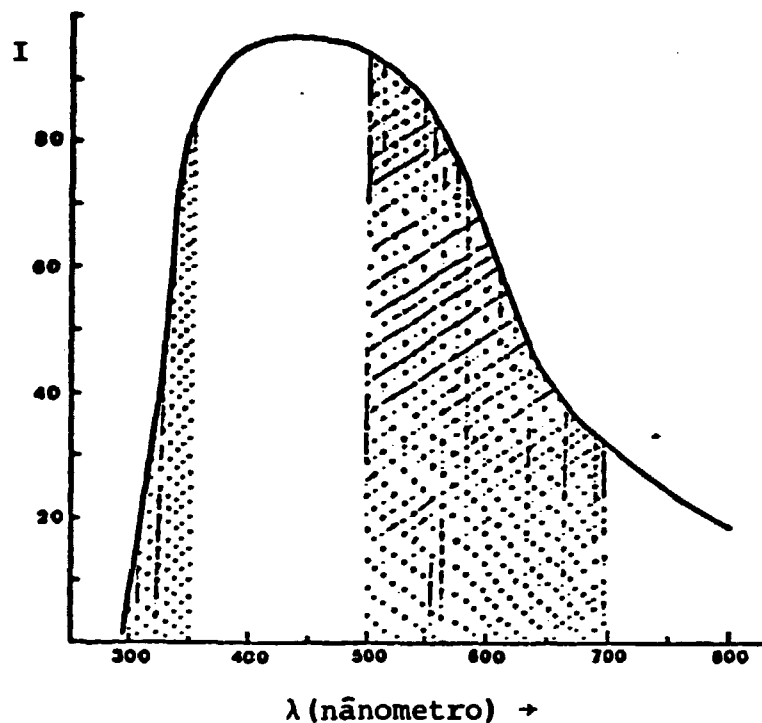


FIGURA 41. Espectro da luz de excitação utilizada na destruição óptica da banda em 333 nm no  $\text{KEr} + 2\% \text{F}^-$ . A área hachurada à esquerda representa a região de absorção da banda em 333 nm e a área hachurada à direita representa a absorção da banda F.  $I$  (ordenda) representa a intensidade relativa da luz de excitação utilizada.

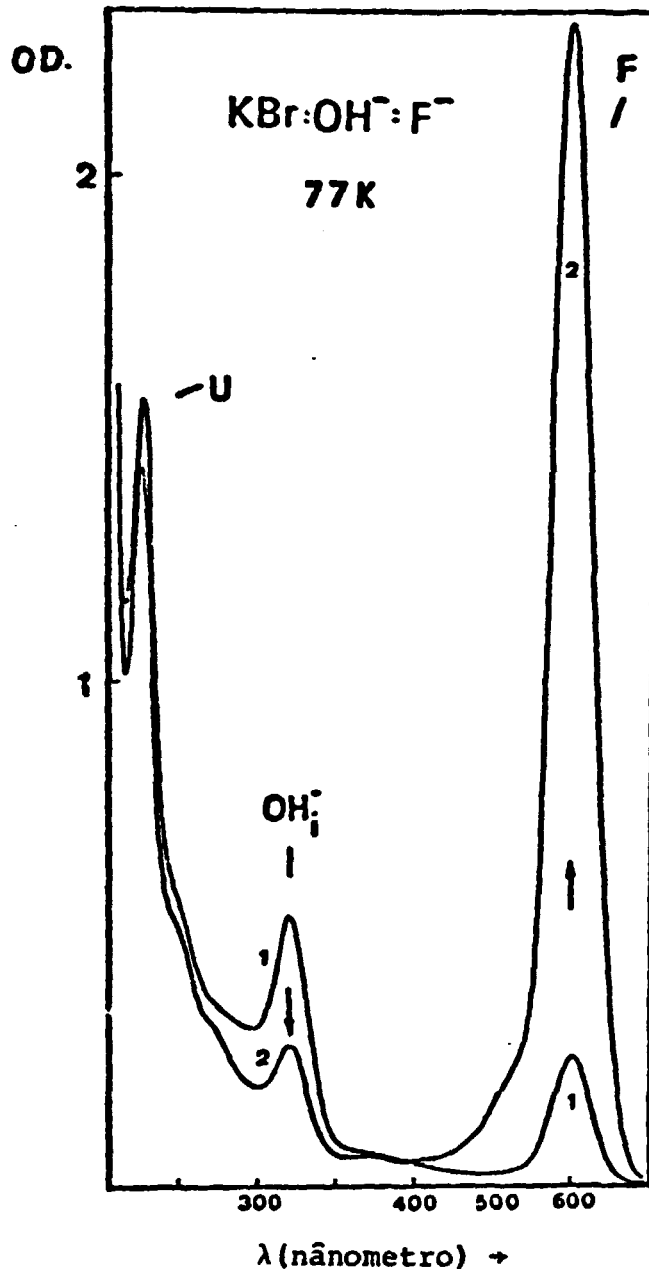
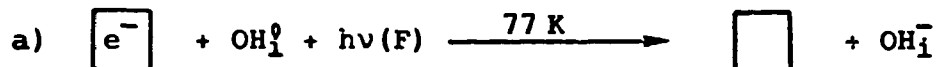


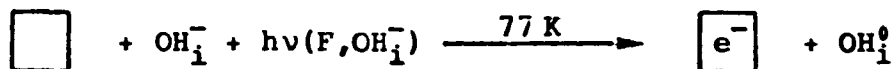
FIGURA 42. Fotodestruição da banda de 333 nm em KBr + 2% F<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>

- 1) Espectro medido à 77 K após os seguintes tratamentos ópticos:
  - a) 16 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> horas de irradiação UV à 77 K com Xe 150 W + filtro de interferência em 214 nm.
  - b) 6 horas de iluminação na banda F à 77 K com Xe 150 W + filtro de interferência em 600 nm.
- 2) Após 2 horas de iluminação com Xe 150 W + os seguintes filtros: KG-4 e BG-14 cuja transmitância está indicada na figura 41.

3. Fotodestruição dos Centros F Produzidos Diretamente na Fotodissociação de OH<sup>-</sup> (a) e Indiretamente na Destruição Térmica dos Centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (b)



4. Fotodestruição da Banda 333 nm (OH<sub>i</sub><sup>-</sup>)



V.6. FOTODISSOCIAÇÃO DE OH<sup>-</sup> EM RbBr CONTENDO 1,5% DE Na<sup>+</sup>

Da mesma forma que o íon de fluor (F<sup>-</sup>) em KBr produziu um aumento do espaço intersticial ao redor do íon OH<sup>-</sup> substitucional, supõe-se que o íon Na<sup>+</sup> na rede de RbBr também produza o mesmo efeito (o raio do Na<sup>+</sup> é menor do que o raio do Rb<sup>+</sup> da rede) de aumento do espaço intersticial ao redor do OH<sup>-</sup>. Se isso ocorrer, haverá produção direta de centros F no processo de fotodissociação de OH<sup>-</sup> à 77 K. Sem dúvida, esse efeito foi observado, conforme mostra a figura 43. Observa-se nesse caso, em paralelo à formação da banda F, a formação da banda 360 nm (atribuída aos centros OH<sup>-</sup> intersticiais) e a banda U<sub>2</sub> que é proveniente da mistura dos dois canais de fotodissociação de OH<sup>-</sup> possíveis à 77 K.

A fotodissociação de OH<sup>-</sup> quando efetuada à 10 K (em RbBr + 1,5% Na<sup>+</sup>), produz somente átomos de hidrogênio intersticiais (centros U<sub>2</sub>) e íons de oxigênio (O<sup>-</sup>) intersticiais. Nesse caso os centros F são produzidos somente no processo de destruição térmica dos centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> à 220 K, conforme mostra a figura 44. A figura 45 mostra que a fotodissociação OH<sup>-</sup> à 10 K (nesse cristal) produz somente uma diminuição da banda de absorção infravermelha do modo vibracional do íon OH<sup>-</sup> sem introduzir perturbações que introduziriam bandas IR novas.

Esses resultados confirmam uma vez mais que a produção direta de centros F à 77 K durante a fotodissociação OH<sup>-</sup>, não pode ser proveniente da instabilidade e destruição térmica dos centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (que são termicamente estáveis até ~ 220 K) e sim provenientes de um novo mecanismo de desexcitação do centro (OH<sup>-</sup>)<sup>\*</sup> que conduz à liberação da molécula OH<sup>0</sup> pelo sistema "vacância + elétron".



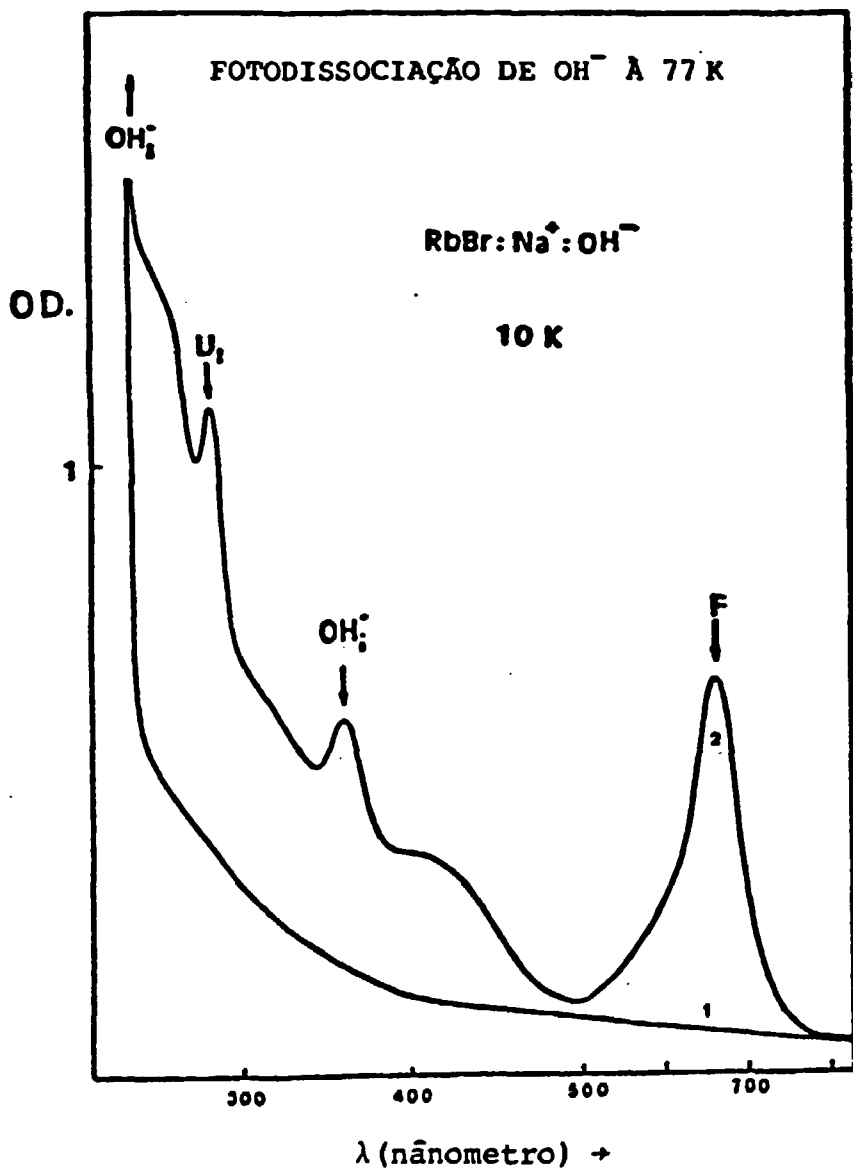


FIGURA 43. Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  à 77 K em  $\text{RbBr} + 1,5\% \text{Na}^+ + 1\% \text{OH}^-$ .

- 1) Espectro inicial medido à 10 K.
- 2) Após 17 horas de irradiação UV( $\text{OH}^-$ ) monocromática em 226 nm com Xe 150 W.

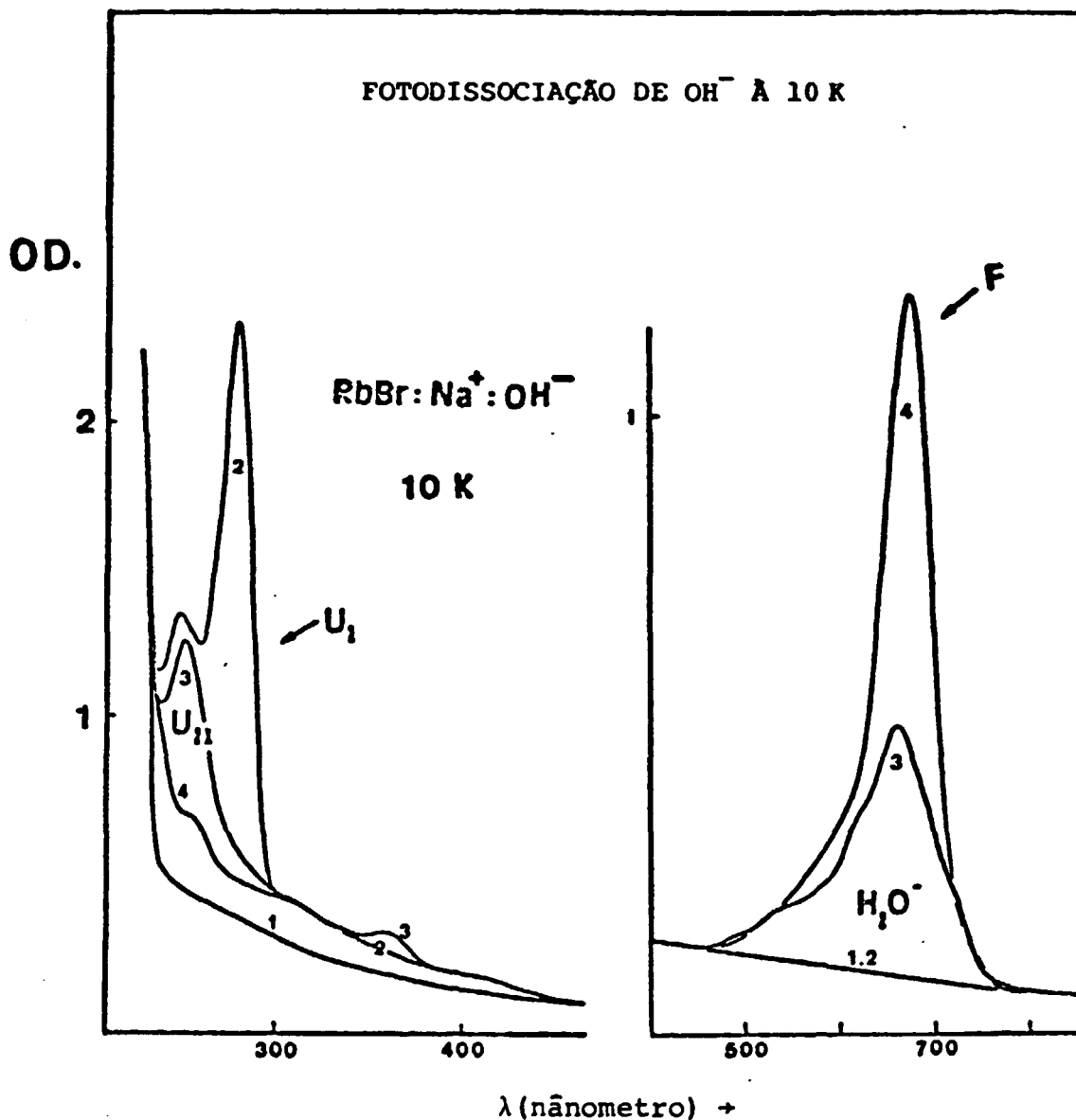


FIGURA 44. Fotodissociação de  $\text{OH}^-$  em RbBr + 1,5% de Na<sup>+</sup> e estabilidade térmica dos produtos da fotodecomposição.

- 1) Espectro inicial medido à 10 K.
- 2) Após 16 horas de irradiação UV ( $\text{OH}^-$ ) à 10 K monocromática em 226 nm com Xe 150 W e pulso de temperatura até 77 K.
- 3) Após pulso de temperatura até 180 K.
- 4) Após pulso de temperatura até 220 K.

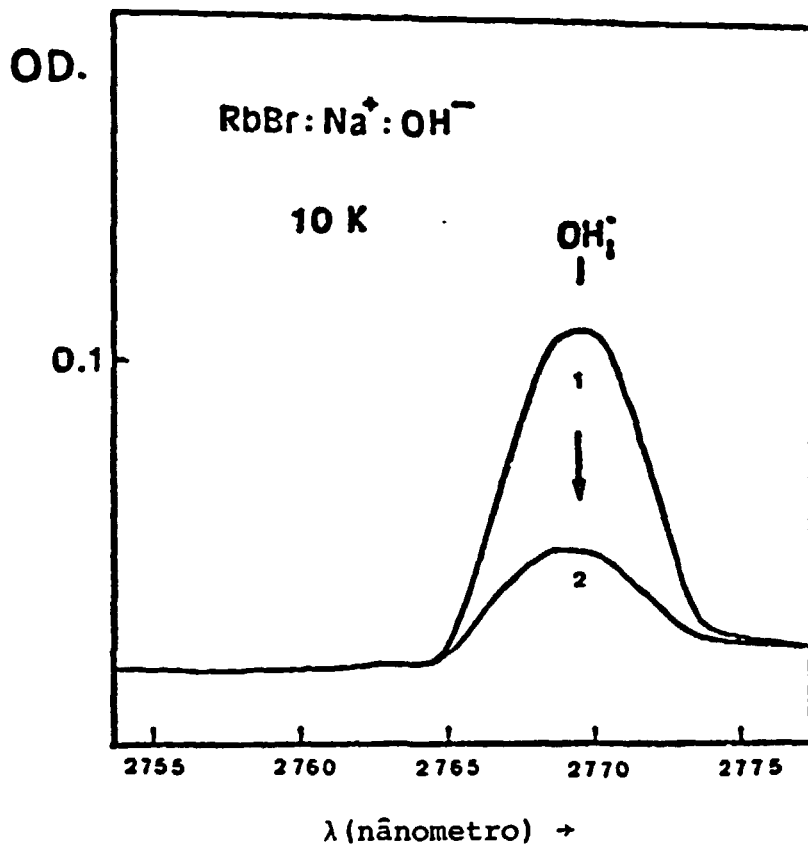


FIGURA 45. Efeito da irradiação UV(OH<sup>-</sup>) na banda IR(OH<sup>-</sup>) em RbBr + 1,5% Na + 1% OH<sup>-</sup>.

1) Espectro inicial à 10 K.

2) Após 16 horas de irradiação UV(OH<sup>-</sup>) à 10 K.

V.7.        MODELO PROPOSTO PARA A FOTODISSOCIAÇÃO DO ÍON  $\text{OH}^-$  SUBSTITUCIONAL NOS HALETOS ALCALINOS

O fato de se observar a produção direta de centros F durante a fotodissociação de íons  $\text{OH}^-$  à 77 K nas redes cristalinas onde o espaço intersticial é  $a_1 \approx 2.69 \text{ \AA}$  e por outro lado a quebra da ligação O-H (em átomos de hidrogênio e íons de oxigênio) quando a se efetua a fotodissociação  $\text{OH}^-$  à 50 K, mostra que se necessita de um novo modelo (para esse processo) capaz de conciliar os dois efeitos observados num único quadro físico.

Com o intuito de se obter alguma correlação entre as propriedades ópticas do centro F e as do íon  $\text{OH}^-$ , graficou-se tentativamente (num mesmo diagrama) os valores das energias totais dos estados fundamental ( $1s$ ) e excitado ( $2p$ ) do centro F e os valores das energias totais dos 4 estados do centro  $\text{OH}^-$  durante o ciclo de absorção óptica. Medindo-se a energia do máximo da banda de absorção  $\text{UV}(\text{OH}^-)$  e subtraindo-se o valor da energia do máximo da banda de emissão ( $\text{OH}^-$ ), obtemos o valor total da energia dissipada pelas duas relaxações não radiativas do centro  $\text{OH}^-$  que ocorrem antes e após a emissão luminescente na região do violeta. É razoável considerar que essas duas relaxações (não radiativas) possíveis para o centro  $\text{OH}^-$  consumam a mesma quantidade de energia cada uma considerando que a transição eletrônica desse sistema ( $\text{OH}^-$ ) é independente do parâmetro da rede. Considerando-se também que a transição eletrônica do centro  $\text{OH}^-$  é do tipo de troca de carga com a rede catiônica (isto é, quasi-exciton), conclue-se que o estado excitado  $\text{OH}^-$  não relaxado atingido na absorção óptica deva localizar-se energeticamente muito próximo do mínimo da banda de condução. Considerando-se agora que as duas relaxações não radiativas do ( $\text{OH}^-$ )<sup>\*</sup> consomem a mesma quantidade de energia, conseguiu-se posicionar os 4 níveis de energia total para o ciclo óptico do centro  $\text{OH}^-$  em 5 redes diferentes; KCl, KBr, RbBr, KI e RbI. Esses valores são representados no diagrama (linhas cheias) da figura 46. As linhas tracejadas da figura 46 representam os valores das energias totais do estado excitado relaxado ( $2\bar{p}$ ) (do qual ocorre a emissão luminescente) e do estado fundamental não-relaxado ( $1\bar{s}$ ) do centro F para 5 redes diferentes. Os valores da energia total do estado excitado relaxado ( $2\bar{p}$ ) do centro F para os vários haletos alcalinos considerados, foram encontrados de forma simples e sem alguma consideração extra. Para tal, utilizaram-se apenas os valores experimentais medidos (por outros autores<sup>56</sup>) para a distância entre o mínimo da banda de condução e a energia do estado excitado relaxado ( $2\bar{p}$ ) do centro F, através da medida da fotocondutividade F em função

da temperatura da amostra.

Curiosamente observou-se nesse diagrama (figura 46) que à medida que se aumenta o parâmetro da rede, diminui a energia de separação entre a configuração do estado excitado relaxado do centro  $\text{OH}^-$  e a do estado fundamental não-relaxado ( $1\bar{S}$ ) do centro F. Nas redes de KI e RbI ocorre uma coincidência entre as energias dessas duas configurações. Essa situação deve sem dúvida produzir um aumento da probabilidade de produção direta de centros F durante o processo de desexcitação do centro  $\text{OH}^-$  em consequência de um mecanismo novo que depende também do espaço intersticial para a acomodação da molécula  $\text{OH}^0$  fora da vacância aniônica.

Estabelecida as evidências experimentais de que deve ocorrer um cruzamento das curvas de energia total do centro F (no estado  $1\bar{S}$ ) e do centro  $\text{OH}^-$  no estado excitado relaxado, construiu-se um diagrama de coordenadas de configuração incluindo as curvas de energia total dos dois defeitos, mostrando então o ponto de cruzamento (figura 47). No plano do papel (lado esquerdo da figura 47) são representadas as energias totais dos dois estados (fundamental e excitado) do centro  $\text{OH}^-$  em função da coordenada espacial  $Q_0$  do modo local efetivo que acopla com o estiramento da ligação O-H. Do lado direito da figura 47 representou-se somente a curva de energia total (parabola num plano  $\perp$  ao plano do papel) do centro F no estado fundamental  $1\bar{S}$  em função da coordenada espacial  $Q_F$  do modo local efetivo ("breathing mode") ao redor da vacância. De acordo com esse modelo, a molécula  $\text{OH}^-$  é excitada verticalmente (durante o processo de absorção UV) para um estado vibrônico acima do limite dissociativo introduzindo uma chance da molécula dissociar-se em  $(\text{O}^-)^*$  e  $\text{H}^0$  (mecanismo I) durante o processo de relaxação. A eficiência desse processo (dissociação) é pequena pois a relaxação para o mínimo da curva (ponto A) é muito rápida ( $\sim 10^{-12}$  seg.). Após o sistema relaxar para o ponto A, pode ocorrer somente a emissão luminescente ou o sistema pode relaxar para a configuração B de acordo com o mecanismo II. Se a rede hospedeira for tal que o ponto de cruzamento esteja situado próximo (e acima) do ponto A (como ocorre no KI, RbI), o grau de população (governado pela temperatura) do nível vibracional ( $n=1$ ) do estado excitado do centro  $\text{OH}^-$  produzirá as condições necessárias para o sistema passar para a configuração B (mecanismo II). É claro que esse mecanismo (II) é termicamente ativado e ocorre para temperaturas  $\geq 77$  K. Em temperaturas mais baixas ( $< 50$  K), o sistema luminesce a partir do mínimo A.

Uma questão que pode surgir é porque o sistema enquanto relaxa para o ponto A e passa pelo ponto de cruzamento (das parabolas), não atinge sempre o ponto B e sim o ponto A (na maioria das

vêzes). Acontece que esses dois modos locais (um descrito pela coordenada  $Q_0$  e o outro pela coordenada  $Q_p$ ) representam movimentos independentes e complexos dos íons da rede envolvendo muitas coordenadas espaciais e seria muito pouco provável que esses movimentos coincidissem em toda sua amplitude de vibração. Dessa maneira o cruzamento ocorre somente para uma configuração particular e instantânea. O tempo gasto nessa configuração "particular" é muito pequeno e a probabilidade é muito maior para o sistema atingir o ponto A. Somente com o aumento da temperatura ( $> 77K$ ), a população do sistema em torno desse ponto de cruzamento aumenta produzindo um aumento significativo do tempo médio gasto pelo sistema nessa posição particular de cruzamento, propiciando a passagem do sistema para a configuração B (centro F + molécula  $OH^0$  intersticial).

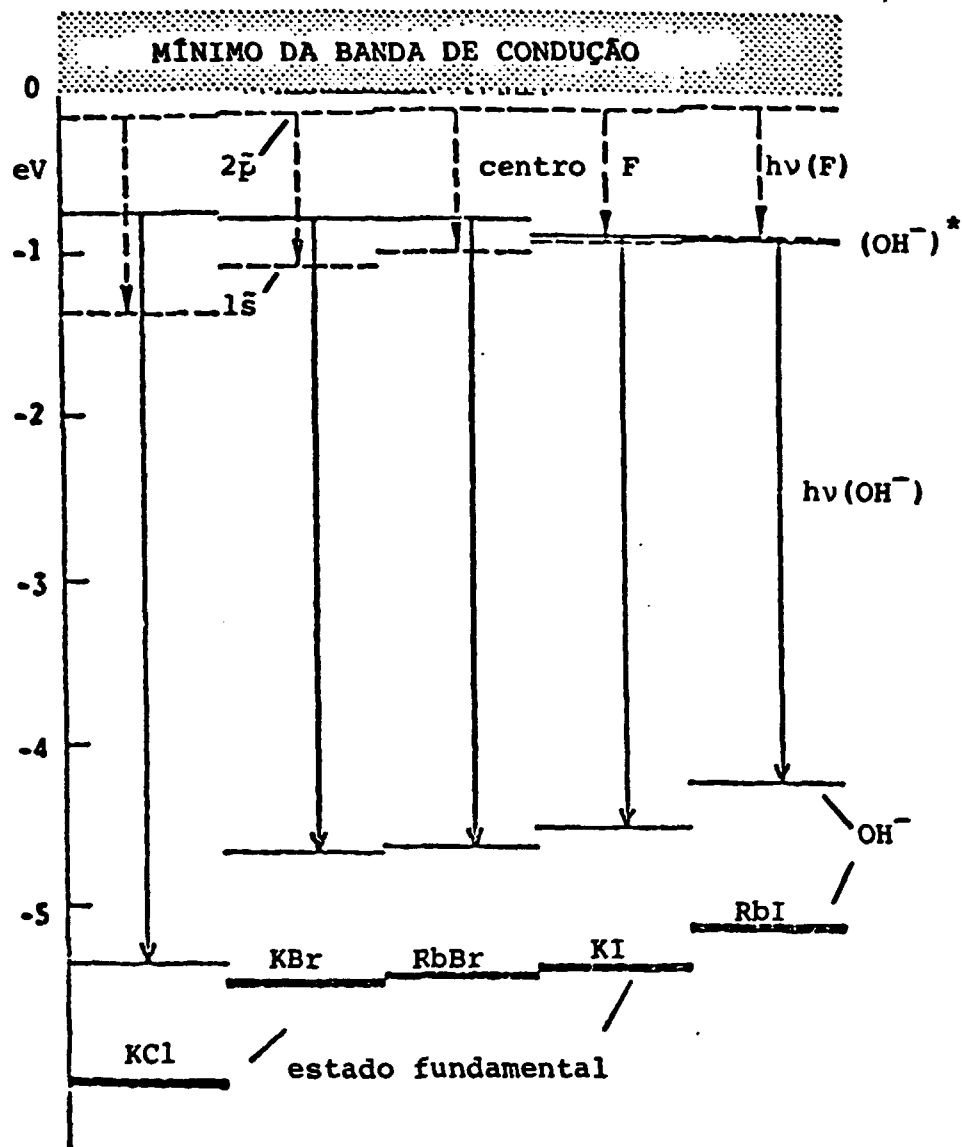


FIGURA 46. Diagrama da posição dos níveis de energia: (--) do centro F excitado relaxado  $2\bar{p}$  e fundamental não relaxado  $1\bar{s}$ , (-) do centro  $OH^-$  excitado relaxado  $(OH^-)^*$  e fundamental.

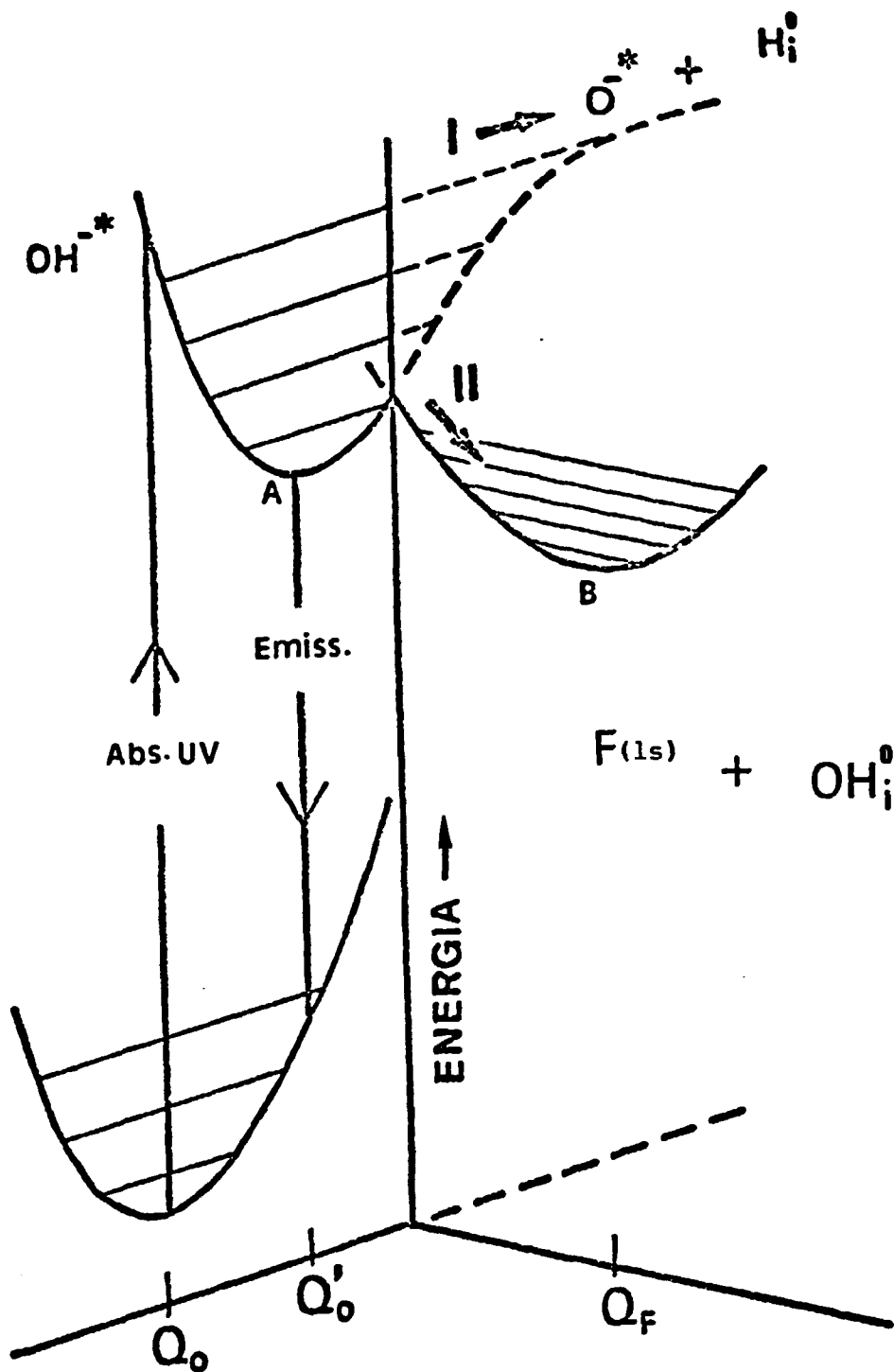


FIGURA 47. Diagrama de coordenadas de configuração para o centro  $\text{OH}^-$  e centro F nos haletos alcalinos. O ponto de cruzamento das curvas dos estados  $\text{F}(1s)$  e  $(\text{OH}^-)^*$  favorece a relaxação do sistema de A para B (mecanismo II termicamente ativado  $T \geq 77 \text{ K}$ ).



TABELA DA COLEÇÃO DAS POSIÇÕES DOS MÁXIMOS DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DE ALGUNS DEFEITOS MAIS RELEVANTES PRODUZIDOS NA FOTODISSOCIAÇÃO DE IONS OH<sup>-</sup> SUBSTITUCIONAIS NOS HALETOS ALCALINOS.

DEFEITO REDE	OH <sub>S</sub> <sup>-</sup>	O <sub>S</sub> <sup>-</sup>	□ (alfa)	H <sub>1</sub> <sup>0</sup> Centro U <sub>2</sub>	β (beta)	OH <sub>1</sub> <sup>-</sup>
KBr	216 nm	196 nm	202 nm	270 nm	192 nm	n.o.
RbCl	212 nm	192 nm	-	242 nm	-	n.o.
RbBr	226 nm	n.o.	206 nm	280 nm	197 nm	360 nm
KI	230 nm	n.o.	238 nm	339 nm	-	303 nm 312 nm
RbI	230 nm	n.o.	-	343 nm	-	349 nm
KBr + 2% F <sup>-</sup>	216 nm	196 nm	202 nm	270 nm	192 nm	333 nm
RbBr + 1,5% Na <sup>+</sup>	226 nm	n.o.	206 nm	280 nm	197 nm	360 nm

A maioria das bandas de absorção foram medidas à 77 K.

n.o. - não observado.

## CAPÍTULO VI. RESULTADOS E CONCLUSÕES (PARTE II)

Os resultados e conclusões serão apresentados em duas etapas sendo a primeira correspondente aos dados obtidos para o KCl onde determinou-se principalmente a dependência espacial da interação entre o centro F e o íon  $\text{OH}^-$ . Na segunda etapa apresentar-se-ão os resultados dos estudos feitos dessas interações em outros haletos alcalinos (KBr, RbCl, RbBr). Nessa segunda etapa será mostrado a importância da velocidade de reorientação dipolar  $\text{OH}^-$  na interação com os centros F. Nessas redes ( $\neq$  do KCl), o tempo de reorientação do dipolo  $\text{OH}^-$  à 8 K torna-se maior do que o tempo de vida do RES (estado excitado relaxado) do centro F (contrário ao que ocorre no KCl onde  $\tau_{\text{dip}} \ll \ll \tau_{\text{lum}}$  para  $T < 100$  K) fazendo com que a eficiência do processo de desexcitação não-reativo (do RES) seja extremamente dependente da temperatura.

### VI.1. Estudos da Interação de Centros F e Íons $\text{OH}^-$ em KCl Coloridos Aditivamente

Foi desenvolvido neste estudo, experimentos paralelos com as várias técnicas ópticas descritas no capítulo IV.2. em dois sistemas de defeitos diferentes. As figuras 48 e 49 resumem os dois tipos de sistemas utilizados. O primeiro tipo de sistema consiste no uso de cristais de KCl contendo  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{OD}^-$ ) coloridos aditivamente e que foram submetidos a um tratamento térmico à  $500^\circ\text{C}$  durante 1-2 minutos e resfriados rapidamente à  $20^\circ\text{C}$  (no escuro). Após esse tratamento térmico a amostra é colocada no criostato e resfriada à 8 K sem exposição à luz ambiente. Nessas condições tem-se uma distribuição estatística entre os defeitos  $\text{OH}^-$  e os centros F. Essa distribuição de centros F e íons  $\text{OH}^-$  em KCl produz o primeiro tipo de sistema tratado neste capítulo, sistema não agregado. A figura 48 a mostra o espectro de absorção óptica (à 10 K) dos centros F em duas amostras de KCl contendo altas concentrações de íons  $\text{OH}^-$  em comparação com a amostra pura. Como pode ser visto, a absorção F é aproximadamente indistinguível nas 3 amostras com posições dos máximos idênticas. Apenas um pequeno efeito de alargamento (~ 3%) da banda foi observado com o aumento da concentração do íon  $\text{OH}^-$ . Essa evidente insensibilidade da absorção F devido à presença da impureza  $\text{OH}^-$  está em grande contraste com o pronunciado efeito provocado pelo íon  $\text{OH}^-$  na intensidade da emissão F nesses mesmos cristais, veja a Figura 48 b.

O pronunciado efeito na emissão F pode ser resumido pela seguinte afirmação: A intensidade da emissão F torna-se drasticamente

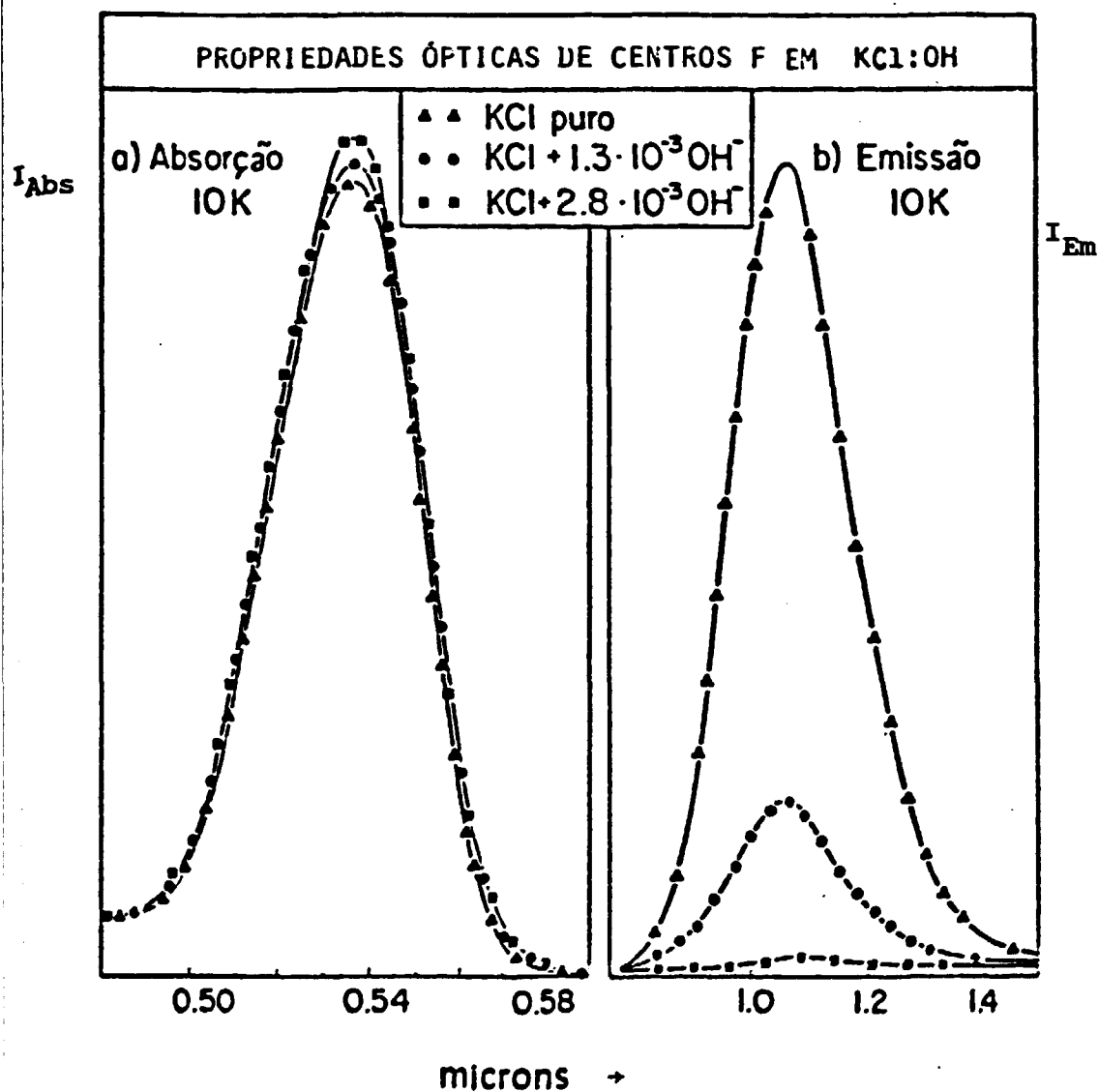
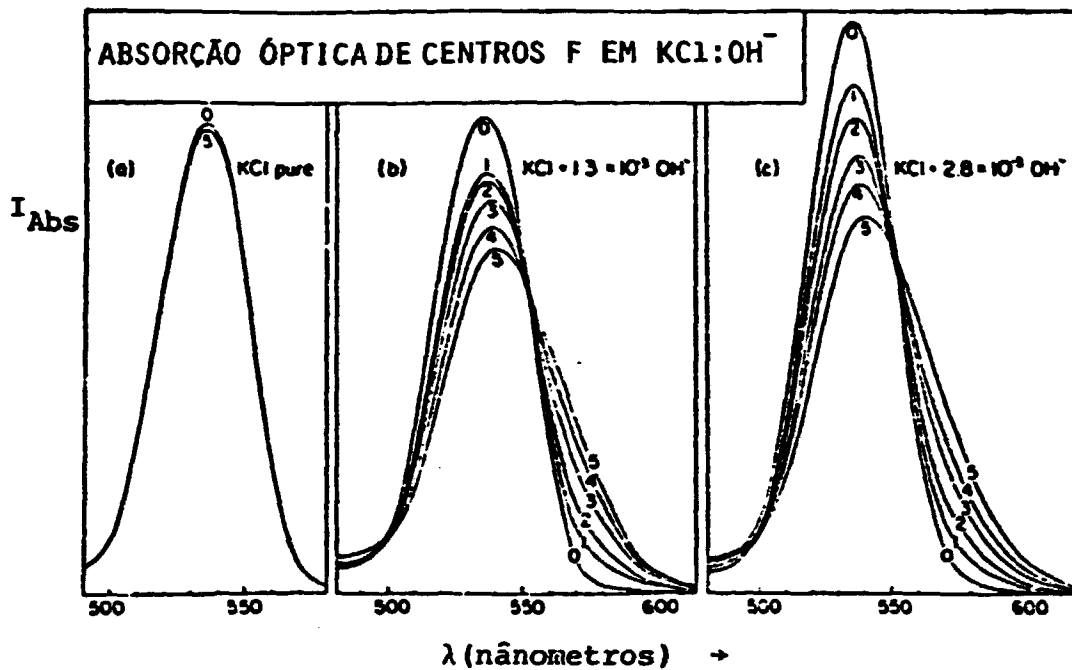


FIGURA 48. Espectros de absorção e de emissão de centros F em várias amostras de KCl (não agregado): puro e contendo 2 concentrações diferentes de íons  $\text{OH}^-$ .



**FIGURA 49.** Espectro de absorção óptica ( $\tilde{\nu}$  10 K) de amostras de KCl (co-loridos aditivamente) no estado não agregado e após cinco exposições com luz F (530 nm) à  $-30^\circ\text{C}$ , para (a) KCl puro e (b), (c) KCl com duas concentrações altas de OH<sup>-</sup>.

reduzida com o aumento da concentração de defeitos  $\text{OH}^-$  porém sem alterar o formato e posição da banda de absorção F. Evidentemente, mesmo nesse estado não agregado isto é, o caso em que os defeitos F e  $\text{OH}^-$  encontram-se estatisticamente distribuídos, a presença de centros F não associados aos íons  $\text{OH}^-$  produz um forte "quenching" da luminescência do centro F.

O segundo tipo de sistema usado em nossos experimentos consiste no uso dos mesmos cristais coloridos e dopados com  $\text{OH}^-$  que, entretanto, após o tratamento térmico à  $500^\circ\text{C}$  e medidas ópticas em temperaturas baixas (10 K) foram iluminados com pequenas doses de luz visível à  $-30^\circ\text{C}$ . A figura 49 (b,c) mostra o efeito do aumento da exposição à luz visível nos cristais de KCl com duas concentrações diferentes de  $\text{OH}^-$ . Em consequência disso a absorção F normal torna-se sistematicamente alargada e deslocada para energias menores durante esse processo de iluminação. Para comparação mostra-se na figura 49a que a mesma quantidade de exposição de luz para o cristal de KCl puro produz um efeito negligenciável na absorção F. Apenas após uma considerável exposição de luz à temperaturas maiores (em KCl puro) produzem-se os centros de agregados de F esperados tais como centros  $F_2$ ,  $F_3$ , ..., etc. Isso demonstra claramente que a exposição de luz visível empregada à  $-30^\circ\text{C}$  é completamente insuficiente para produzir uma difusão térmica dos centros F foto-ionizados sobre um amplo intervalo de parâmetros de rede suficiente para formar pares de centros F. O mesmo tratamento (óptico e térmico) aplicado no cristal dopado com  $\text{OH}^-$  entretanto, introduz fortes mudanças na banda de absorção do centro F. Uma conclusão evidente obtida desses resultados é a seguinte: nos cristais de KCl dopados com  $\text{OH}^-$  (onde  $N_{\text{OH}^-}$  é aproximadamente 2 ordens de grandeza maior do que  $N_F$ ) são necessários poucos saltos do centro F foto-ionizado para produzir a associação com o íon  $\text{OH}^-$  que está presente na rede em quantidade abundante. O espectro resultante da absorção F, alargado e deslocado (mostrado na figura 49 (b) e (c)) são absorções características da mistura de centros F com o crescente número de pares de centros  $\text{F-OH}^-$  denominados centros  $F_H(\text{OH}^-)$ . A estrutura do centro  $F_H(\text{OH}^-)$  é mostrada na figura 50. O processo descrito para a associação do centro F ao íon  $\text{OH}^-$  pode ser revertido conduzindo à dissociação térmica do complexo  $F_H(\text{OH}^-)$ . A banda de absorção F alargada (devido o complexo  $F_H(\text{OH}^-)$ ) pode ser gradualmente modificada em direção à banda F normal se a amostra agregada for aquecida a temperaturas da ordem ou maiores do que 300 K no escuro. Monitorando-se essa conversão de volta que acontece na absorção F (curva 5+0 na figura 49 (b) e (c)) após o tratamento térmico por vários períodos de tempo em diferentes temperaturas (fixas), encontrou-se que esse

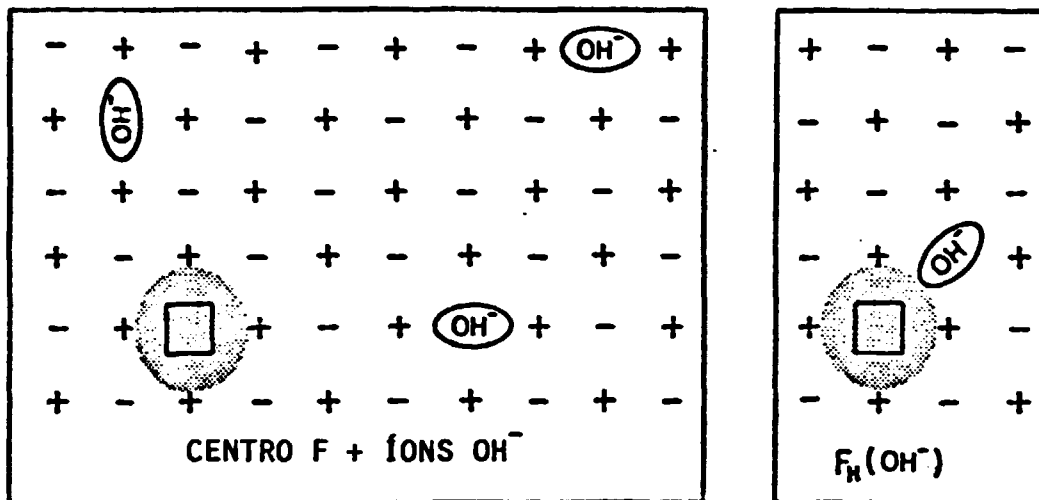


FIGURA 50. Esquema da estrutura iônica do centro  $F_H(\text{OH}^-)$  nos haletos alcalinos com a estrutura do NaCl (visto pelo plano (100) do cristal).

processo de dissociação térmica obedece a lei exponencial do tipo Arrhenius. Os resultados dessas medidas (Figura 51) mostram uma energia de ativação térmica de dissociação igual à 0,94 eV e um fator de frequência igual à  $10^{12} \text{ seg}^{-1}$ . Como é mostrado nessa figura (51), esses valores são similares aos obtidos para a dissociação térmica do centro  $F_A(\text{Li})$ <sup>52</sup> mostrando que ambos defeitos possuem estabilidades térmica similares. Em ambos casos, o centro F deixa a posição de associação ao defeito ( $\text{Li}^+$  ou  $\text{OH}^-$ ) num processo de difusão por saltos com uma energia de ativação próxima à 1 eV. Para fins práticos, é importante notar que o centro  $F_H(\text{OH}^-)$  tem uma vida média da ordem de 10 horas na temperatura ambiente tal que permite o manuseio da amostra opticamente agregada num intervalo de tempo suficientemente longo. Em todos os experimentos realizados nesses estudos, utilizou-se primeiramente sistemas não agregados onde o cristal possui uma distribuição estatística dos centros F e defeitos moleculares  $\text{OH}^-$ . Numa segunda etapa esses mesmos cristais (não agregado) foram transformados em sistema agregado obtido com a associação do centro F ao íon  $\text{OH}^-$ . A figura 52 mostra os resultados de vários experimentos realizados em cristais de KCl em função da concentração de  $\text{OH}^-$  para os dois estados: não agregado e opticamente agregado. O primeiro tipo de experiência (Figura 52) mostra um efeito pronunciado na eficiência de emissão F ( $\eta_{\text{lum}}$ ) introduzido antes da agregação F ou seja, no estado inicial (com distribuição estatística) descrito na Figura 48. Enquanto que concentrações de  $\text{OH}^-$  da ordem de  $10^{-4}$  partes por mol não produzem efeito na emissão F do cristal não agregado, um decréscimo drástico dessa emissão F (e também de  $\eta_{\text{lum}}$ ) - por duas ordens de magnitude - ocorre com o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  para  $10^{-2}$  partes por mol. A agregação óptica posterior dos centros F (como descrito na Figura 49) produz um decréscimo ainda maior da emissão F, como é indicado pelas setas na Figura 52. Mesmo nos cristais com pequena concentração de  $\text{OH}^-$  ( $N_{\text{OH}^-} < 10^{-4}$ ) que no estado não-agregado apresenta uma emissão F com eficiência total ( $\eta_{\text{lum}} = 1$ ), ocorre razoável diminuição da emissão F com o processo de agregação óptica  $F + \text{OH}^-$ . Por outro lado, para os cristais com alta concentração de  $\text{OH}^-$  ( $> 10^{-2}$ ) a intensidade da emissão F já se apresenta bastante reduzida para o estado inicial não agregado. Nesses cristais, o processo de agregação F introduz um pequeno decréscimo extra na intensidade da emissão F cuja eficiência  $\eta_{\text{lum}}$  atinge nessas condições valores da ordem de  $10^{-2}$ .

Para centros F não perturbados e em quantidades diluídas ( $N_F < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), o processo de desexcitação radiativo em baixas temperaturas ( $T \lesssim 77 \text{ K}$ ) é o único meio de desexcitação do seu estado excitado relaxado (RES). Já em altas temperaturas ( $100 \text{ K} \lesssim T \lesssim 200 \text{ K}$ )

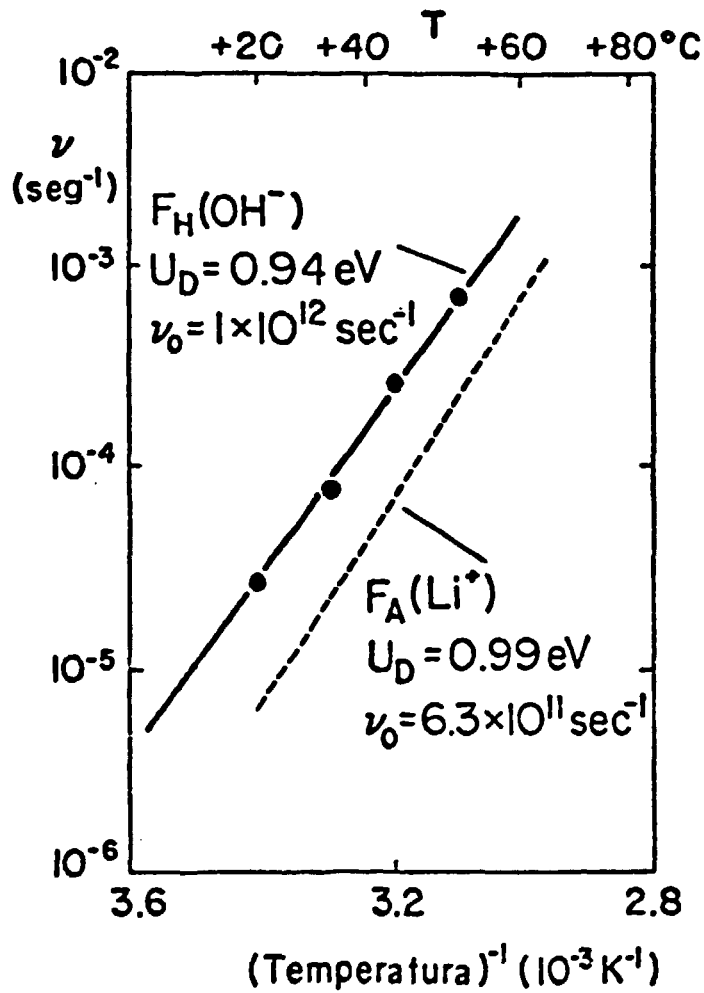


FIGURA 51. Curva tipo Arrhenius da taxa de dissociação térmica  $\nu_D$  de centros  $F_H(OH^-)$  em KCl [em comparação com  $\nu_D$  dos centros  $F_A(Li^+)$ ].



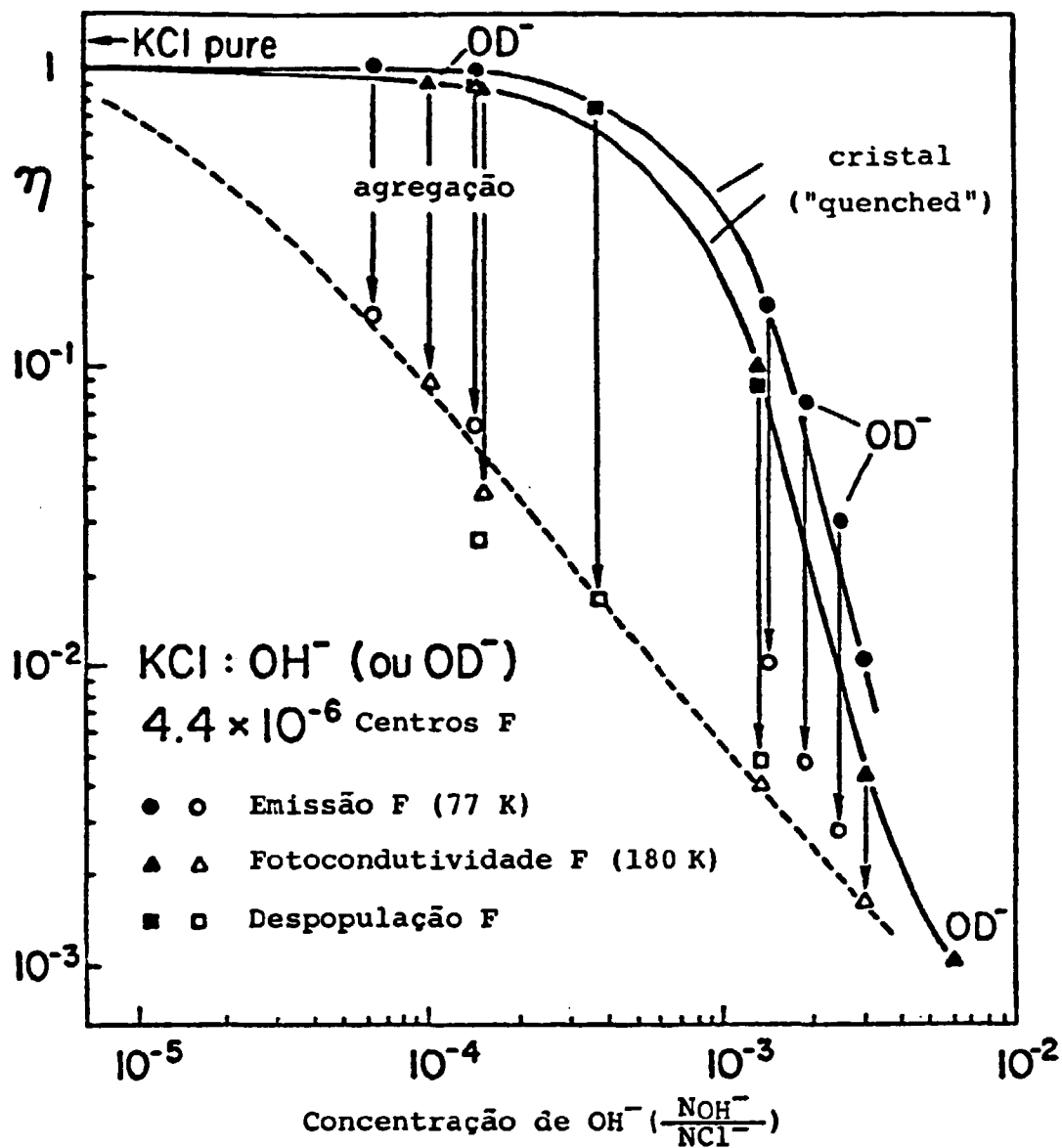


FIGURA 52. Gráfico di-logaritmo da emissão do centro F, fotocondutividade e despopulação do estado fundamental em função da concentração de OH<sup>-</sup> para KCl no estado não agregado ("quenched"), linha cheia, e opticamente agregado (linha tracejada).

ocorre um mecanismo extra (efetivo) de ionização F onde o elétron é retirado do RES do centro F e liberado para a banda de condução através de um mecanismo termicamente ativado do tipo Arrhenius<sup>57</sup>. Esse processo de ionização pode ser monitorado com alta sensibilidade pe las medidas da fotocondutividade. A Figura 53 exibe (numa escala logaritimica) a fotocondutividade típica do centro F em KCl puro como função da temperatura. O aumento drástico da fotocorrente por mais de duas ordens de magnitude devido o aumento da temperatura (77K→180 K), reflete a lei de Arrhenius para o processo de ionização (do RES) termicamente ativada. Nessa figura pode-se ver também que em temperaturas de ~ 180 K essa ionização atinge sua eficiência total e satura posteriormente à 200 K.

As duas curvas (abaixo) na Figura 53 mostram as medidas da fotocorrente para dois cristais de KCl contendo altas concentrações de OH<sup>-</sup>. Nesse caso, observou-se que a fotocondutividade é reduzida de 1 e de 1 à 2 ordens de magnitude respectivamente em todo o intervalo de temperatura (77 K → 300 K) medido. Posteriormente, a agregação óptica dos centros F aos íons OH<sup>-</sup> produz uma redução ainda maior na intensidade da fotocorrente como é indicado pelas setas que apontam para as curvas tracejadas da Figura 53. Novamente como no caso da luminescência F - essa redução extra é muito maior no caso de amostras contendo baixas concentrações de OH<sup>-</sup> (10<sup>-4</sup>) do que ocorre nas amostras com alta concentração (10<sup>-2</sup>). Utilizando-se os valores das intensidades relativa da fotocorrente para o KCl puro à 180 K e contendo diferentes concentrações de OH<sup>-</sup>, construiu-se a Figura 53. Essa figura (53) mostra a eficiência da ionização F (medida através da fotocondutividade) em KCl à 180 K em função da concentração de OH<sup>-</sup> de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup>. Como pode ser visto nesse tipo de diagrama compreensivo, tanto a luminescência F à 77 K como a fotocorrente à 180 K exibem uma dependência idêntica de suas eficiências com a variação da concentração de íons OH<sup>-</sup>. Isso foi verificado tanto para o estado do cristal não agregado como para o caso de centro F agregado.

Os elétrons liberados do RES termicamente (responsáveis pe la fotocorrente) podem eventualmente ser capturas por outros centros F produzindo centro F'. A taxa de conversão química de F em F' aumenta paralelamente com o aumento da fotocorrente e pode ser usada como um método alternativo para se determinar a taxa de fotoionização<sup>57</sup>. Cabe observar que não foram feitas medidas da taxa de conversão de F → F', somente mediu-se o valor de equilíbrio F':F atingido em KCl à 180 K sob iluminação constante na banda de absorção F. A figura 54 mostra o resultado obtido em KCl (180 K) dopado com várias concentrações de OH<sup>-</sup> para o estado de cristal não-agregado e também para o

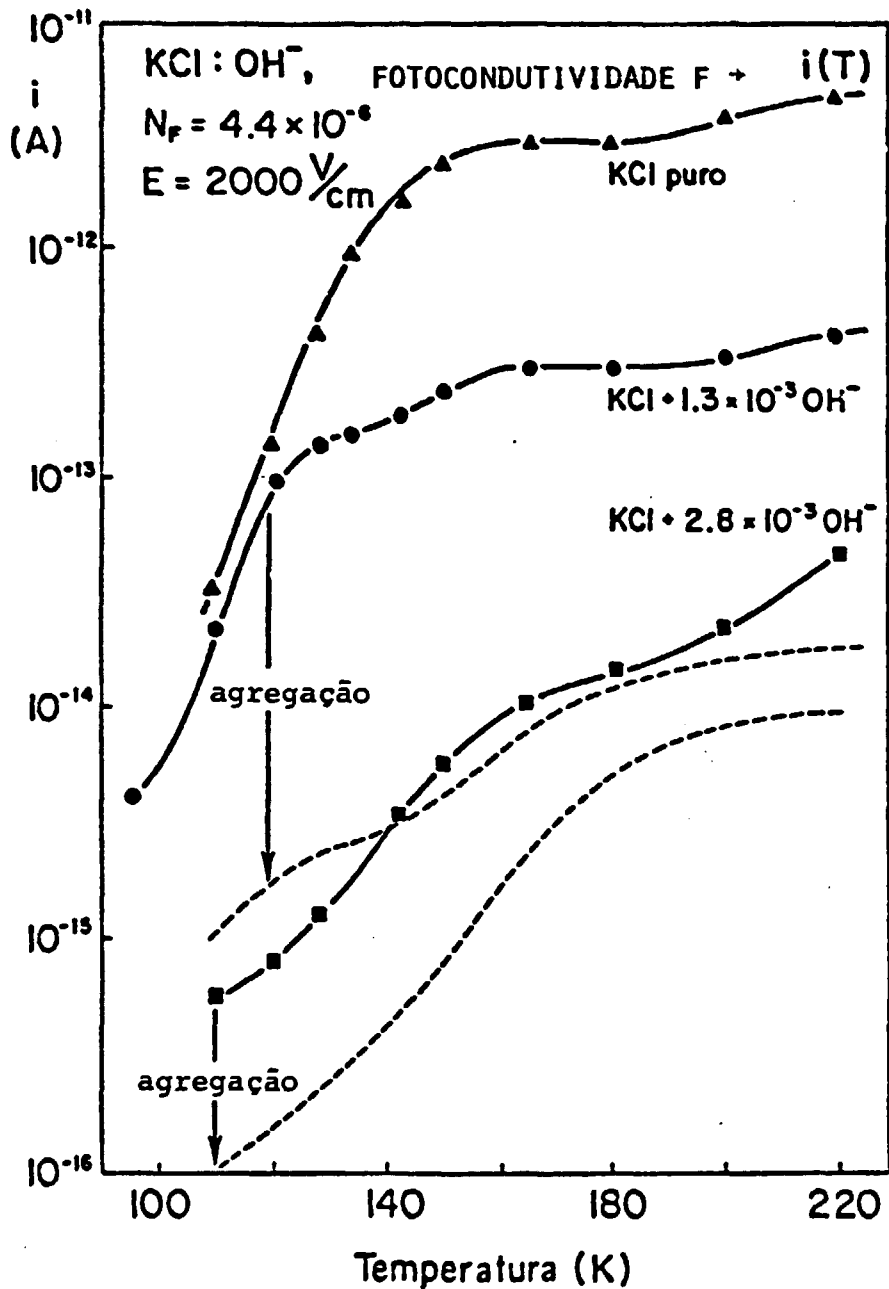


FIGURA 53. Dependência da fotocondutividade do centro F com a temperatura para uma amostra de KCl puro e duas amostras de KCl com duas concentrações altas de íons  $OH^-$ . Curvas cheia  $\rightarrow$  para amostras no estado não agregado. Curvas tracejadas  $\rightarrow$  para o estado agregado ( $F \rightarrow OH^-$ ).

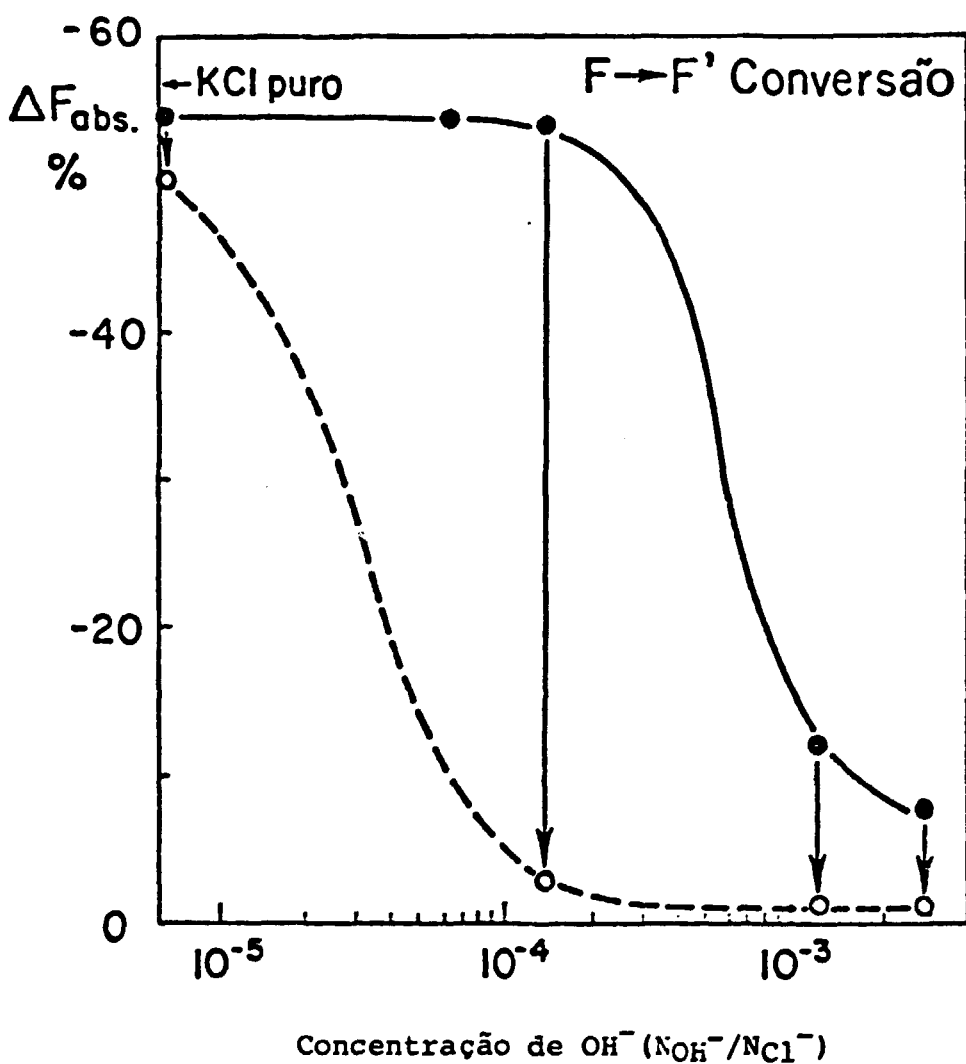


FIGURA 54. Redução máxima  $\Delta F_{abs}$  da banda de absorção F devido à conversão  $F \rightarrow F'$  em função da concentração de  $OH^-$  em KCl, pa  
ra cristais não-agregados ("quenched") e opticamente agre  
gados ( $F \rightarrow OH^-$ ).

caso de sistema com centros F agregados aos íons  $\text{OH}^-$ . A redução de 55% da banda F devido a conversão de  $F \rightarrow F'$  obtida no cristal puro é diminuída tremendamente para as amostras (não-agregadas) contendo concentrações de  $\text{OH}^-$  acima de  $10^{-4}$  partes por mol. Após a agregação óptica dos centros F, é ainda mais difícil de converter F em  $F'$ . Es ses resultados confirmam os obtidos pela medida da fotocondutividade. Ambos mostram que a presença do defeito  $\text{OH}^-$  no cristal - ou numa distribuição estatística com os centros F ou preferencialmente agregados a eles - reduz o processo de ionização do estado eletrônico excitado relaxado (RES) do centro F.

No terceiro tipo de experimento (muito importante para a interpretação) mediu-se a dependência temporal da ab sorção F durante e após a aplicação de um pulso de luz de excitação F de curta duração. A figura 55 mostra a cópia do traço original me dido para esse efeito e que foi registrado pelo osciloscópio. Esse gráfico mostra essencialmente o valor da transmissão óptica do cristal em 514 nm (medido com laser de argônio) em função do tempo sendo que  $t=0$  coincide com a aplicação do pulso de excitação. A aplicação do pulso do laser bombeador (540 nm, 10 ns) despopula o estado fundamen tal do centro F produzindo um grande aumento na intensidade do feixe de luz de medida em 514 nm que é revertido pelo retorno gradual dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental. O tempo de vida desse processo de repopulação do estado fundamental onde a con centração de  $\text{OH}^-$  em KCl é muito pequena ( $10^{-4}$ ), é o mesmo que o tempo de vida da emissão radiativa normal ( $\tau_{\text{lum}} \approx 0,6 \mu\text{seg}$ ) como esperado. Duas agregações ópticas sucessivas dessa amostra ( inicialmente no estado não agregado) reduziram drasticamente o aumento máximo da transmissão óptica (em 514 nm) durante a aplicação do pulso bomba dor, porém sem alterar a constante do tempo de decaimento. Na figura 56 são exibidos os resultados médios de medidas similares à apresen tada na figura 55 para várias amostras de KCl com concentrações dife rentes de  $\text{OH}^-$ . O cristal puro no estado inicial ( não - agregado) exibe o maior aumento da transmissão F inicial: 81% dos centros F são excitados em  $t=0$ .

Com o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ , a intensidade da mu dança da transmissão F inicial (em  $t=0$ ) é reduzida drasticamente porém mantendo a constante do tempo de decaimento. A agregação óptica afeta apenas ligeiramente o caso do centro F em amostra pura enquanto que produz grandes reduções no aumento da transmissão para as amostras contendo  $\text{OH}^-$ . Graficando-se a intensidade relativa do aumento da transmissão no instante da aplicação do pulso bombeador ( $t=0$ ) em função da concentração de  $\text{OH}^-$  no diagrama compreensivo ( figura 52),

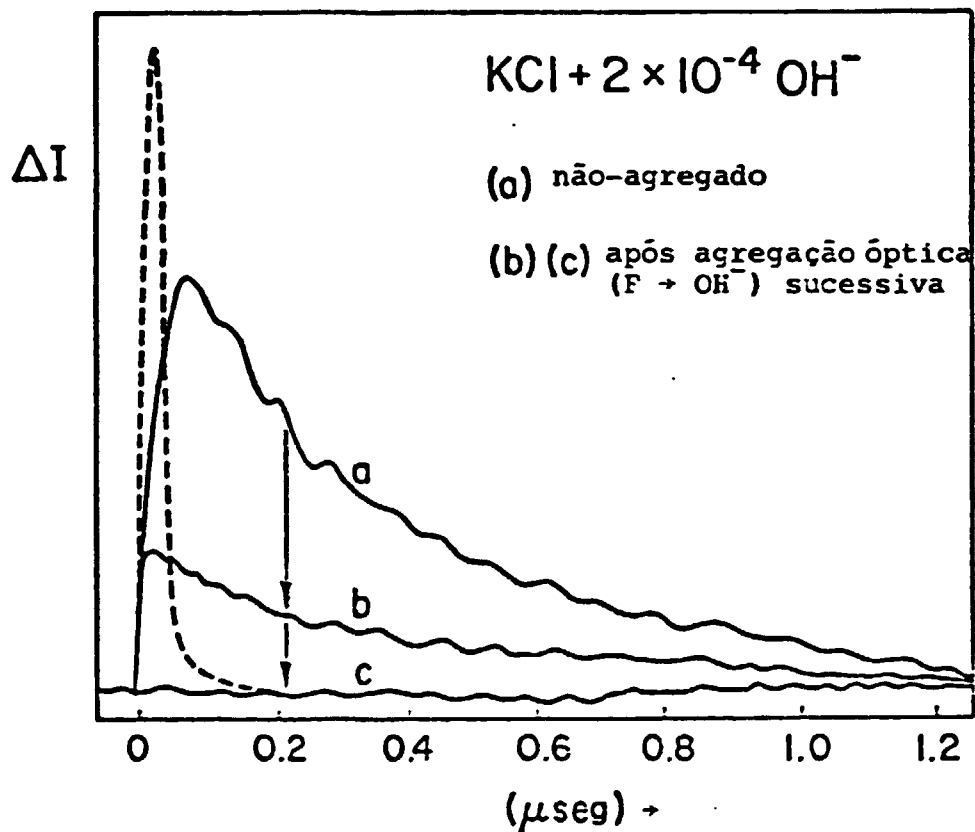


FIGURA 55. Exemplo de medidas (original) do tempo de decaimento da transmissão dos centros F após um pulso laser de excitação (em 540 nm) para um cristal de KCl dopado com  $OH^{-}$ ;

(a) Não-agregado.

(b) e (c) Após duas sucessivas agregações ópticas ( $F \rightarrow OH^{-}$ ).

A linha tracejada mostra o formato do pulso laser de excitação medido com o mesmo detetor (Si PIN-diode).

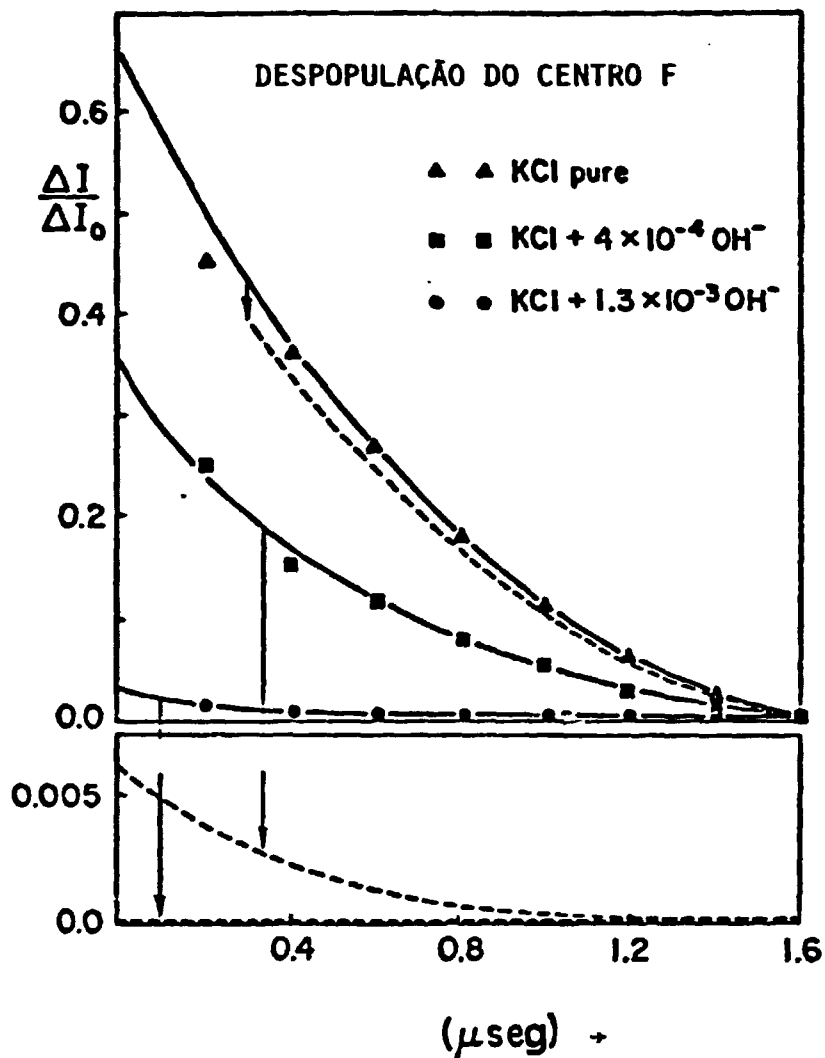


FIGURA 56. Mostra a amplitude atingida na despopulação inicial ( $t=0$ ) do centro F e o decaimento do efeito no tempo para KCl pu ro e contendo duas concentrações diferentes de ions  $\text{OH}^-$ . Curvas cheia → estado não-agregado. Curvas tracejadas → medidas após a agregação óptica  $\text{F} + \text{OH}^-$ .

verificou-se um ajuste quase perfeito com os resultados anteriores da luminescência F e fotocondutividade.

A seguir mediu-se o espectro de excitação da emissão infra vermelha dos centros de cor presentes nas amostras de KCl contendo  $\text{OH}^-$  para os dois estágios do cristal:

I. não agregado

II. agregado

O estado agregação (II), nesse caso, consiste de um cristal tratado termicamente à  $500^\circ\text{C}$  e resfriado rapidamente à  $20^\circ\text{C}$  (no escuro) e posteriormente submetido a uma iluminação F à  $-10^\circ\text{C}$  para a produção não somente de centros  $F_H(\text{OH}^-)$  mas também para a formação de centros  $F_2$ . Como pode ser visto na figura 57 (a), a quantidade de centros  $F_2$  (que é caracterizado pela absorção M em 800 nm) é pequena. A figura 57 (b) mostra o resultado da medida da intensidade da emissão total dos centros F e  $F_2$  em 1 e 1,2  $\mu\text{m}$  em função do comprimento de onda da luz de excitação sintonizável entre 400 nm e 800 nm. A emissão desses centros F e  $F_2$  foi filtrada utilizando-se um filtro de silício de banda passante. No estado inicial não agregado (I) observou-se um pico de excitação dos centros F por volta de 520 nm. Esse pico está achatado como o esperado devido a alta densidade óptica da banda F. Apesar do pequeno número de centros  $F_2$  ( $[F_2] \ll [F]$ ) inicialmente presentes, a luminescência  $F_2$  (vista ou pela excitação em 800 nm ou pela excitação da transição de alta energia em 500 nm) é comparável com a intensidade da emissão F. A agregação óptica à  $-10^\circ\text{C}$  (estágio II) elimina completamente a pequena luminescência F inicial e aumenta acentuadamente a emissão dos centros  $F_2$ . Evidentemente o forte efeito de "quenching" (introduzido pelo íon  $\text{OH}^-$ ) que reduz drasticamente a emissão F (ainda na distribuição estatística de centros F e  $\text{OH}^-$ ) e que elimina totalmente o resto dessa emissão após a agregação  $F + \text{OH}^-$ , não é efetivo de modo algum no processo da emissão dos centros  $F_2$ . Dopando-se os cristais com íons  $\text{OH}^-$  conduz à incorporação inadvertida de impurezas  $\text{CO}_3^{--}$  em quantidades bem menores do que  $[\text{OH}^-]$ . A fim de verificar se ocorre influência da impureza  $\text{CO}_3^{--}$  nas propriedades do centro F, foram crescidos cristais de KCl com níveis de  $\text{CO}_3^{--}$  muito maiores do que o de  $\text{OH}^-$ . As medidas da luminescência do centro F, nesses cristais, mostraram definitivamente que o efeito do "quenching" observado não foi causado pelo  $\text{CO}_3^{--}$ .



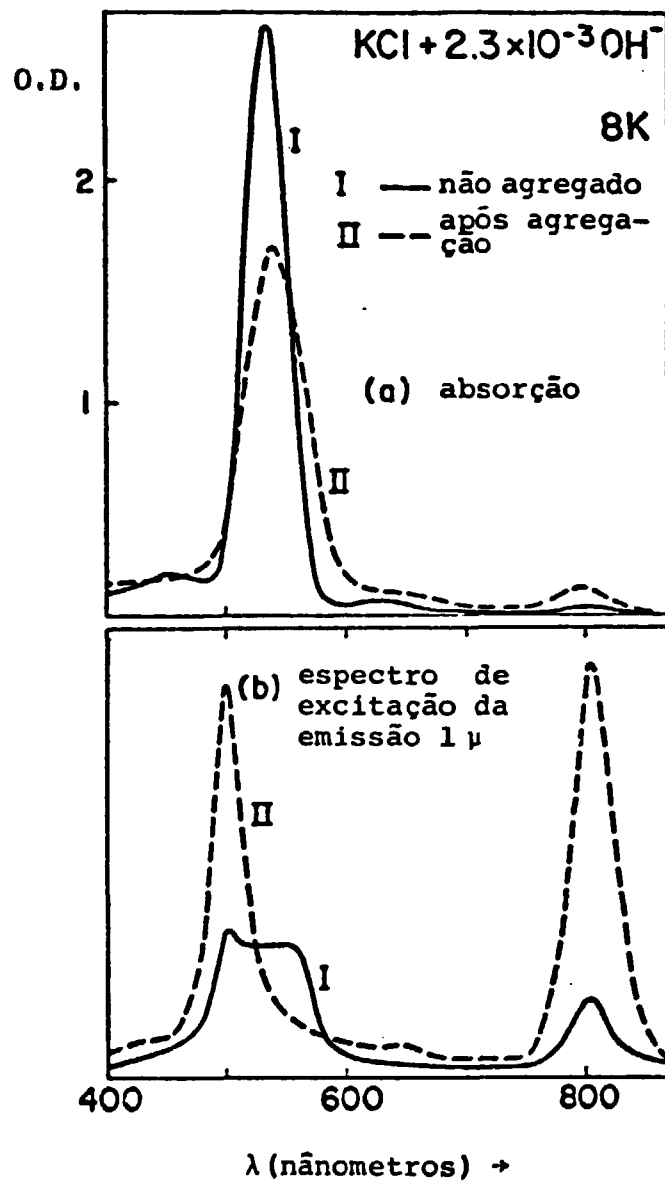


FIGURA 57. (a) Espectro de absorção óptica.

(b) Espectro de excitação da luminescência de  $1 \mu$ , medida à 8 K em cristal de  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  colorido aditivamente, antes (I) e após (II) e agregação óptica  $F \rightarrow \text{OH}^-$  à  $-10^\circ\text{C}$ .

VI.2. Discussão e Modelo Proposto para o "Quenching" da Luminescência F em KCl:OH<sup>-</sup> à 77 K

É evidente que mesmo no caso da distribuição estatística isto é, essencialmente centros F não associados aos íons OH<sup>-</sup>, existe uma forte interação entre os dois tipos de defeitos. Essa interação não afeta a absorção do centro F que é encontrado virtualmente não alterado nos seus três momentos mais baixos: intensidade de oscilador, posição do máximo e largura da banda. Porém essa interação afeta profundamente os processos eletrônicos do estado excitado do centro F após a absorção. Antes de se fazer qualquer tentativa para explicar a natureza física dessa interação mediu-se a distância média sobre a qual essa interação é efetiva. Assumiu-se que no caso do cristal não agregado, os defeitos F e OH<sup>-</sup> encontram-se distribuídos estatisticamente. Negligenciou-se também as interações entre os centros F devido à pequena quantidade de centros F presentes ( $n_F \ll n_{OH^-}$ ). A fração de centros F  $\frac{n(R)}{n_F}$  que terão somente um defeito OH<sup>-</sup> na distância entre R e R+dR é dada por:

$$\frac{n(R)}{n_F} = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} \frac{N_{OH^-}}{N} \left[ 1 - \frac{N_{OH^-}}{N} \right] \left( \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{R_0^3} - 2 \right) \quad (5)$$

onde:  $R_0^3 = \frac{a^3}{4} = \frac{1}{N}$   
 a = parâmetro de rede  
 $N_{OH^-}$  é a concentração de OH<sup>-</sup>  
 N é a concentração de Cl<sup>-</sup> da rede

Integrando a equação 5 entre  $R_1$  e  $R_2$ , obtém-se:

$$\frac{n(R)}{n_F} \Bigg|_{R_1}^{R_2} = C \cdot \frac{N_{OH^-}}{N} \cdot \frac{1}{\log 1 - \frac{N_{OH^-}}{N}} \left[ \left( 1 - \frac{N_{OH^-}}{N} \right)^{\frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{R_0^3} - 2} \right]_{R_1}^{R_2} \quad (6)$$

A constante de normalização C é obtida assumindo-se que a integração da equação 6 entre  $R_1 = 0,7a$  (distância mais próxima possível) e  $R_2 = 12a$  dê 1, o que é bem justificado pela concentração de OH<sup>-</sup> utilizada. A figura 58 mostra (histograma hachurado) a probabilidade de ocorrência de centros F com um íon OH<sup>-</sup> à uma distância R como vizinho mais próximo. Essa distribuição de probabilidade foi calculada a partir da equação 6. Obviamente o máximo dessa distribuição de F e OH<sup>-</sup> desloca-se para valores de R menores (em direção à  $R_1$ ) com o aumento da concentração de íons OH<sup>-</sup>. A seguir considerou-se várias

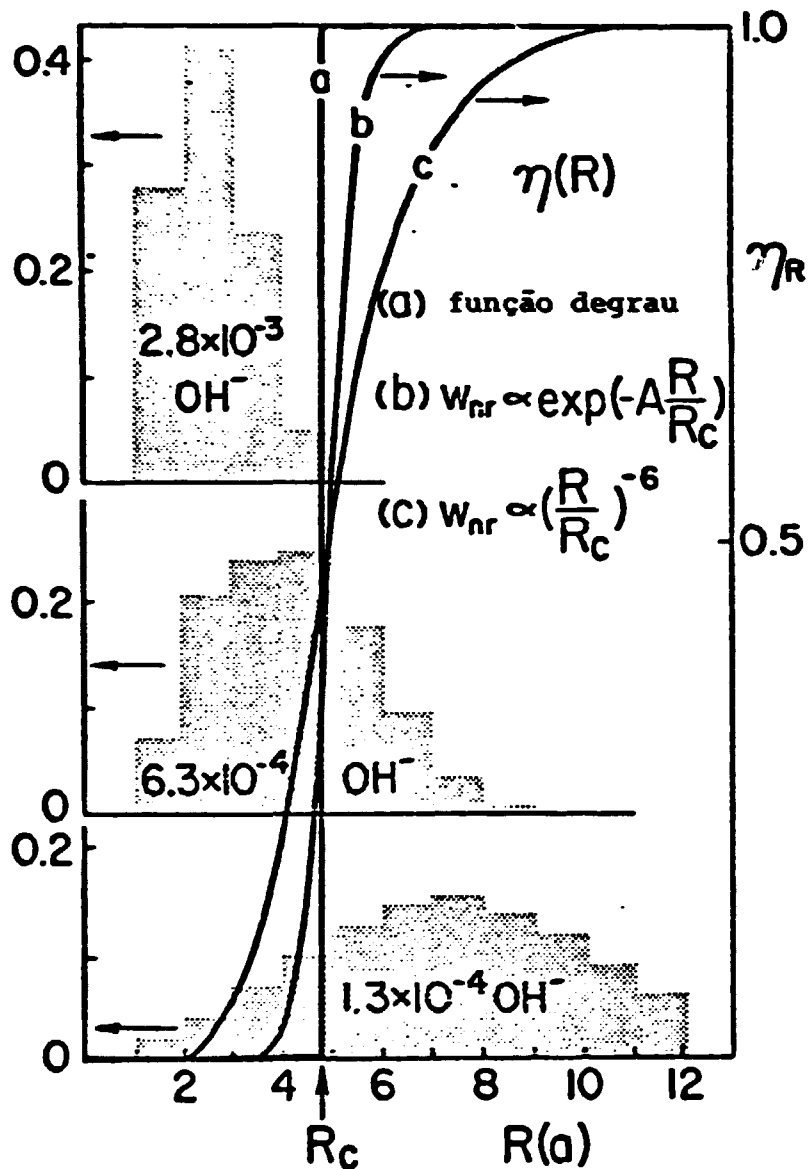


FIGURA 58. Áreas hachuradas mostram a probabilidade estatística (escala à esquerda) de ocorrência de defeitos  $OH^-$  à uma distância  $R$  de centros  $F$ , calculada para três concentrações de  $OH^-$ .

Linhas Sólidas: mostram a dependência da eficiência ( $\eta_{lum}$  ou  $\eta_{ion}$ ) do centro  $F$  excitado à uma distância  $R$  de um íon  $OH^-$  vizinho mais próximo (escala à direita), calculada para três relações  $\eta(R)$  assumidas.

formas funcionais para a dependência espacial do efeito da interação entre F e OH<sup>-</sup>, responsável pelo "quenching" da luminescência F e foto-ionização. O modelo mais simples é o que utiliza a função degrau. Essa função assume que:

1. Quando  $R > R_c$ , o defeito OH<sup>-</sup> não tem efeito algum nas propriedades do centro F isto é,  $\eta_{lum}$  e  $\eta_{ion}$  possuem os valores normais. À 77 K  $\eta_{lum} = 1$  e  $\eta_{ion} = 0$ .
2. Quando  $R \leq R_c$ , a luminescência F e ionização do centro F são completamente eliminados isto é,  $\eta_{lum} = \eta_{ion} = 0$ .

A fim de se obter a dependência da eficiência total de emissão F (à 77 K) em função da concentração de OH<sup>-</sup> (para o KCl) calculou-se a seguinte somatória:

$$\eta(N_{OH^-}) = \int_{R_1}^{\infty} \frac{n(R)}{n_F} \times \eta(R) = \int_{R_1}^{R_2} \frac{n(R)}{n_F} \times \eta(R) \quad (7)$$

$\eta(R)$  representa as várias funções escolhidas para a dependência da eficiência do "quenching" da emissão F em função da distância de separação R do íon OH<sup>-</sup>.

No caso de utilização da função degrau pode-se calcular a contribuição total da luminescência F integrando-se a equação 7 de  $R = R_c$  até  $R_2 = 12a$  e utilizando-se a distribuição  $\frac{n(R)}{n_F}$  da equação 6. Dessa forma obtém-se que a eficiência total de emissão F depende exponencialmente da concentração de íons OH<sup>-</sup> de acordo com a equação 8.

$$\eta = \int_{R_c}^{\infty} \frac{n(R)}{n_F} \times 1 = \int_{R_c}^{R_2 = 12a} \frac{n(R)}{n_F} = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} R_c^3 N_{OH^-}\right) \quad (8)$$

Para testar essa relação, graficou-se os valores medidos das eficiências (da figura 52) numa escala logarítmica versus os valores correspondentes da concentração de OH<sup>-</sup> exibidos numa escala linear. Dessa maneira obteve-se sem dúvida uma linha reta cujo coeficiente angular propiciou o cálculo do valor do raio crítico ( $R_c$ ) da interação. O valor medido foi  $R_c = (4,75 \pm 0,15)$  parâmetros de rede. Veja a figura 59 para a constatação desse comportamento linear.

Graficando-se a função degrau (obtida) no diagrama da figura 58, vê-se claramente como esta função divide a distribuição estatística (entre centros F e OH<sup>-</sup>) em centros F não luminescentes

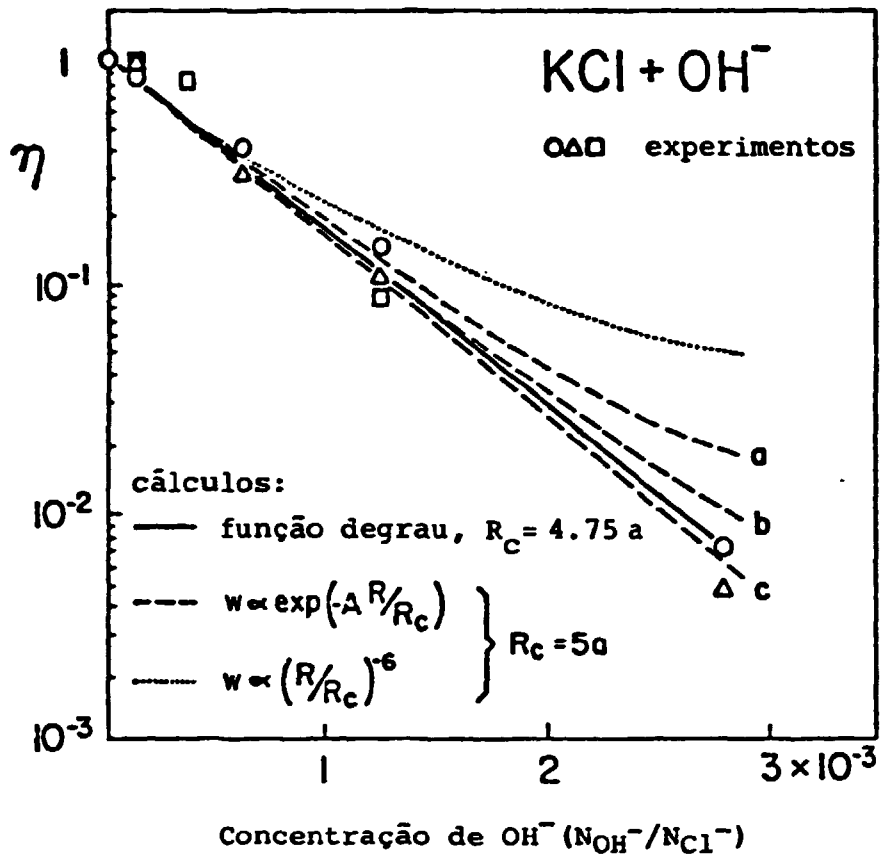


FIGURA 59. Gráfico monologarítimo da emissão (medida) do centro P (0), fotocondutividade ( $\Delta$ ), e despopulação do estado fundamental ( $\square$ ) em função da concentração de OH<sup>-</sup>. A linha sólida representa, para  $\eta(R)$ , uma simples função degrau com  $R_c = 4,75 a$ ; a curva pontilhada representa um comportamento  $(R/R_c)^{-6}$ ; as curvas tracejadas representam três dependências exponenciais para  $\eta(R)$  com valores do parâmetro A diferentes, como discutido no texto.

( $\eta = 0$  p/  $R < R_C$ ) e centros F luminescentes ( $\eta = 1$  p/  $R \geq R_C$ ).

Como o modelo da função degrau adapta-se extremamente bem e oferece uma magnitude correta para a distância média de interação ( $R_C$ ), ela deve ser substituída por uma função mais realística que mostre uma dependência gradual para  $\eta(R)$  sem apresentar descontinuidades (como ocorre na função degrau para  $R = R_C$ ). Para testar outras possíveis funções assumiu-se que a probabilidade da transição não radiativa  $\tau_{nr}^{-1}$  compete com a transição radiativa normal do centro F excitado (p/ KCl  $\tau_{rad}^{-1} = 1.73 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ ) produzindo a seguinte eficiência quântica para a luminescência F:

$$\eta(R) = \eta_{rad} = \frac{\tau_{rad}^{-1}}{\tau_{rad}^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} \tag{9}$$

A probabilidade de desexcitação não radiativa induzida pelo íon  $\text{OH}^-$  deve depender fortemente da distância  $R$  que os separa. Uma escolha possível válida para a interação do tipo dipolo-dipolo é a dependência do tipo  $\tau_{nr}^{-1} = A.R^{-6}$ . O parâmetro  $A$  foi determinado assumindo-se que  $\tau_{nr}^{-1} = \tau_{rad}^{-1}$  quando  $R = 5 a \approx R_C$ . Isso produz a dependência  $\eta(R)$  mostrada pela curva (c) da figura 58. Uma outra dependência funcional é a exponencial do tipo:

$$\tau_{nr}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-AR) \tag{10}$$

Escolhendo-se arbitrariamente que  $\tau_0^{-1} = 10^{14} \text{ seg}^{-1}$  e também a condição anterior que impõe  $\eta = 1/2$  quando  $R = 5 a \approx R_C$ , obtém-se a dependência  $\eta(R)$  mostrada na curva (b) da figura 58.

A figura 59 mostra os resultados dos valores calculados para  $\eta(\text{N}_{\text{OH}^-})$  utilizando-se as equações 6, 7 e 9 e as seguintes funções para  $\tau_{nr}^{-1}$ :

1. Função Degrau com  $R_C = 4,75 a$

$$\begin{aligned} \eta(R) &= 1 && \text{para } R > R_C \\ \eta(R) &= 0 && \text{para } R \leq R_C \end{aligned}$$

2. Interação Dipolo-Dipolo

$$\tau_{nr}^{-1} = A.R^{-6}$$

$$A = 2,703 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

( $R$  em unidades de parâmetro de rede)

### 3. Função Exponencial

$$\tau_{\text{nrad}}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-AR)$$

a)  $A = 2,553$  ,  $\tau_0^{-1} = 6,06 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$

b)  $A = 3,627$  ,  $\tau_0^{-1} = 1,3 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$

c)  $A = 4,701$  ,  $\tau_0^{-1} = 2,8 \times 10^{16} \text{ seg}^{-1}$

(R em unidades de parâmetro de rede).

Nessa figura (59) são comparados os valores experimentais com as curvas obtidas teoricamente. As seguintes conclusões foram tiradas desses resultados:

- A) A dependência  $\tau_{\text{nrad}}^{-1} \propto R^{-6}$  assumida para uma interação do tipo dipolo-dipolo não é capaz de explicar o comportamento observado.
- B) O fator pré-exponencial  $\tau_0^{-1}$  da lei exponencial assumida precisa ter um valor grande ( $\tau_0^{-1} \geq 10^{14} \text{ seg}^{-1}$ ) para que seja obtido o ajuste da curva teórica com os dados experimentais. Em outras palavras, a dependência de  $\tau_{\text{nrad}}^{-1}(R)$  ou de  $\eta_{\text{rad}}(R)$  precisa ser fortemente dependente de R em torno de  $R = R_c$  isto é, deve aproximar-se muito do comportamento da função degrau (figura 58) para que se reproduza a dependência  $\eta_F(N_{\text{OH}^-})$ .

Após termos estabelecido as condições funcionais e os limites para a distância de interação F-OH<sup>-</sup>, levantamos ainda a seguinte questão: Qual é a natureza da interação F ↔ OH<sup>-</sup> que produz a desexcitação F não radiativa? Uma interpretação atrativa seria a seguinte: A energia de excitação eletrônica do centro F após a relaxação (~ 1 eV) é transferida efetivamente em excitação do modo vibracional ( $h\nu = 0,45 \text{ eV}$ ) do íon OH<sup>-</sup> próximo. Essa excitação vibracional da molécula OH<sup>-</sup> poderia então ser dissipada radiativamente ou não radiativamente.

Nós testamos experimentalmente (com técnicas similares as utilizadas na referência 23), se ocorre uma emissão vibracional com energias menores do que 0,5 eV sob um intenso bombeamento óptico da absorção dos centros F tanto no estado agregado como no estado não agregado. O resultado dessa tentativa foi totalmente negativo. Uma possível emissão vibracional OH<sup>-</sup> deve possuir uma pequena eficiência quântica  $\eta < 10^{-3}$  (se existir) para ser compatível com o experimento sensível realizado. Um outro reforço para esse quadro negativo de transferência da energia de excitação eletrônica em vibracional do

$\text{OH}^-$  provêm do fato que ambos defeitos  $\text{OH}^-$  e  $\text{OD}^-$  produzem o mesmo efeito no "quenching" da emissão F apesar de que a energia vibracional do  $\text{OD}^-$ , é menor do que para o  $\text{OH}^-$ ,  $\nu(\text{OD}^-) = \nu(\text{OH}^-) / \sqrt{2} = 0,32 \text{ eV}$ . Nesse modelo, a energia da emissão F seria compensada por  $3\nu$  ao invés de  $2\nu$  quando se muda de  $\text{OH}^-$  para  $\text{OD}^-$ . Isso implicaria numa acentuada diminuição do efeito de interação de íons  $\text{OD}^-$  com centros F quando se compara com a intensidade da interação obtida no caso do  $\text{OH}^-$ , para uma mesma concentração de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{OD}^-$ .

Um outro tipo de interpretação em princípio poderia ser tentado assumindo-se que a energia da emissão F fôsse transferida para a excitação libracional (rotacional) do íon  $\text{OH}^-$ . A energia básica dessa libração em KCl é  $300 \text{ cm}^{-1}$ <sup>60</sup>, com excitações mais fracas localizadas em energias maiores<sup>58</sup> em  $383 \text{ cm}^{-1}$  e  $407 \text{ cm}^{-1}$ . Porém, novamente ocorre dificuldade quando se compara os efeitos do íon  $\text{OH}^-$  e  $\text{OD}^-$ . A energia libracional também diminui por um fator  $1/\sqrt{2}$  no caso do íon  $\text{OD}^-$  fazendo com que seja altamente improvável que os dois tipos de moléculas ( $\text{OD}^-$  e  $\text{OH}^-$ ) produzam exatamente o mesmo efeito de "quenching" da emissão F no modelo suposto de transferência de energia de excitação eletrônica em vibracional ou libracional da molécula  $\text{OH}^-$  ou  $\text{OD}^-$ .

As observações mais importantes que devem ser consideradas no modelo físico são:

- A) A total independência da eficiência e velocidade de de excitação do  $\text{F}^*$  observada na grande variação isotópica (- 1,4) tanto da frequência vibracional como da libracional do  $\text{OH}^-$ .
- B) O fato que apenas o estado excitado relaxado do centro F com uma função de onda bastante estendida, e não o estado excitado compacto do centro  $\text{F}_2$ , é afetado drasticamente pelo íon  $\text{OH}^-$  dentro de uma distância até 5 parâmetros de rede ou  $\sim 32 \text{ \AA}$ .

A última observação indica que a ampla extensão espacial da função de onda do RES do centro F (detectado até  $\sim 5$  parâmetros de rede afastado da vacância<sup>54</sup>, veja a figura 60) provoca uma superposição e interação com o  $\text{OH}^-$  distante até 5 produzindo estados excitados perturbados e deslocalizados. A questão principal ainda é a mesma: porque esse estado interativo  $\text{F}^* - \text{OH}^-$  produz um tempo de vida curto para a desexcitação (não radiativa) do elétron para o estado fundamental? Uma idéia atrativa para essa questão é a seguinte: O defeito  $\text{OH}^-$  que possui um dipolo elétrico grande ( $p \sim 1 \text{ e \AA}$ ) e que em KCl à  $T > 10 \text{ K}$  reorienta-se extremamente rápido ( $\tau_{\text{dip}} \gg 10^{-14} \text{ seg}$ ) pode



NÚMERO DA CAMADA DO HALETO

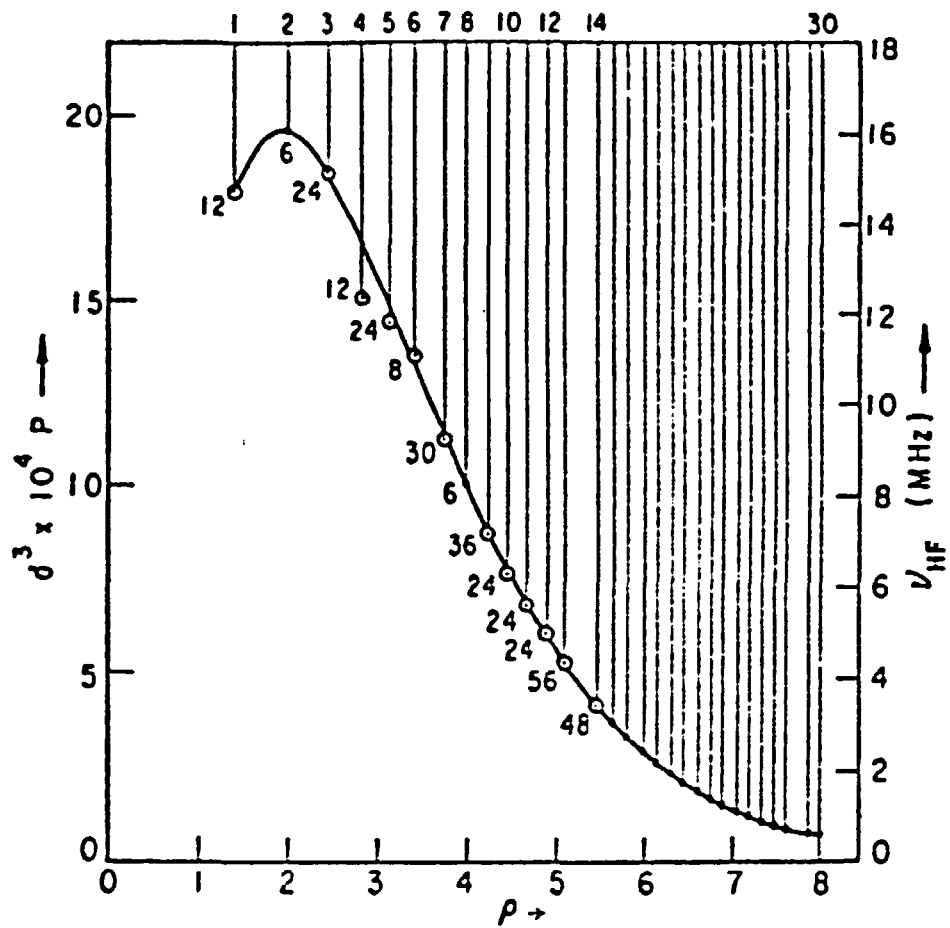


FIGURA 60. Densidade de probabilidade,  $P(\rho)$  (vêzes  $d^3$ ), de encontrar o elétron F no estado excitado relaxado  $2\tilde{p}$  em função de  $\rho$  ( $\rho$  é medido em unidade da distância entre vizinhos mais próximos no KI,  $d = 3,525 \text{ \AA}$ ), obtida por L.F. Mollenauer e G. Baldacchini<sup>54</sup> utilizando a técnica de ENDOR no KI con tendo centros F.

induzir oscilações rápidas entre os dois estados eletrônicos possíveis do sistema atrativo e repulsivo. Se o lado positivo do dipolo  $\text{OH}^- (\text{H}^+)$  estiver dirigido para a distribuição eletrônica do RES do centro F, ele funcionará atrativamente sobre o elétron  $\text{F}^*$  deslocando sua trajetória e sua energia total, enfim mudando o estado relaxado  $\text{F}^*$ . Por outro lado, a reorientação do dipolo  $\text{OH}^-$  colocando o lado negativo ( $\text{O}^-$ ) na direção do  $\text{F}^*$  repelirá o elétron (excitado) de volta à vacância colocando-o num estado repulsivo do qual o elétron relaxa para o estado fundamental a través de um processo não radiativo pouco eficiente (eficiência =  $\frac{\tau_{\text{dip}}}{\tau_{\text{rad}}} = 10^{-4}$  em  $T = 77 \text{ K}$ )<sup>(\*)</sup>. Portanto são necessárias  $10^4$  oscilações entre os estados atrativo e repulsivo antes da ocorrência da desexcitação eletrônica não radiativa. Dois tipos de experimentos decisivos foram realizados e que confirmam essa idéia:

1. Medidas do tempo de repopulação do estado fundamental utilizando pulsos de luz laser excitadora na escala de pico segundos ( $\sim 20 \text{ ps}$ ).
2. Experimentos sobre medidas da luminescência F em outros haletos alcalinos tais como KBr, RbCl e RbBr que apresentam uma taxa de reorientação dipolar do íon  $\text{OH}^-$  da mesma ordem que a taxa de desexcitação radiativa do centro F ( $\tau_{\text{dip}}^{-1} < 10^6 \text{ seg}^{-1}$ ), pelo menos em baixas temperaturas (10 K). Nesse caso deve-se esperar alta eficiência de luminescência F em temperaturas baixas (10 K) no cristal não agregado mesmo contendo alta concentração de  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{-2}$ ). Sob o aumento da temperatura entretanto, a taxa de reorientação dipolar  $\tau_{\text{dip}}^{-1}$  aumenta drasticamente e torna-se numa certa temperatura igual e então maior do que  $\tau^{-1}(\text{F}_{\text{lum}})$ . A emissão F nessas redes (RbCl, KBr e RbBr) deve ser caracterizada com alta eficiência em baixas temperaturas (10 K), e diminuição drástica para valores  $\eta = 10^{-2}$  em altas temperaturas.

### VI.3. MEDIDAS DO TEMPO DE REPOPULAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL DO CENTRO F EM $\text{KCl}:\text{OH}^-$ (77 K)

Como já foi discutido anteriormente, neste capítulo, a presença da impureza  $\text{OH}^-$  dentro de um raio de até  $\sim 5$  parâmetros de rede, introduz uma desexcitação (eficiente) não radiativa com um tempo de vida menor ou da ordem de algumas dezenas de nanosegundos. Isso é o

(\*) Eficiência estimada p/  $\text{KCl} + \text{centros F}$  (não agregado) c/  $\text{NOH}^- = 10^{-4}$  onde a distância média R entre um centro F e o íon  $\text{OH}^-$  é  $\leq R_c$ . A 77 K  $\tau_{\text{dip}} = 10^{-13} \text{ s}$  e  $\tau_{\text{rad}} = 10^{-8} \text{ s}$ .

que se concluiu das medidas do tempo de repopulação do centro F após a excitação com um "dye laser" bombeado pelo laser de excimeros (XeCl) pulsado (com 10 ns de duração). Entretanto para se medir realmente esse tempo de repopulação, fêz-se necessário utilizar um laser pulsado "mode-locked" (com pulsos de  $\sim 10^{-11}$  segundos de duração). Como não se dispunha desse equipamento (laser "mode-locked") na Universidade de Utah, realizou-se tais experimentos no Departamento de Química da Universidade da Califórnia em Los Angeles (UCLA) em colaboração com o grupo do Professor El-Sayed. O equipamento experimental utilizado consta de um laser pulsado (10 Hz) de Nd:YAG da Quantel com 1,5 joules por pulso (máximo) e "mode-locked" ( $\sim 30$  ps) cuja frequência de emissão de luz em 1,053 microns foi duplicada por um cristal KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> que produziu uma linha de luz verde (530 nm) que está em ressonância com a frequência da luz de absorção dos centros F em KCl. O feixe de laser emitido em 530 nm foi dividido em dois; um de fraca intensidade que foi utilizado para a medida da transmissão da banda F e outro para bombear a maioria dos centros F para o estado excitado despopulando o estado fundamental durante a aplicação do pulso. A medida do tempo de retorno dos elétrons F não foi observada diretamente num osciloscópio e sim pela técnica de correlação do atraso ou adiantamento do pulso de medida com relação ao pulso de excitação. Os dois pulsos são gerados simultaneamente, porém eles percorrem distâncias diferentes (variável). Enquanto que o pulso de excitação percorre uma distância fixa e é focado no cristal, atenuado pela absorção F e monitorado, o pulso de medida (baixa intensidade) percorre uma distância variável podendo chegar antes, coincidente ou atrasado com relação ao pulso de excitação (bombeador). Esse pulso de medida atinge o cristal de forma quase colinear com o pulso de excitação. Ele também sofre uma atenuação de intensidade que é proporcional ao número de centros F que permanecem no estado fundamental e é finalmente monitorado por um outro detetor de silício. Na posição de coincidência (entre os dois pulsos) ocorre a medida do aumento da transmissão da banda F que decai gradativamente com o constante retardamento do pulso de medida. A medida da transmissão do cristal para cada tempo de retardamento, é feita acumulando-se o sinal (enviado pelo detetor) durante aproximadamente 50 excitações através do uso de um Box Car integrador modelo 162 (PAR) funcionando no modo A/B (A, B diferentes canais).

A figura 61 mostra um sinal típico medido nesse espectrômetro para uma amostra de KCl contendo  $9,4 \times 10^{-4}$  OH<sup>-</sup> colorida aditivamente e não agregada. A intensidade da despopulação do centro F obtida em quase todos os casos foi da ordem de 20 à 25%. Nessa figura vê-se o aumento da transmissão ocorrido na posição coincidente e o

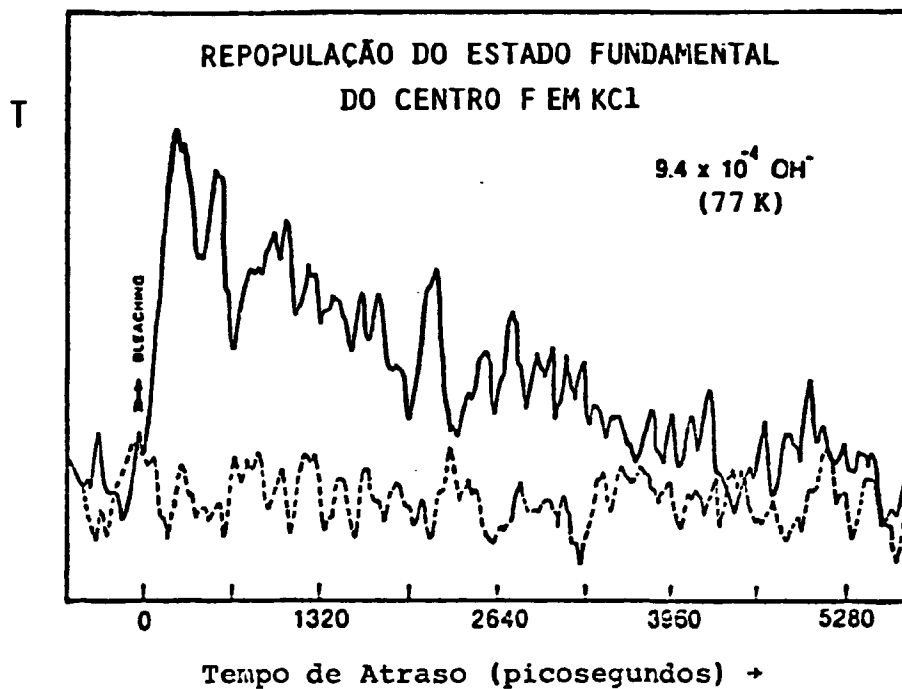
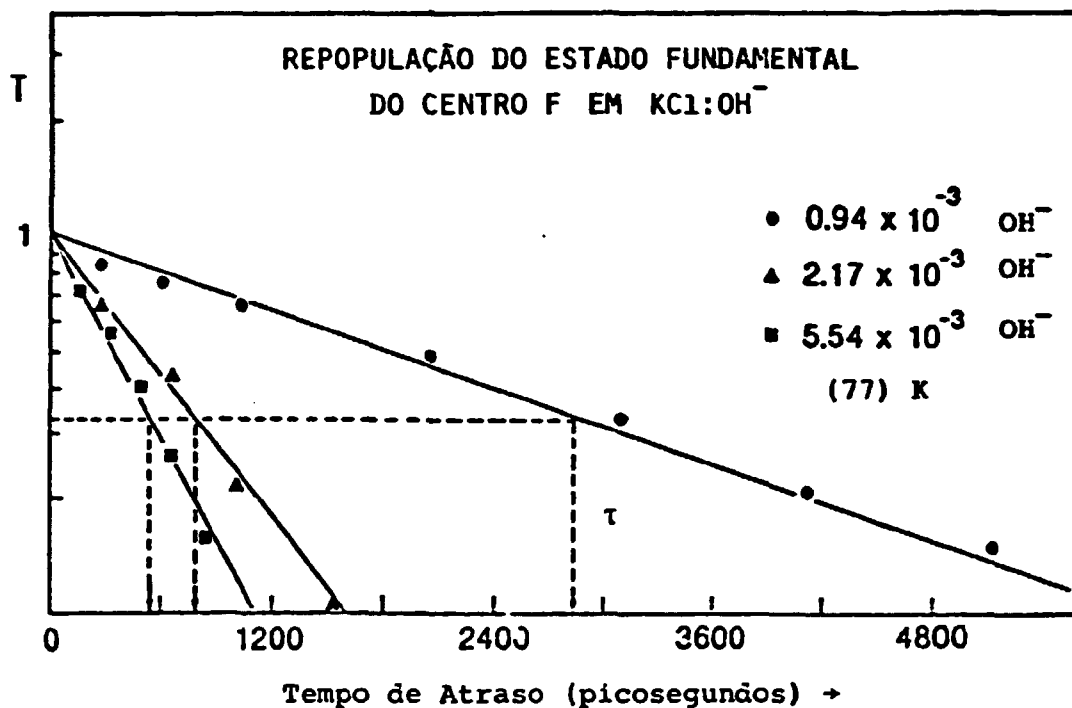


FIGURA 61. Rápida repopulação do estado fundamental do centro F em  $\text{KCl:OH}^-$  (não agregado) medida após o "bleaching" da banda F produzido no espectrômetro de detecção de pulsos com atraso variável na escala de picosegundos. T= transmissão óptica na banda F (em 540 nm).



**FIGURA 62.** Mudança da transmissão da banda F (à 77 K) em  $\text{KCl:OH}^-$  (não agregado) em função do tempo de repopulação do estado  $1s$  do centro F, na escala de picosegundos, para três amostras contendo concentrações diferentes de  $\text{OH}^-$ .  $\tau$  → indica o valor da vida média do estado excitado do centro F alterado pela presença do íon  $\text{OH}^-$ .  $T$  → transmissão óptica (normalizada) da banda F (escala logarítmica).

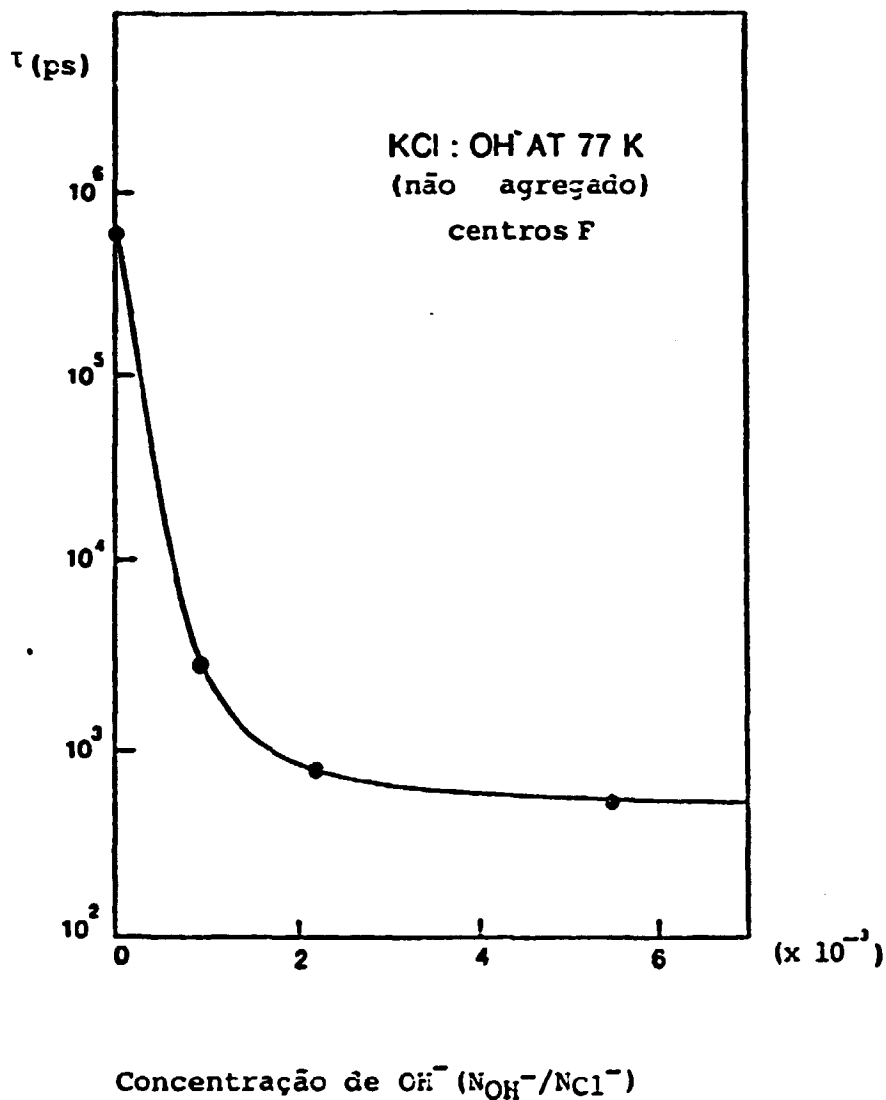


FIGURA 63. Tempo de vida médio ( $\tau$ ) de repopulação do estado fundamental (1s) do centro F pedido em KCl à 77 K em função da concentração de OH⁻. ps → picosegundos.

posterior decaimento para o seu valor inicial. A figura 62 mostra a variação da transmissão da banda F ( $\lambda$  77 K) graficada numa escala logarítmica em função do tempo de retardamento, numa escala linear para três amostras contendo diferentes concentrações de  $\text{OH}^-$ . Essas curvas mostram que o decaimento da transmissão da banda F obedece uma lei do tipo exponencial da qual retirou-se o valor médio do tempo de retorno do elétron para o estado fundamental do centro F. A figura 63 mostra claramente o efeito da concentração  $\text{OH}^-$  no tempo de vida do estado excitado do centro F em KCl ( $\lambda$  77 K). Para concentrações  $\text{OH}^-$  pequenas ( $\sim 10^{-4}$ ) observa-se um tempo de vida muito próximo do tempo de vida da transição radiativa do centro F ou seja  $5,8 \times 10^5$  ps. Com o aumento dessa concentração para  $\sim 10^{-3}$   $\text{OH}^-$ , a desexcitação torna-se não radiativa e extremamente rápida atingindo um valor  $\sim 750$  ps (que é o valor de saturação). O tempo de desexcitação F na presença do íon  $\text{OH}^-$  pode ser diminuído de até 3 ordens de grandeza. Esses resultados confirmam as predições efetuadas na Seção VI.1.1. e reforçam o modelo proposto para a interação F- $\text{OH}^-$ .

#### VI.4. ESTUDOS DA CORRELAÇÃO DO "QUENCHING" DA EMISSÃO F COM A VARIACÃO DA TAXA DE REORIENTAÇÃO DIPOLAR DO ÍON $\text{OH}^-$

Até agora mostrou-se (capítulo VI) que os processos eletrônicos que ocorrem no estado excitado relaxado (RES) do centro F em KCl tornam-se drasticamente alterados pela presença de altas concentrações de  $\text{OH}^-$  ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$ ) na rede cristalina. Todas as três quantidades características do centro  $\text{F}^*$  - a luminescência F, a fotoionização e o tempo total de retorno para o ciclo óptico - diminuem sistematicamente e intensamente com o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ . No estado não agregado do cristal (com F e  $\text{OH}^-$  distribuídos estatisticamente) o efeito observado pôde ser ajustado por um modelo fenomenológico que envolve o "quenching" total da emissão e fotoionização F para a distância crítica de até 5 parâmetros de rede ( $R_c \approx 5a$ ) entre o centro F e o íon  $\text{OH}^-$  vizinho mais próximo. A interpretação qualitativa desse efeito foi baseada no fato que a função de onda do centro F embora mais compacta durante o processo de absorção, torna-se bastante espalhada com o processo de relaxação dos íons  $\text{K}^+$  ao seu redor. Dessa maneira ocorre uma forte superposição com o íon  $\text{OH}^-$  afastado até 5 parâmetros de rede. A questão principal entretanto ainda continua: porque e como esse "estado interativo" produzido pelo centro F excitado e o íon  $\text{OH}^-$  produz uma desexcitação não radiativa muito eficiente e com um tempo de vida muito curto?

Anteriormente, no final da Seção VI.2., foi levantada uma

especulação interessante à respeito dessa questão. Nesse caso foi assumido que o campo elétrico do dipolo  $\text{OH}^-$  funciona atrativamente ou repulsivamente para o elétron  $\text{F}^*$  dependendo da direção do seu dipolo de modo que a reorientação dipolar induz oscilações entre esses dois estados causando a desexcitação não radiativa. Nesse modelo, a eficiência do processo induzido depende fortemente da taxa ou velocidade de reorientação dipolar do íon  $\text{OH}^-$ . Até agora, os experimentos desse tipo foram realizados apenas em matrizes de KCl onde o íon  $\text{OH}^-$  se reorienta extremamente rápido mesmo em baixas temperaturas ( $\tau_{\text{reor}} \leq 10^{-10}$  seg. p/  $T \geq 10$  K). Para testar essa especulação exten- deu-se as medidas da emissão F em três materiais diferentes (KBr, RbCl, RbBr) que pelo menos em baixas temperaturas ( $\sim 10$  K) possuem uma taxa de reorientação  $\text{OH}^-$  muito menor do que em KCl de modo que nessas matrizes, o tempo de reorientação dipolar em  $T \leq 10$  K é maior do que o tempo de vida do estado excitação do centro F. Essa investigação foi feita sempre em cristais coloridos aditivamente. No primeiro tipo de sistema utilizado trabalhou-se com cristais não agregados ("quenched") isto é, contendo uma distribuição estatística de centros F e íons  $\text{OH}^-$ . A figura 64 mostra como a intensidade da luminescência dos centros F em KBr e RbCl depende da concentração de  $\text{OH}^-$  e da temperatura. Evidentemente no estado não agregado, a presença de F e  $\text{OH}^-$  não associados produz nos dois materiais, alta eficiência de luminescência F em baixas temperaturas (10 K) e uma drástica redução dessa eficiência com o aumento da temperatura ( $\eta_{\text{lum}} = 0.8 \rightarrow \eta_{\text{lum}} = 10^{-2}$  / quando  $T = 10$  K  $\rightarrow$  100 K).

Em todos os casos aqui investigados, mediu-se sempre a intensidade dessa emissão F em comparação com a intensidade da emissão F na mesma matriz pura e mesma temperatura. Os resultados mostrados na figura 65 (a) estão parcialmente em contraste com os resultados apresentados na figura 65 (b). No RbBr: $\text{OH}^-$ , a luminescência F que à 10 K é intensa ( $\eta_{\text{lum}} = 0,7$ ), decresce apenas uma ordem de magnitude com o aumento da temperatura para 100 K. Em KCl: $\text{OH}^-$  por outro lado, observa-se uma emissão F muito fraca ( $\sim 8\%$  de eficiência) já em baixas temperaturas (10 K) e decresce ainda mais ( $\sim 1\%$  de eficiência) com o aumento da temperatura até 100 K. É importante mencionar que todas as matrizes estudadas não apresentaram uma banda F perturbada (isto é, alargada) para o estado não agregado. Para esse caso (não agregado), mediu-se também o tempo do decaimento da luminescência F em função da temperatura através da observação direta da intensidade da emissão monitorada num osciloscópio. O cristal de KBr puro mostra (figura 66) apenas um pequeno decréscimo da luminescência F integrada e também uma pequena diminuição do tempo de vida de emissão



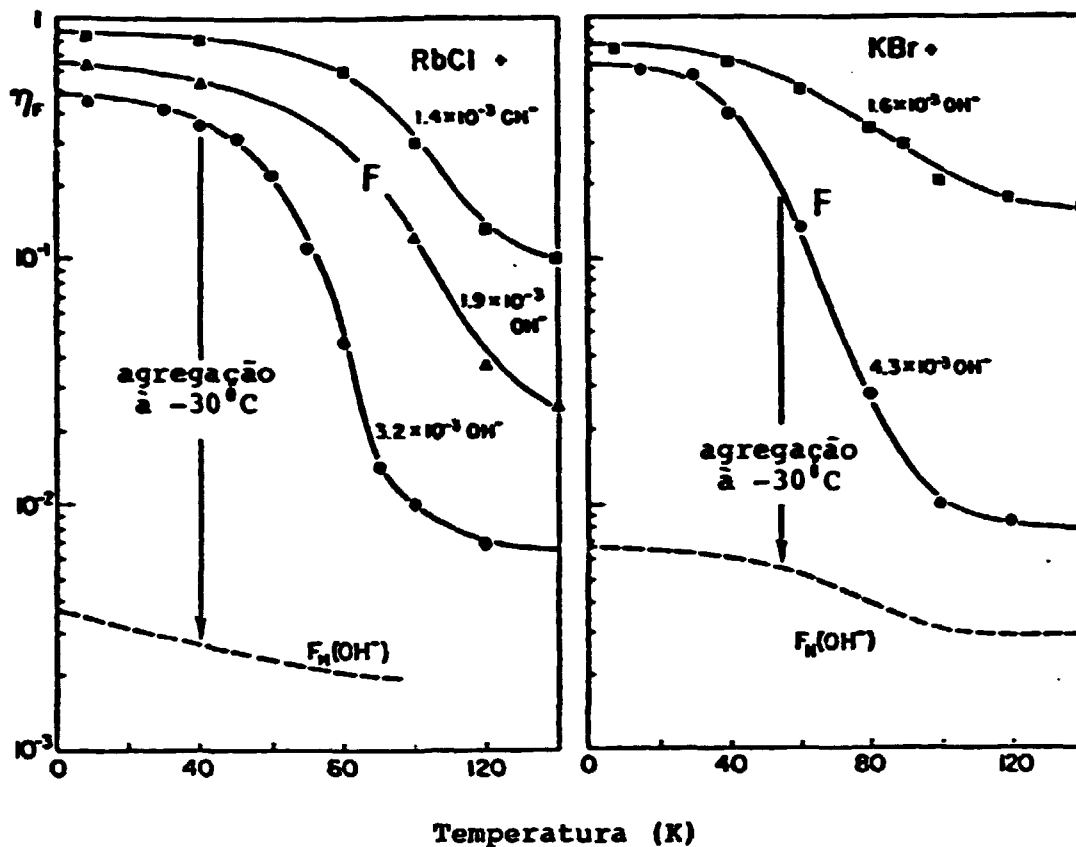


FIGURA 64. Eficiência da emissão F ( $\eta_F$ ) medida experimentalmente para RbCl:OH e KBr:OH<sup>-</sup> em função da temperatura. As curvas cheias foram obtidas para o estado não agregado. As curvas tracejadas indicam os valores obtidos após a agregação óptica dos centros F aos íons OH<sup>-</sup>.

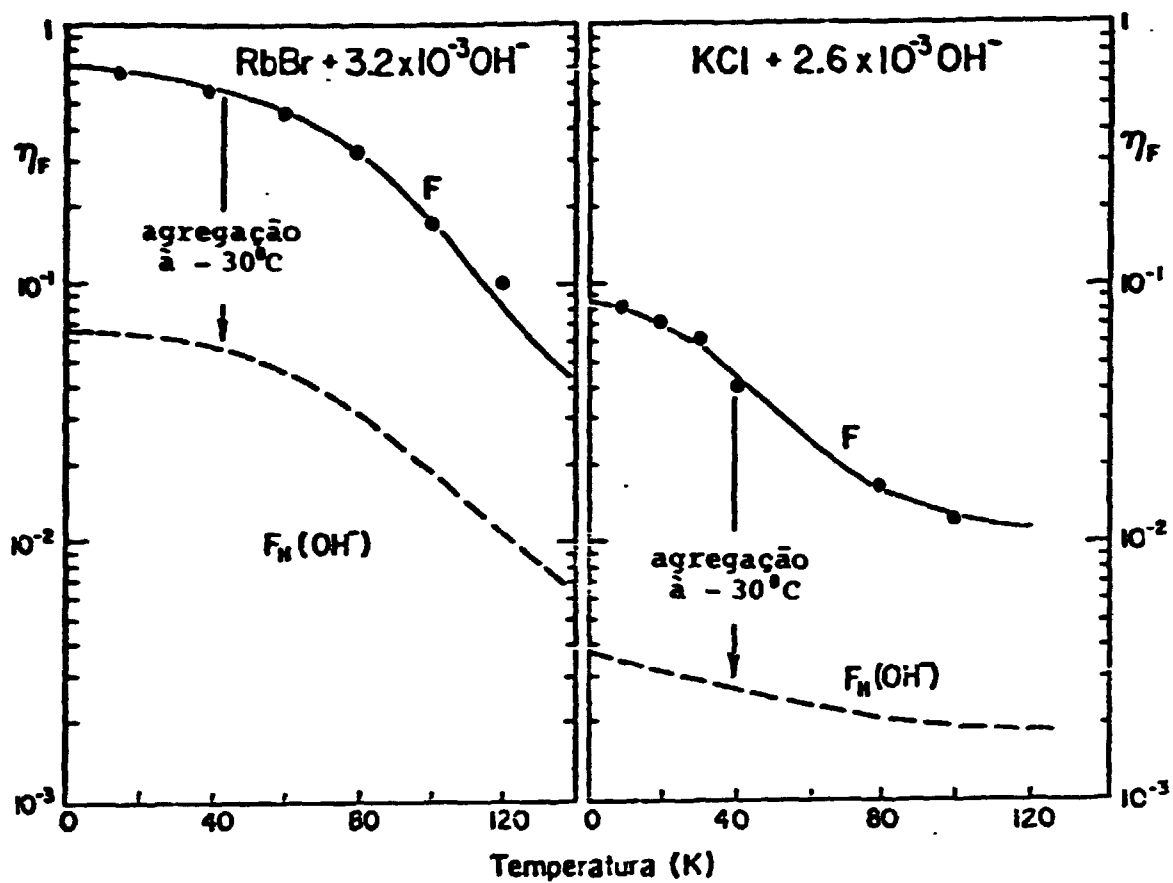


FIGURA 65. Eficiência da Emissão F ( $\eta_F$ ) em KCl:OH<sup>-</sup> e RbBr:OH<sup>-</sup> em função da temperatura. Linha cheia → medidas experimentais / para o estado não agregado. Linha tracejada → medidas após a agregação óptica F → OH<sup>-</sup> a -30°C.

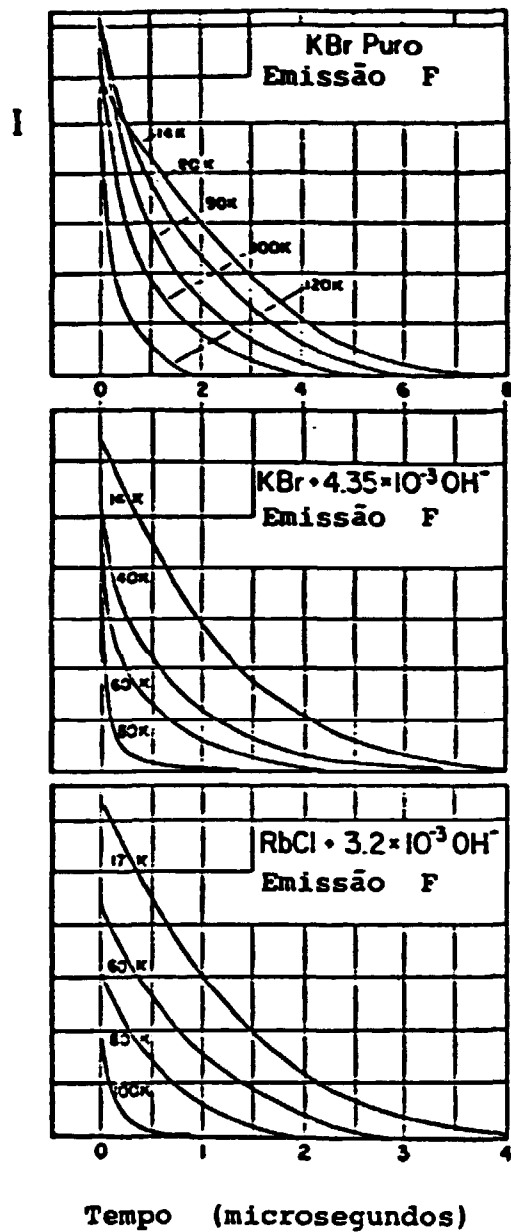


FIGURA 66. Emissão do centro F excitada por um pulso laser sintonizado na banda F (duração 10 ns) em KBr puro,  $\text{KBr}:\text{OH}^-$  e  $\text{RbCl}:\text{OH}^-$  em função da temperatura. A área sob a curva de decaimento dá a emissão F integrada para o sistema não agregado.

F com o aumento da temperatura de 10 K para 100 K como o esperado. Em contraste à isso (veja a figura 66) observa-se um decréscimo gradual da intensidade da emissão F (e também do tempo de vida) com o aumento da temperatura nas matrizes de KBr e RbCl contendo alta concentração de  $\text{OH}^-$ . Esse efeito está em boa concordância com a observação da forte dependência da eficiência da emissão F com a temperatura como foi exibido anteriormente na figura 64.

O segundo tipo de experimento aqui realizado consistiu do uso dos mesmos cristais coloridos que após o "quenching" foram submetidos à uma iluminação (na região da banda F) fraca e controlada à  $-30^\circ\text{C}$ . Esse processo de agregação de F ao íon  $\text{OH}^-$  (como já foi descrito anteriormente) não produziu os centros de agregados de F do tipo  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_3$ , etc..., e sim somente o efeito de alargamento e deslocamento da banda F. Esse efeito é indicado na figura 67 (curvas cheias) para 4 haletos alcalinos diferentes. Em todos esses casos, o centro F forma o par  $\text{F-OH}^-$  (chamado de  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$ ), que exibe um "quenching" total da luminescência F basicamente independente da temperatura como pode ser visto pelas curvas tracejadas das figuras 64 e 65. A banda de absorção do centro  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$  em KCl, RbCl e RbBr exibe um comportamento normal isto é, um alargamento e deslocamento da banda para o vermelho comparado à banda F pura. Essa figura (67) mostra também que esses dois efeitos de perturbação na banda de absorção F aumentam com o parâmetro de rede. A figura 68 mostra (para o RbBr que é também um dos casos normais) que a dependência da posição do máximo e da meia largura da banda  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$  com a variação da temperatura é suave e monotônica como foi observado para a banda F pura. Observou-se porém que a banda  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$  comporta-se de maneira anômala em KBr. Em temperaturas baixas, essa banda (em KBr) desloca-se para energias maiores do que à do máximo da banda F e possui uma meia largura aproximadamente igual à meia largura da banda F (figura 67). A variação espectral dessa banda em KBr (posição e meia largura) é mostrada numa outra figura (69) à fim de ilustrar as fortes mudanças induzidas nessa banda na região de baixas temperaturas ( $T < 50\text{ K}$ ). Também efetuou-se um diagrama mostrando a dependência da posição do máximo e da meia largura da banda  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$  em KBr com a variação da temperatura (figura 70). Nessa figura pode-se notar o grande desvio de comportamento que ocorre (no intervalo de temperatura entre 10 + 50 K) com relação ao comportamento genérico do centro F. A banda  $\text{F}_\text{H}(\text{OH}^-)$  comporta-se mais normal (em KBr) de modo semelhante ao comportamento encontrado nos outros materiais (diferentes do KBr) quando a temperatura atinge valores maiores do que 50 K.

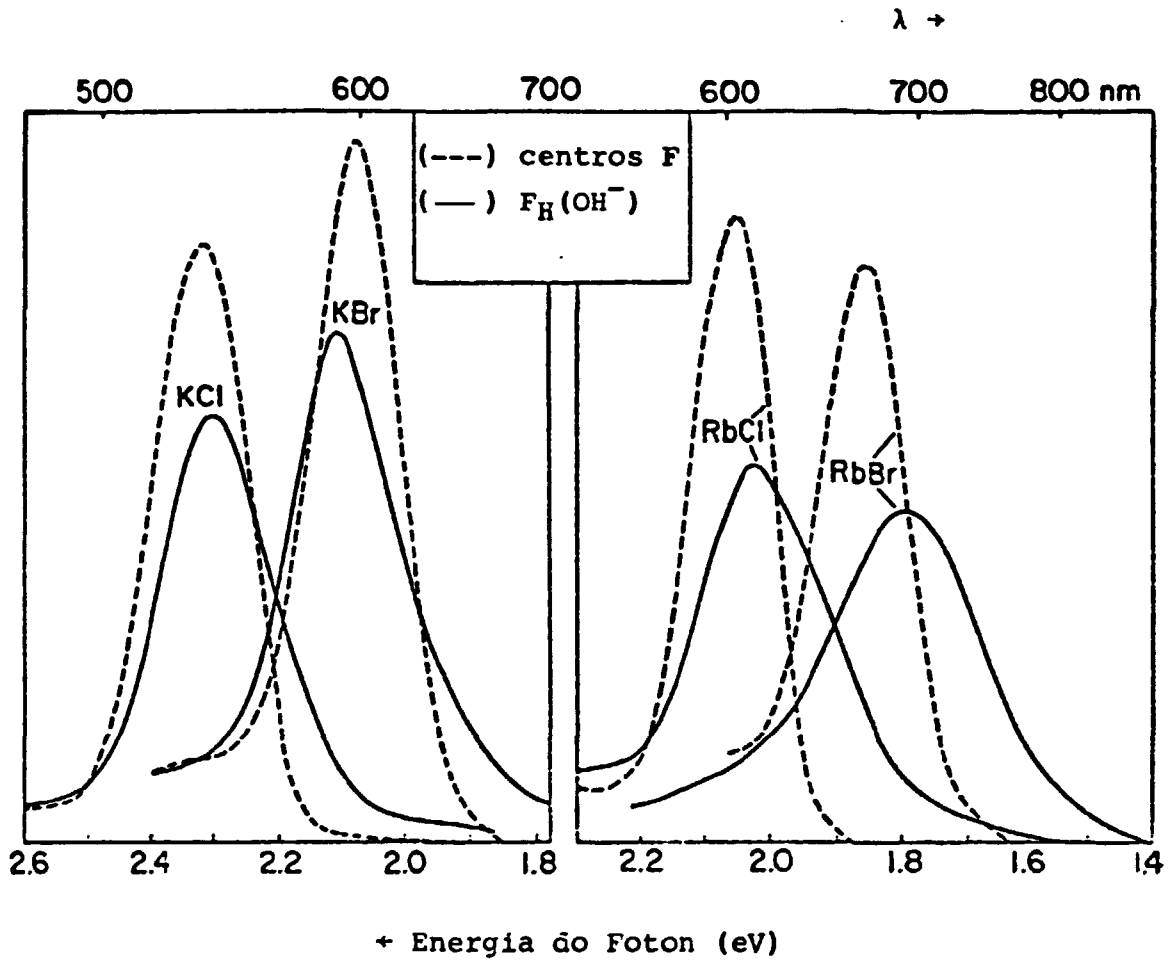


FIGURA 67. Banda de absorção do centro  $F_H(OH^-)$  em vários haletos alcalinos (-) em comparação com a banda de absorção proveniente dos centros F (---). Medidas de absorção à 10 K.

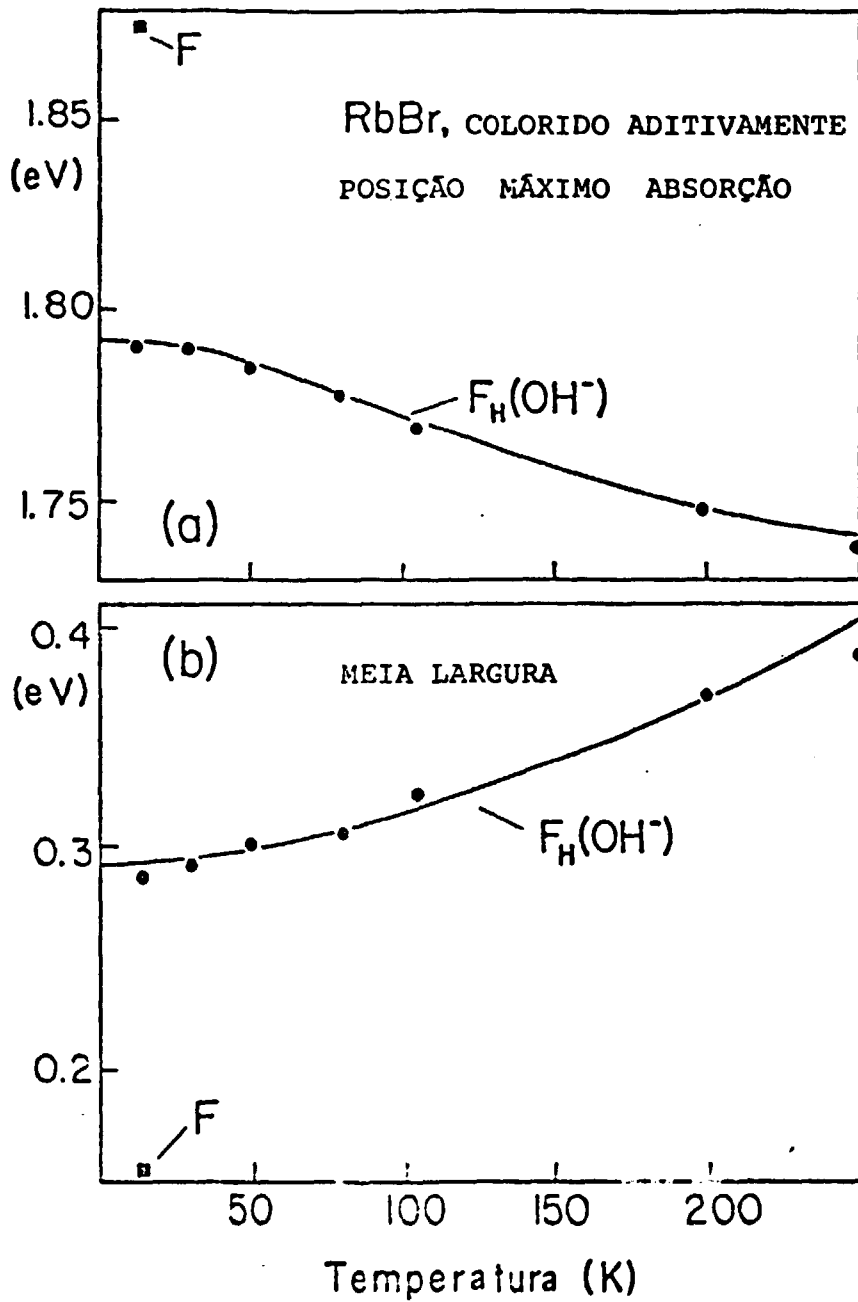


FIGURA 68. Variação do máximo e da meia largura da banda de absorção do centro  $F_H(OH^-)$  em função da temperatura para uma amostra de  $RbBr:OH^-$  colorida aditivamente.

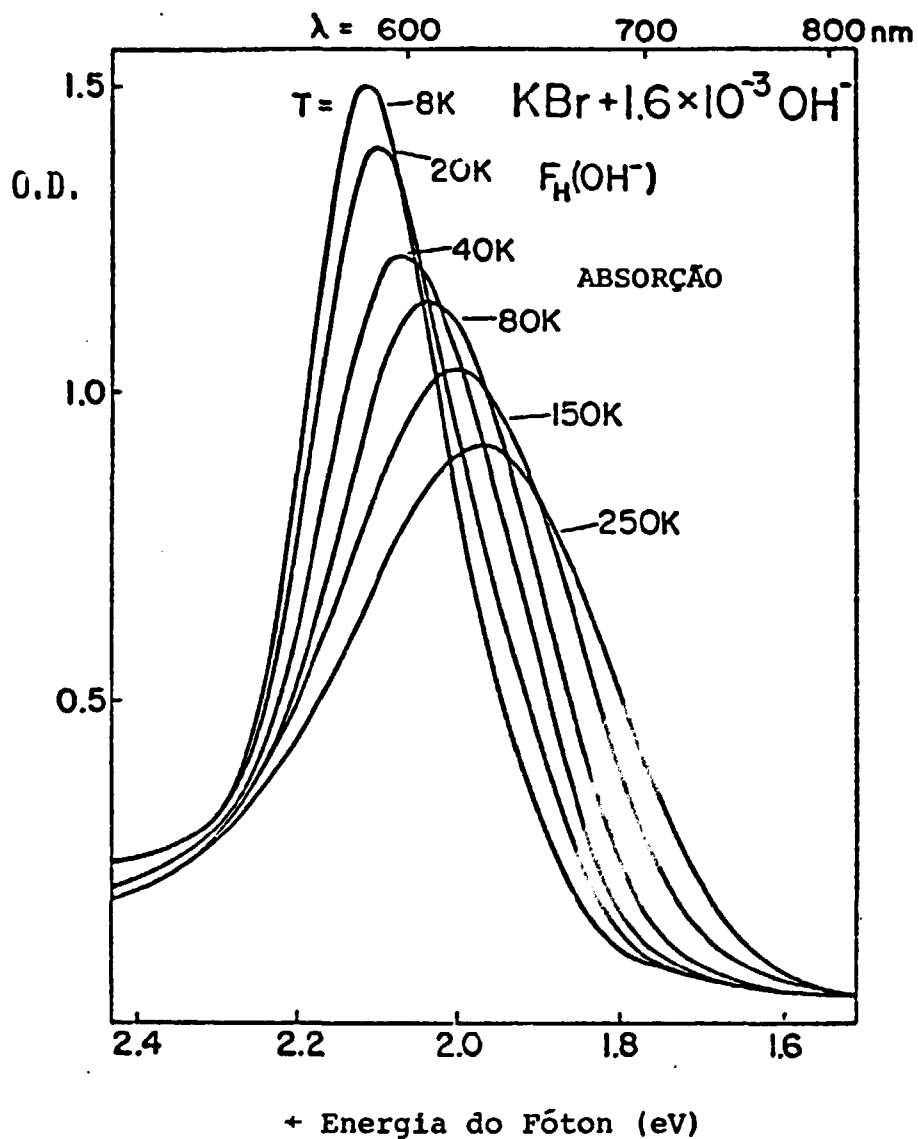


FIGURA 69. Comportamento espectral anômalo da banda de absorção do centro  $F_H(\text{OH}^-)$  em KBr em função da temperatura.

#### VI.4.1. Análise dos Dados

É evidente (dos resultados experimentais apresentados nas seções anteriores), que existe uma interação forte entre os dois tipos de defeitos F e  $\text{OH}^-$ , mesmo ainda para o caso dos centros não agregados aos íons  $\text{OH}^-$ . Essa interação não afeta a absorção do centro F porém altera drasticamente os processos eletrônicos que ocorrem após a absorção. Especialmente na Seção VI.4., mostrou-se que existe uma correlação qualitativa entre o efeito produzido na desexcitação F e a variação da taxa de reorientação dipolar do íon  $\text{OH}^-$ . Essa taxa de reorientação pode ser alterada (ou variada) de duas maneiras. Simplesmente alterando-se a temperatura da amostra ou mudando-se de rede hospedeira<sup>22</sup>. Nesta seção estamos interessados em estudar essa correlação (luminescência F ↔ taxa de reorientação  $\text{OH}^-$ ) de forma mais quantitativa, utilizando-se os resultados já apresentados na seção anterior. Para isso serão utilizados os resultados das amostras que contenham somente alta concentração de  $\text{OH}^-$  (de 3 à 4 x 10<sup>-3</sup>) que oferece uma simplificação do sistema interagente. Os seguintes motivos justificam essa escolha:

1. A maioria dos centros F, nesse caso de alta concentração de  $\text{OH}^-$ , possuem um íon  $\text{OH}^-$  dentro do raio crítico de 5 parâmetros de rede, segundo a distribuição estatística calculada para o KCl e mostrada pela figura 58.
2. Nesse caso, a contribuição principal para o "quenching" da luminescência F deve vir da temperatura que é a quantidade física responsável pela alteração da taxa de reorientação do  $\text{OH}^-$ .

Para essa concentração de íons  $\text{OH}^-$ , o centro F deve apresentar uma desexcitação não radiativa independente de R (distância entre o centro F e o íon  $\text{OH}^-$  mais próximo) para  $R < R_c$  ( $R_c \approx 5a$ ) considerando que os dados experimentais ajustam-se muito bem à função de grau. Portanto espera-se que esses cristais com 3-4 x 10<sup>-3</sup>  $\text{OH}^-$  apresentem uma intensidade de luminescência F modulada principalmente pela temperatura.

A figura 71 descreve a correlação obtida entre o tempo de reorientação do dipolo  $\text{OH}^-$  (inverso da taxa de reorientação) e a eficiência da luminescência F em função da temperatura e da rede hospedeira. Por exemplo, observa-se alta eficiência de emissão F quando a taxa da reorientação  $\text{OH}^-$  é comparável com a taxa da transição radiativa do centro F. Esse é o caso do KBr e RbCl em temperaturas - 10 K. Para decrescer a eficiência da luminescência F para o valor 0,08



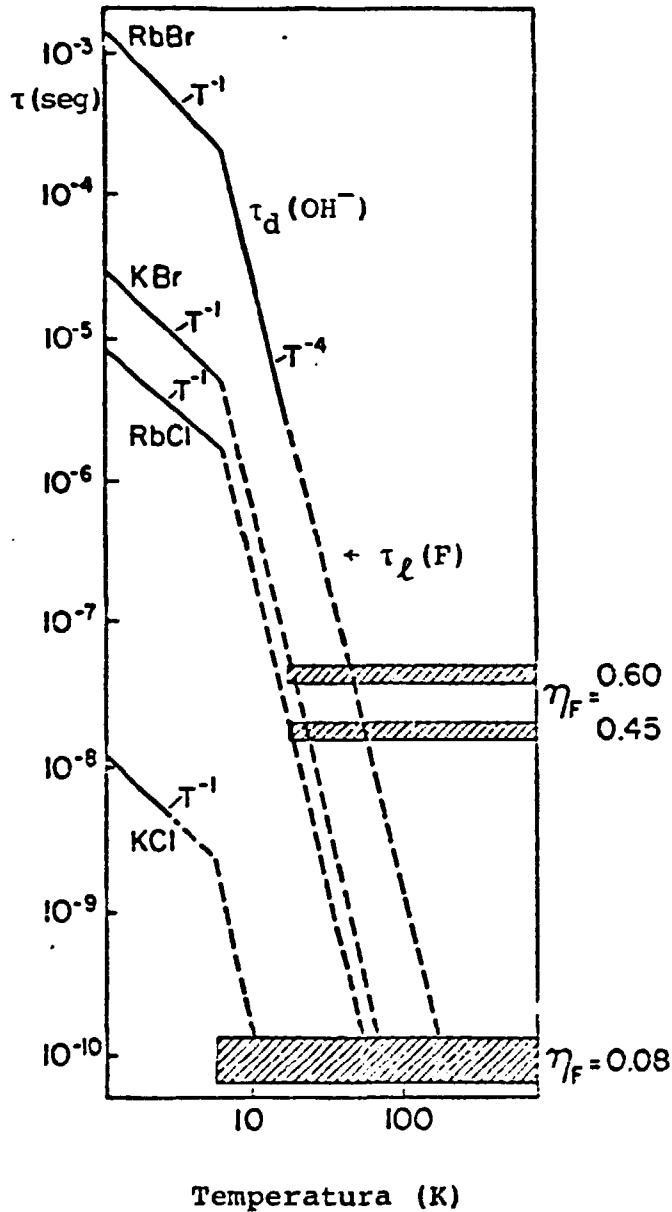


FIGURA 71. Correlação entre o tempo de reorientação dipolar do íon  $OH^-$  ( $\tau_d(OH^-)$ ) em função da temperatura (lei  $\rightarrow T^{-1}$  e  $T^{-4}$ ) e a eficiência da luminescência (observada) dos centros F ( $\eta_F \rightarrow$  região achureada).  $\tau_l(F) \rightarrow$  meia vida da luminescência F para KCl à 77 K.

(nesses cristais) precisa-se aumentar a taxa de reorientação do  $\text{OH}^-$  para um valor  $\sim 10^{10} \text{ seg}^{-1}$ , se a extrapolação do comportamento  $T^b$  - / verificado para a variação da taxa de reorientação  $\text{OH}^-$  em temperaturas baixas (4-10 K) - for ainda válido próximo de 100 K. Essa taxa de reorientação ( $10^{10} \text{ seg}^{-1}$ ) que é atingida já à 10 K no KCl ou à 70 K no KBr e RbCl, introduz um processo de desexcitação F não radiativo bastante eficiente produzindo uma emissão F muito fraca com eficiência 0,08.

Foi possível correlacionar a eficiência da luminescência F em KBr e RbCl com a variação da taxa de reorientação  $\text{OH}^-$  através da mesma lei ( $T^b$ ). Assumindo-se que a probabilidade  $\tau_{nr}^{-1}$  da transição não radiativa (induzida) do centro F excitado seja proporcional a  $T^b$  e assumindo também que a probabilidade  $\tau_r^{-1}$  da transição radiativa do centro F isolado seja constante, espera-se que a razão  $\tau_{nr}^{-1} / \tau_r^{-1}$  seja proporcional a  $T^b$ . Essa razão de probabilidades pode ser escrita em termos da razão entre as eficiências medidas  $\eta_{nr}$  e  $\eta_F$  onde  $\eta_{nr}$  é a eficiência da transição não radiativa (induzida no centro F) e  $\eta_F$  é a eficiência da emissão F. Considerando-se que  $\eta_F + \eta_{nr} = 1$  e que:

$$1) \eta_F = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau^{-1}}, \quad \eta_{nr} = \frac{\tau_{nr}^{-1}}{\tau^{-1}}$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida média total do centro F excitado.

$$2) \tau_{nr}^{-1} \propto T^b, \quad \tau_r^{-1} = \text{cte} \quad \text{obtem-se que:}$$

$$\frac{\eta_{nr}}{\eta_F} \propto T^b \quad (11)$$

onde  $b$  é um parâmetro a ser ajustado utilizando-se os dados experimentais.

Utilizando-se os dados experimentais da figura 64, calculou-se os valores da razão  $\eta_{nr} / \eta_F$  em função da temperatura para os cristais de KBr e RbCl (não agregados). A figura 72 mostra o resultado dos valores graficados para a razão  $\eta_{nr} / \eta_F$  medida (normalizando-se  $\eta_F = 1$  em  $T = 10$  K) versus a temperatura numa escala duplamente logarítmica. O resultado é sem dúvida, um comportamento linear entre 10 e 70 K, tanto para o KBr como para o RbCl. O coeficiente angular medido para a reta experimental (da figura 72) é igual a 4 o que verifica o expoente da lei  $T^b$  assumida ( $b = 4$ ). A observação dessa lei  $T^b$  para o intervalo de temperatura entre 10 K e 70 K está em excelên

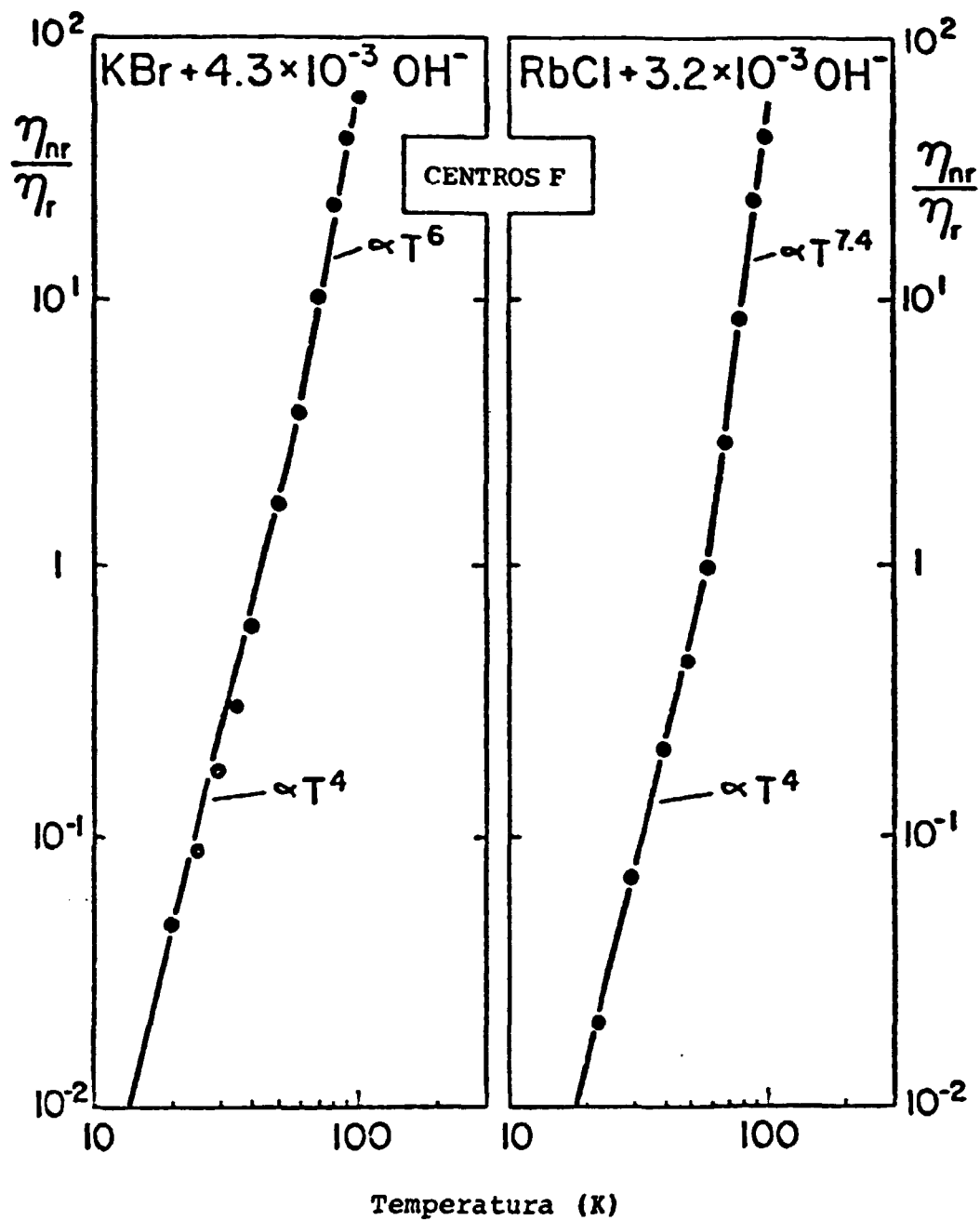


FIGURA 72. Razão medida entre a eficiência de desexcitação não radiativa e a eficiência de luminescência do centro F em função da temperatura para duas amostras (não agregadas), KBr e RbCl, contendo alta concentração de  $\text{OH}^-$ . → Verificação da lei  $T^4$  no intervalo de temperatura entre 10 e 70 K.

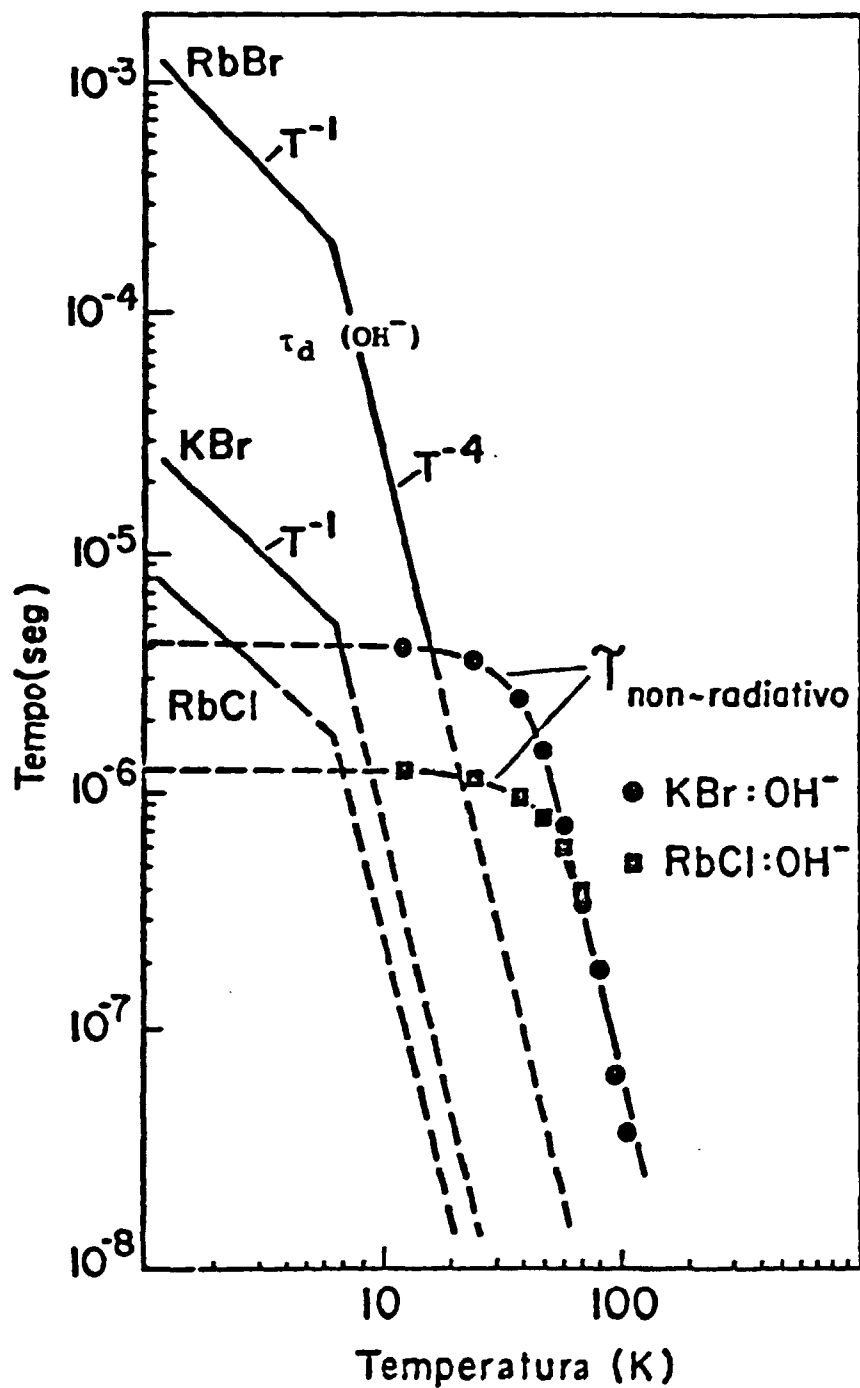


FIGURA 73.  $\tau_{nr}$  (vida média para desexcitação não radiativa do centro  $F^*$ ) em função da temperatura (escala di-logarítmica) para duas amostras (não agregadas), KBr e RbCl contendo especificamente  $4,3 \times 10^{-3}$  e  $3,2 \times 10^{-3}$   $OH^-$ .

te concordância com o comportamento observado<sup>61</sup> e esperado<sup>62</sup> para a variação da taxa de reorientação  $\text{OH}^-$  com a temperatura.

Utilizando-se a relação  $\frac{\eta_{\text{NR}}}{\eta_{\text{F}}} = \frac{\tau_{\text{NR}}^{-1}}{\tau_{\text{F}}^{-1}}$  e os valores da razão

$\eta_{\text{NR}} / \eta_{\text{F}}$  (obtidos da figura 64), calculou-se o tempo de vida da transição não radiativa ( $\tau_{\text{NR}}$ ) em função de T para o KBr e RbCl. Nesses cálculos utilizaram-se os valores de  $\tau_{\text{F}}$  conhecidos na literatura, para o centro F em KBr e RbCl. A figura 73 mostra que o tempo de vida da transição não radiativa ( $\tau_{\text{NR}}$ ) obedece também a lei  $T^4$  tanto para o KBr como para o RbCl. A medida que a temperatura aumenta, a taxa de reorientação  $\text{OH}^-$  aumenta com  $T^4$  induzindo um crescente aumento na probabilidade de desexcitação não radiativa que também cresce com  $T^4$ . Em consequência disso, o tempo de vida da transição não radiativa decresce rapidamente obedecendo a mesma lei  $T^4$ .

#### VI.5. EFEITO DA IMPUREZA $\text{OH}^-$ NAS PROPRIEDADES DE REORIENTAÇÃO DOS CENTROS $\text{F}_2$ e $\text{F}_2^+$ EXCITADOS COM LUZ POLARIZADA EM KCl

Foi mostrado nesse tipo de estudos que o tempo de reorientação dos centros  $\text{F}_2$  e  $\text{F}_2^+$  torna-se mais rápido em KCl contendo alta concentração de íons  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{-3}$ ) quando comparado com o tempo normal de reorientação no KCl puro. Usualmente inicia-se esse tipo de experiência com cristais de  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  coloridos aditivamente (com centros F não agregados) e montados no porta amostra e resfriados até 8K sem exposição à luz visível. Após a medida de absorção à 8 K, inicia-se o processo de agregação dos centros F iluminando-se a amostra com luz verde (ressonante com a banda F) proveniente de uma lâmpada de xenônio de 150 W, por ~ 10 minutos à 0°C para a formação de centros  $\text{F}_2$  (ou M) principalmente. Esse tempo de iluminação é suficiente para a produção preferencial de centros  $\text{F}_2$ . Nesse caso, não ocorre a formação de complexos maiores como os centros  $\text{F}_3$ ,  $\text{F}_4$  ...etc. Durante o processo de agregação F, a maioria dos centros  $\text{F}_2$  são produzidos próximos dos íons  $\text{OH}^-$  que afetam bastante as propriedades de reorientação do  $\text{F}_2^+$ . Em temperaturas baixas esse centro pode ser alinhado preferencialmente na direção  $\langle 110 \rangle$  iluminando-se com luz (500 nm) polarizada na direção  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  e ressonante com a transição eletrônica com momento de transição perpendicular ao eixo de simetria do centro  $\text{F}_2$  (absorção principal de maior energia)<sup>61</sup>. Portanto o centro  $\text{F}_2$  que inicialmente orientado na direção  $\langle 110 \rangle$ , reorienta-se para a direção  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  após a absorção de luz (500 nm) polarizada na direção  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  e emissão de luz em 1050 nm. Sob essas condições de excitação polarizada

do centro  $F_2$ , observa-se uma intensidade de emissão IR inicialmente intensa que gradativamente diminui à medida que os centros  $F_2$  vão se reorientando na mesma direção da luz polarizada. Nessa orientação os centros  $F_2$  não absorvem mais a luz excitadora e a intensidade cai para um valor baixo ( $\neq 0$ ) porém estável que corresponde a um pequeno número de centros que ainda absorvem e emitem independentemente da polarização da luz de excitação.

A figura 74 mostra o efeito da reorientação do centro  $F_2$  em KCl puro a fim de comparar com o que ocorre no KCl contendo  $OH^-$ . Como esse mecanismo de reorientação é termicamente ativado<sup>61</sup>, mediu-se a dependência desse efeito em função do tempo de iluminação em várias temperaturas. Cabe mencionar que esse mecanismo torna-se mais eficiente à 50 K e que à 10 K não se reorienta.

A figura 75 mostra os resultados obtidos para o mesmo tipo de sistema porém em KCl contendo  $10^{-3} OH^-$ . Nesse caso ( $KCl:OH^-$ ) o centro  $F_2$  reorienta-se à 9 K com uma constante de tempo menor (reorientação mais rápida) do que ocorre em KCl puro (mesmo à 80 K). O mesmo efeito também é observado para o caso dos centros  $F_2^+$  que é basicamente um centro  $F_2$  ionizado.

Os centros  $F_2^+$  estão sempre presentes (nos cristais coloridos aditivamente) em pequenas quantidades porém podem ser facilmente detectados pela eficiente emissão vermelha em 605 nm (no KCl à 10 K) devida à transição radiativa  $2p\pi \rightarrow 1s\sigma$ . Essa transição também conduz à reorientação do centro, da orientação  $\langle 110 \rangle$  para  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ . Semelhante ao caso do centro  $F_2$ , o centro  $F_2^+$  também absorve em 500 nm que corresponde à transição eletrônica  $1s\sigma \rightarrow 2p\pi$  (absorção) e emite em 605 nm ( $2p\pi \rightarrow 1s\sigma$ ) em  $T < 50 K$  ou emite em 1670 nm ( $2p\pi \rightarrow 1s\sigma$ ) para temperaturas acima de 50 K.

A figura 76 mostra o efeito da impureza  $OH^-$  na reorientação do centro  $F_2^+$  em  $KCl:OH^-$  e compara com os efeitos normais que ocorrem para o KCl puro. Novamente o efeito da impureza  $OH^-$  é o de diminuir o tempo de reorientação. À 9 K, o centro  $F_2^+$  (em  $KCl:OH^-$ ) reorienta-se mais rápido do que em KCl puro à 60 K.

Tendo em vista esses resultados propõem-se que o efeito observado na reorientação dos centros  $F_2^+$  e  $F_2$  provém do fato que o intenso campo elétrico (oscilante) do dipolo do íon  $OH^-$  mistura os dois estados excitados relaxados da configuração do centro  $F_2^+$  provocando a relaxação iônica (ao redor do defeito) que conduz à reorientação rápida e independente da temperatura. Esse modelo pode ser tentativamente verificado. Para isso basta substituir-se o campo elétrico (AC) interno do íon  $OH^-$  por um campo elétrico externo DC de alta intensidade ( $\sim 100-200$  KV / cm).

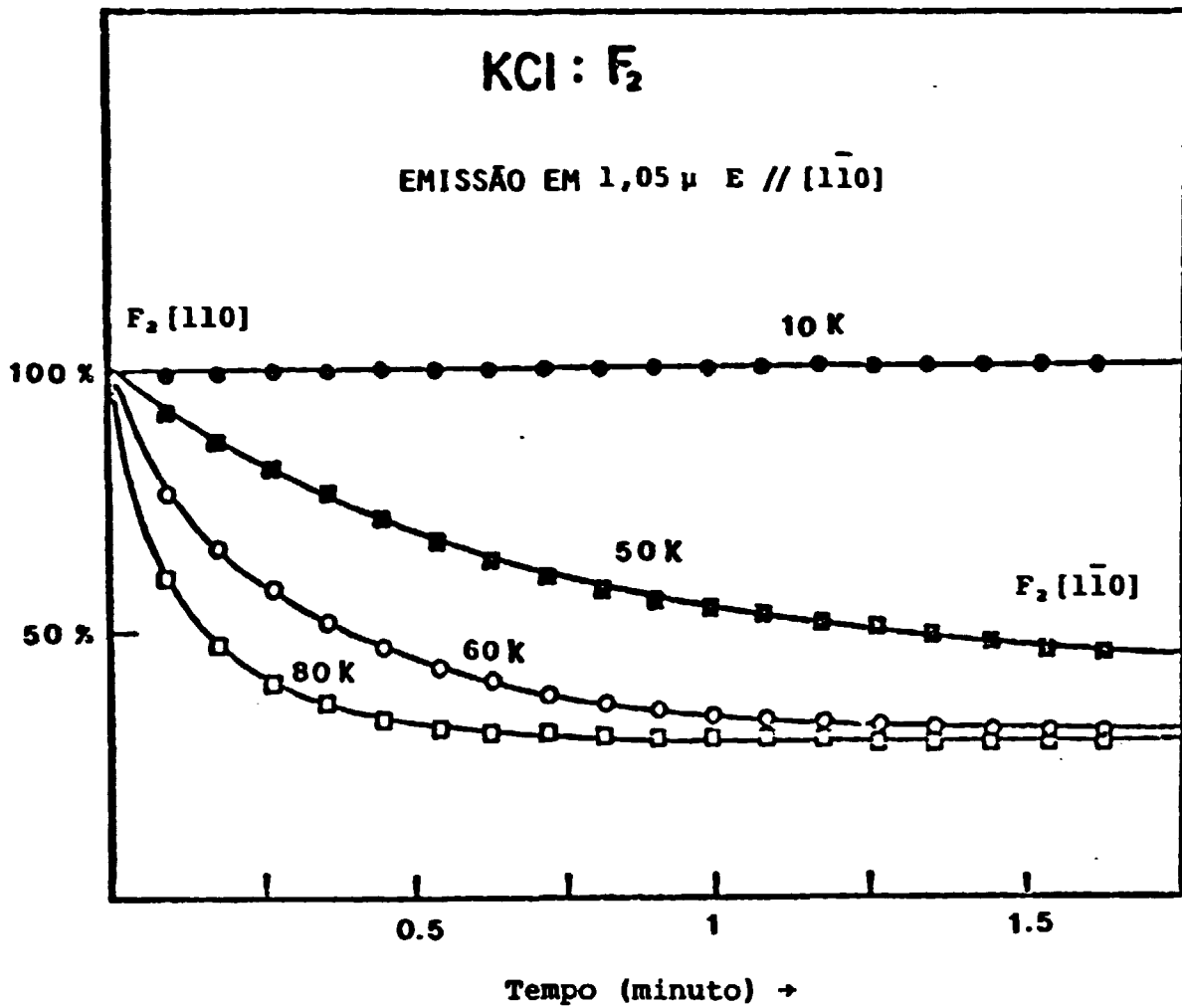


FIGURA 74. Efeito da reorientação do centro F<sub>2</sub> (inicialmente preferencialmente alinhados na direção [110]) em KCl puro para várias temperaturas: 10, 50, 60 e 80 K. Notar que τ<sub>M</sub> (puro) → = para T ≤ 10 K.

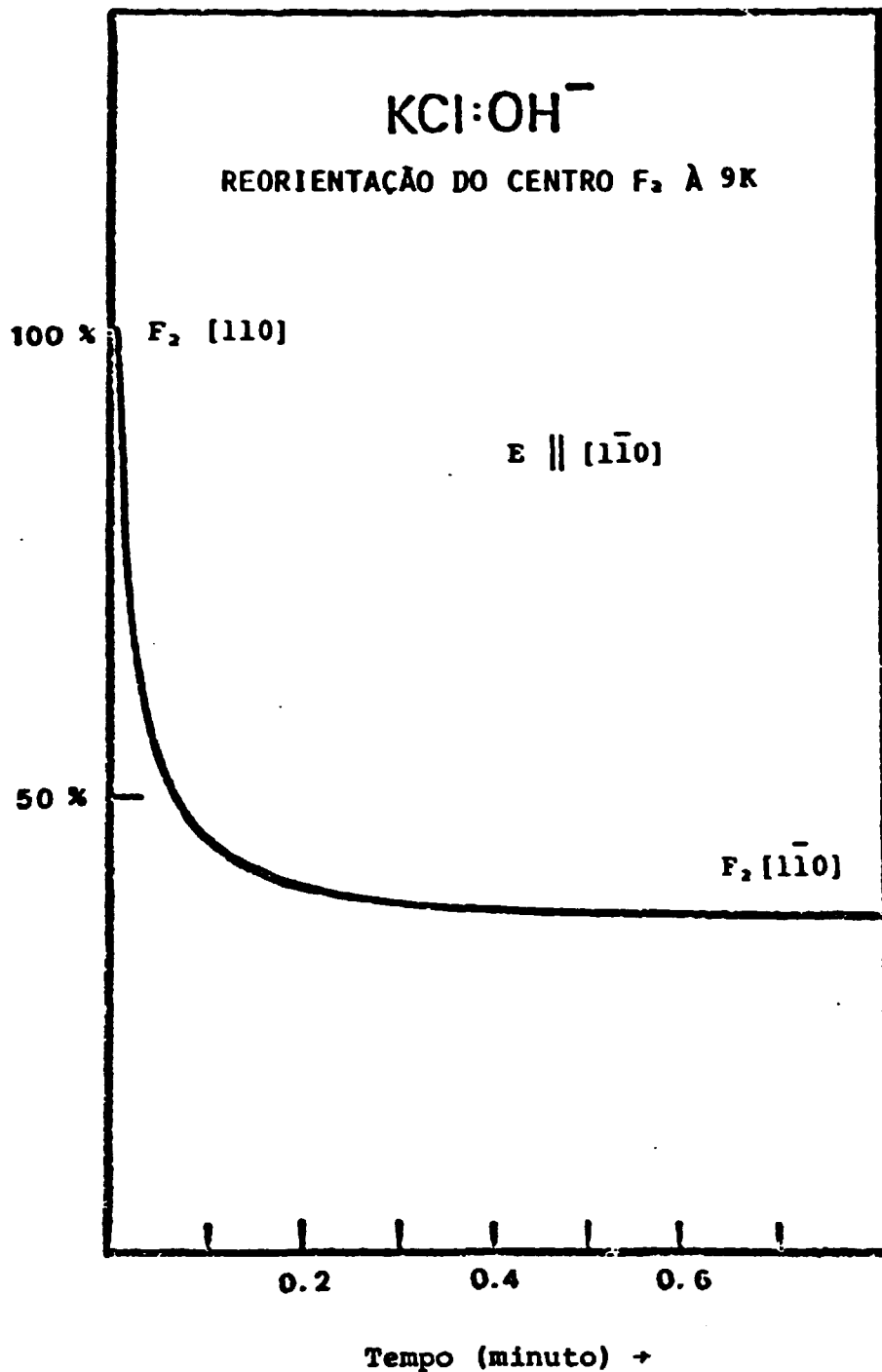


FIGURA 75. Efeito da reorientação do centro F<sub>2</sub> ([110] → [110]) em KCl:OH<sup>-</sup> (10<sup>-3</sup>) (após a agregação F → F<sub>2</sub>, à -10°C) à 9K. Notar que  $\tau_M(\text{OH}^-) \ll \tau_M(\text{puro})$ .



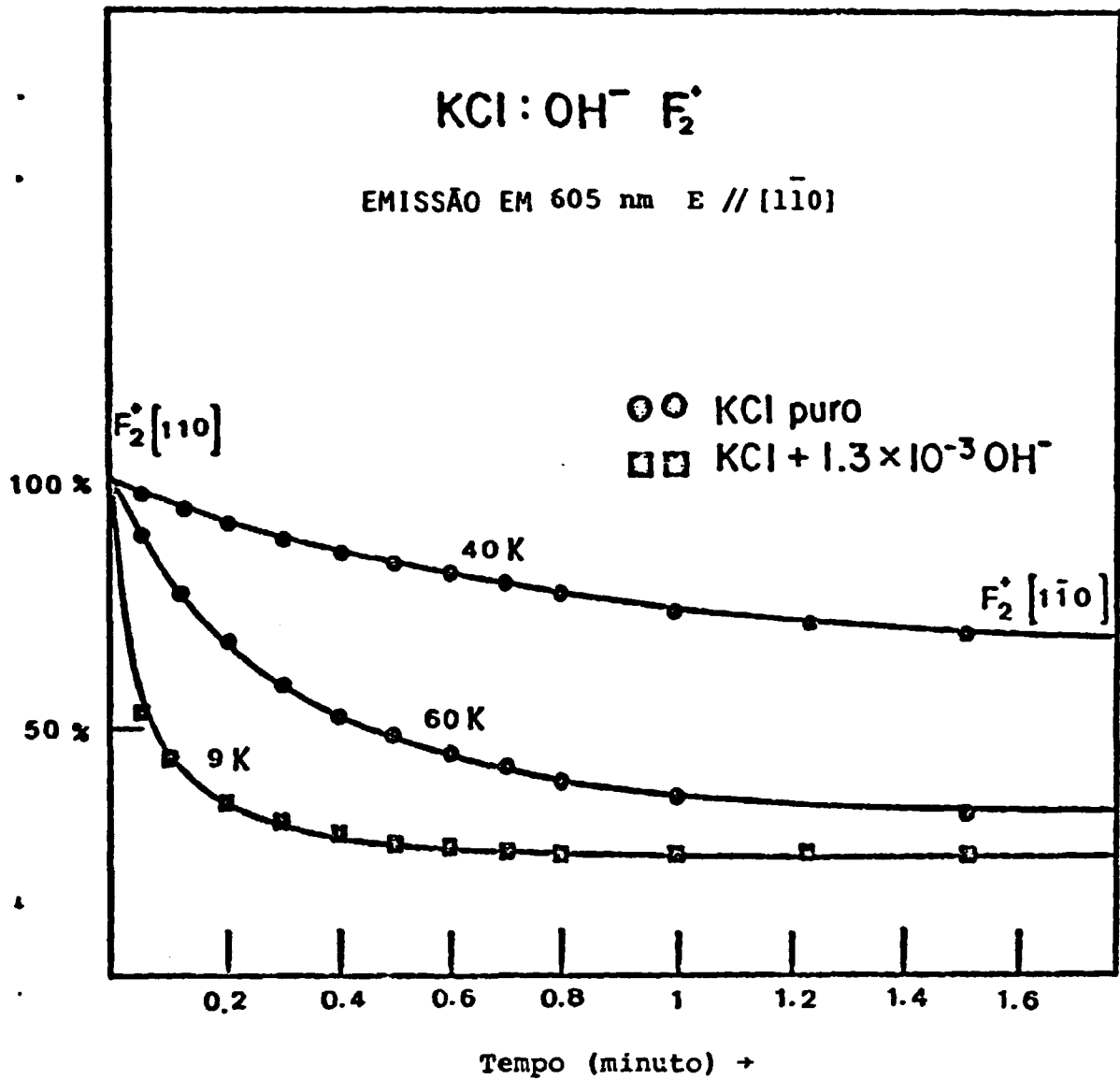


FIGURA 76. Efeito da reorientação do centro  $F_2^+$  ( $[110] \rightarrow [\bar{1}\bar{1}0]$ ) em KCl puro (medido à 40 e 60 K) e com  $1,3 \times 10^{-3}$  OH<sup>-</sup> (medido à 9 K), obtido após a agregação óptica  $F \rightarrow F_2, F_2^+$  à  $-10^\circ\text{C}$ . A reorientação do centro  $F_2^+$  foi observada diretamente pela medida da intensidade da emissão vermelha em 650 nm polarizada e excitada com a linha 514 nm do laser de argônio.

1. O "quenching" da luminescência F em KCl (não agregado) à 77 K pôde ser ajustado satisfatoriamente por um modelo estatístico que utiliza uma função degrau com um raio crítico  $R_c$  (para a distância média efetiva da interação F-OH<sup>-</sup>).

Mediu-se que  $R_c = 4,8 \text{ \AA}$  ou  $31 \text{ \AA}$ . Mostrou-se que uma outra função mais realística do que a função degrau, deve aproximar-se desta função obedecendo a seguinte eficiência de emissão:

$$\eta = 0 \quad \text{quando } R \leq R_c$$

$$\eta = 1 \quad \text{quando } R > R_c$$

2. A forte dependência da luminescência F com a temperatura, nas redes de KBr e RbCl contendo  $3,5 \times 10^{-3} \text{ OH}^-$ , mostrou que quantitativamente o mecanismo de desexcitação não radiativo do centro F\* depende extremamente da velocidade de reorientação do dipolo OH<sup>-</sup> que por sua vez depende tanto da rede hospedeira como da temperatura (T<sup>4</sup>).

A reorientação do íon OH<sup>-</sup> (dentro de um raio de  $5 \text{ \AA}$ ) produz oscilações do elétron F\* entre os estados localizados do tipo atrativo e repulsivo cuja frequência de oscilação é modulada pela taxa de reorientação do íon OH<sup>-</sup>. Os resultados (figura 73) encontrados indicam que em média são necessárias  $10^4$  oscilações entre esses estados para provocar a desexcitação não radiativa do centro F\* (T = 77 K).

3. Os centros F são capturados e aprisionados na segunda vizinhança do íon OH<sup>-</sup> em consequência do processo de agregação F → OH<sup>-</sup> controlado. Nesse caso, ocorre um aumento ainda maior na redução da luminescência, ionização e redução do tempo de vida do centro F\*. Em quase todos os cristais aqui estudados (exceção do RbBr) obtém-se nesse caso, uma eficiência de emissão  $0,01$  e quase independente de T. Em todos os cristais utilizados foi possível de se produzir o centro F<sub>H</sub>(OH<sup>-</sup>) em consequência do processo de agregação F → OH<sup>-</sup>. E em todos os casos houve um alargamento e deslocamento da banda F para o vermelho. A

desexcitação eletrônica do centro  $F_H(OH^-)$  é sempre não-radiativa, muito rápida ( $\sim 10^{-12}$  seg) e independente da temperatura.

#### VI.7. PROPOSIÇÃO DE NOVOS EXPERIMENTOS

1. Deve-se medir o tempo total de retorno do elétron  $F^*$  (na interação com o íon  $OH^-$ ) para o KCl, KBr e RbCl (não agragados) em função da temperatura (entre 10 + 100 K) para várias concentrações fixas de  $OH^-$ .
2. O mesmo tipo de medida deve ser efetuado para o cristal contendo somente o centro  $F_H(OH^-)$ . Esses dois experimentos envolvem a técnica de detecção de sinais pulsados na escala de tempo de pico segundos (principalmente para o caso do  $F_H(OH^-)$ ). Dessa forma será possível calcular os valores da probabilidade de desexcitação não radiativa ( $\tau_{nr}^{-1}$ ) em função da temperatura e da distância R (entre o centro F e o íon  $OH^-$ ), ajudando portanto no aprimoramento do modelo proposto.

## CAPÍTULO VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A ATUAÇÃO DO ÍON $\text{OH}^-$ NOS PROCESSOS ELETRÔNICOS DOS HALETOS ALCALINOS

Nesse capítulo pretende-se resumir os efeitos (influências e/ou alterações) provocados nos processos eletrônicos dos haletos alcalinos pelo íon  $\text{OH}^-$

Deve-se considerar dois casos distintos:

- 1) Com o íon  $\text{OH}^-$  no estado excitado.
- 2) Com o íon  $\text{OH}^-$  no estado fundamental.

1. O estudo compreensivo da fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  nos diversos haletos alcalinos mostrou que essa impureza produz armadilhas (sub produtos da quebra do  $\text{OH}^-$ ) eficientes na captura dos elétrons livres (de condução ou elétrons provenientes da ionização de outros defeitos). Esses elétrons podem ser portanto, produzidos pelo dano de radiação na sub rede aniônica dos haletos alcalinos. Dois tipos de armadilhas (provenientes da fotodissociação do  $\text{OH}^-$ ) foram observadas:

- a) Armadilhas profundas:  $\square$  (centro  $\alpha$ ) e  $\text{OH}_i^0$  (moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais).
- b) Armadilhas rasas:  $\square^e$  (centro F) que podem produzir estados meta estáveis.

O caso (a) foi observado principalmente nas redes de KI, RbBr e RbI onde a fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$  produz (so mente nessas matrizes) diretamente vacâncias aniônicas ( $\square$ ) e moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais (quando a fotodissociação é efetuada em temperaturas  $T > 50 \text{ K}$ ). Vacâncias aniônicas também podem ser produzidas indiretamente na destruição dos centros  $\text{O}_g^-$  em KCl, KBr, e RbCl (como foi verificado experimentalmente na irradiação UV de alta intensidade em  $\text{KBr}:\text{OH}^-$ ). As vacâncias aniônicas e as moléculas  $\text{OH}^0$  intersticiais participam de maneira efetiva no aprisionamento dos elétrons da rede produzidos pelo dano de radiação na sub rede aniônica. Isso conduz à um excesso de produção de vacâncias aniônicas disponíveis, aumentando portanto, a probabilidade de formação dos centros de agregados de F (ionizados) como o centro

$F_2^+$  por exemplo. O fato de que a impureza  $OH^-$  aumenta a produção de centros  $F_2^+$  em KCl sob irradiação com elétrons de alta energia (1,5 MeV) já havia sido observado experimentalmente por Luty em 1980 (63). A produção de armadilhas rasas (b) observada nas matrizes de KI e RbI onde a desexcitação eletrônica do íon  $OH^-$  (em  $T > 77 K$ ) produz diretamente centros  $F$ , e funcionam como armadilhas temporárias para os elétrons da rede. Isto é, os elétrons gerados pelo dano de radiação na rede são aprisionados pelos centros  $F$  produzindo temporariamente o centro  $F'$  (vacância aniônica + 2 elétrons). Essa situação favorece a formação de centros de agregados de  $F$  neutros, como os centros  $F_2$ ,  $F_3$ , ...etc.

Considerando que os produtos da fotodissociação do íon  $OH^-$  sempre introduzem armadilhas (rasas ou profundas) para os elétrons produzidos na rede, é fácil predizer que esta impureza tem o carácter de aumentar ou favorecer a formação de centros de agregados de  $F$  ionizados (como o centro  $F_2^+$ ) e conseqüentemente pode realmente interferir diminuindo a probabilidade de formação de centros de agregados de  $F$  com excesso de elétrons. Isso também foi observado experimentalmente por Luty et al em 1964 (64) onde verificaram que a impureza  $OH^-$  presente no cristal de LiF diminui drasticamente a formação de centros  $F_2^-$  (centro com excesso de elétrons) durante o dano de radiação à 300 K com elétrons de alta energia (2 MeV).

2. Uma vez produzido centros  $F$  na rede cristalina, ou por irradiação de alta energia (raios-X ou elétrons) ou por coloração aditiva ou eletrolítica da amostra, o centro  $OH^-$  ainda presente na rede pode influenciar e interferir nos processos de desexcitação de defeitos eletrônicos do tipo  $F$  e também de seus agregados  $F_2$ ,  $F_2^+$ . Foi verificado dois efeitos principais:

- a) Indução de uma desexcitação rápida ( $\sim 10^{-12}$  seg) e não radiativa em centros eletrônicos que possuem uma função de onda (para o estado excitado) bastante espalhada. Esse foi o caso observado experimentalmente e discutido no Capítulo VI. Nesse caso ocorre a indução de uma desexcitação não radiativa eficiente ( $\eta_{nr} \approx 1$ )

para uma distância média de até 5 parâmetros de rede (- 31 Å) de separação entre o centro F e o íon  $\text{OH}^-$  em KCl. Esse efeito é modulado pela taxa de reorientação do dipolo elétrico do íon  $\text{OH}^-$  que é extremamente dependente da temperatura. A eficiência da transição não radiativa induzida no centro F por reorientação dipolar é pequena. Uma estimativa mostrou que são necessárias  $\sim 10^4$  reorientações do dipolo  $\text{OH}^-$  para provocar o retorno não radiativo do elétron  $\text{F}^*$  para o estado fundamental (1S) do centro F.

b) Aumento da velocidade de reorientação de alguns centros de agregados de F como os centros  $\text{F}_2$  e  $\text{F}_2^+$ , quando excitados nas suas absorções mais energéticas (transição eletrônica  $1s_{gg} \rightarrow 2p_{pu}$  com momento de transição perpendicular ao eixo de simetria do defeito). O campo elétrico intenso proveniente do dipolo elétrico do íon  $\text{OH}^-$  elimina a pequena barreira energética que impede o deslocamento do anion da vizinhança do defeito para a posição intermediária que produz a configuração de ponto de sela. Essa configuração de ponto de sela (possível para o centro  $\text{F}_2^+$  excitado em  $T > 50 \text{ K}$ ) é responsável pela reorientação do defeito. Em cristais puros contendo centros  $\text{F}_2$  e  $\text{F}_2^+$ , essa barreira energética existente entre as duas configurações possíveis do estado excitado: configuração de vacância (tipo  $\text{H}_2^+$ ) e configuração de ponto de sela (tipo  $\text{H}_2^+$ ) é  $\sim 0,06 \text{ eV}$  e limita a possibilidade de reorientação do defeito somente em temperaturas acima de  $50 \text{ K}^{65}$ . Porém com a presença do íon  $\text{OH}^-$  nas proximidades do centro  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2^+$ , a reorientação mencionada ocorre em qualquer temperatura e com uma velocidade muitas vezes maior.

O aumento da probabilidade de reorientação do centro  $F_2$  e  $F_2^+$  excitados, provoca a rápida difusão do defeito por saltos, aumentando assim a chance de recombinação do centro de agregação de F ionizado ( $F_2^+$ ) com o seu elétron que foi aprisionado em alguma armadilha existente no cristal. Essa recombinação decresce o número de centros  $F_2^+$  disponíveis por exemplo, durante um bombeamento óptico do cristal dentro da cavidade (óptica) e conseqüentemente diminui o ganho do sistema para a obtenção da inversão de população e ação laser do centro  $F_2^+$ .

Finalizando, cabe dizer que este estudo visou dar uma contribuição ao conhecimento das propriedades dos haletos alcalinos dopados com impurezas moleculares como o  $OH^-$ . A metodologia empregada obedeceu as duas abordagens distintas: uma fenomenológica e portanto mais qualitativa e a outra mais quantitativa sendo que em ambos os casos pretendeu-se explorar as possibilidades clássicas e quânticas do papel da impureza  $OH^-$ . A relevância deste estudo prende-se ao fato de que estudos como este são precursores de aplicações tecnológicas importantes como os lasers de centros de cor e mais recentemente os lasers vibracionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.A.L. ROBERTSON - Irradiation Effects in Nuclear Fuels, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. 1969.
2. D. POOLEY and W.A. SIBLEY - Color Centers and Radiation Damage, AERE-R 7347 (1973).
3. J. ROLFE - Phys.Rev.Letters 1, 56 (1958).
4. H.W. ETZEL and D.A. PATTERSON - Phys.Rev. 112, 112 (1958).
5. W. KANZING, H.R. HART and S. ROBERTS - Phys.Rev.Letters, 13, 543 (1964).
6. K. BRUGGER and W.P. MASON - Phys.Rev.Letters 7, 270 (1961). ←
7. B. FRITZ, F. LÜTY and J. ANGER, Z. Physik 174, 240 (1963). ←
8. M.V. KLEIN - Phys.Rev. 122, 1393 (1961).
9. F. KERKOFF, Z. Physik 158, 595 (1960).
10. J.A. CAPE - Phys.Rev. 122, 18 (1968). ←
11. F. LÜTY - J.Phys.Chem.Solids 23, 677 (1962). ←
12. U. KUHN and F. LÜTY - Solid State Comm. 2, 281 (1964). ←
13. A.S. NOWICK and W.R. HELLER - Adv.Phys. 12, 251 (1963). ←
14. S. KAPPAN and F. LÜTY - J.Phys.Chem.Solids 34, 969 (1973). ←
15. H. HÄRTEL and F. LÜTY - Phys.Stat.Solidi 12, 347 (1965). ←
16. C.J. DELBECQ, B. SMALLER and P.H. YUSTER - Phys.Rev. 104, 599 (1956). ←
17. G. SCHAEFER - J.Phys.Chem.Solids 12, 233 (1960). ←
18. B. FRITZ - J.Phys.Chem.Solids 23, 375 (1962). ←
19. A. HAUSMANN - Z.Phys. 192, 313-328 (1966). ←
20. H. HÄRTEL and F. LÜTY - Z.Physik 177, B69 (1963).
21. D.S. PAN and F. LÜTY - Phys.Rev. B18, 1868 (1978). ←



22. Y. KONDO and F. LÜTY - Sol.State Commun. 40, 325, (1981). ←
23. Y. YANG and F. LÜTY - Phys.Rev.Lett. 51, 419 (1983). ←
24. SIEVERS et al, Optics Letters (april 1984). ←
25. B. WEDDING and M.V. KLEIN - Phys.Rev. 177, 1274 (1969). ←
26. M.V. KLEIN, B. WEDDING and M.A. LEVINE - Phys.Rev. 160, 902 (1969). ←
27. E. SONDER and W.A. SIBLEY - Point Defects in Solids, Vol. 1, Cap. 4, ed. J.H. CRAWFORD JR. and C.M. SLIFKIN - Plenum Press, N.Y. 1972.
28. M.N. KABLER - Point Defects in Solids, Vol.1, Cap.4, ed. J.H. CRAWFORD, JR and C.M. SLIFKIN - Plenum Press, N.Y. (1972).
29. Y. TOYOZAWA - Proceedings of the 1974 International Conference on Color Center in Ionic Crystals, Sendai, Japan, Communication \*D45.
30. G. ZIBOLD, Kerr Effect in Alkali Halides Due to Para-Electric Defects (Cap.I) - Tese de Doutorado - Utah (1971).
31. H. KÖSTLIN - Z.Physik 204, 290 (1967). ←
32. S.E. KAPPHAN - A Study of Paraelectric Defects in Alkali Halides Crystals with Optical and Caloric Methods (Cap.II) - Tese de Doutorado - Utah (1970).
33. R.S. KNOX - Theory of Excitons - Sol.Stat.Suppl. 5, 62 (1963). ←
34. W. MARTIENSSEN - J.Phys.Chem.Sol. 2, 257 (1957). ←
35. H. KÖSTLIN - Solid State Commun. 3, 81 (1965). ←
36. D.A. PATTERSON and M.N. KABLER - Solid State Commun. 3, 75 (1965). ←
37. D.G. CHAE and B.G. DICK - J.Phys.Chem.Solids 34, 1683 (1973). ←
38. C.K. CHAN, M. KLEIN and B. WEDDING - Phys.Rev.Letters 17, 521 ←
39. F. FISCHER - Z.Physik 187, 268 (1965). ←
40. G. KURZ - Phys.Stat.Solidi 31, 93 (1969). ←
41. S.P. MORATO - Photodecomposition and Reactions of Hydroxyl and Hydrogen Defects in Potassium Chloride Crystals - Tese de Doutorado - Utah (1975).

42. F. FISCHER - Z.Physik 204, 351 (1967). ←
43. J.M. SPAETH - Z.Physik 192, 107 (1966). ←
44. L. GOMES and S.P. MORATO - Solid Stat Comm. 41, 653 (1982). ←
45. A.G. BADALYAN and P.G. BARANOV - Phys.Stat.Solidi (b) 97, 95 (1980). X
46. CHR. HOENTZSCH and J.M. SPAETH - Sol.Stat.Comm. 29, 577 (1979). ←
47. L. GOMES - Tese de Mestrado - USP (1978).
48. S.P. MORATO and L. GOMES - J. de Physique. 7, C6 - 155 (1980).
49. W. RUSCH and H. SEIDEL - Solid State Comm. 9, 231 (1971). ←
50. W. RUSCH and H. SEIDEL - Phys.Stat.Solidi (b). 63, 183 (1974). ← X
51. F. LCHSE, G. REUTER and J.M. SPAETH - Phys.Stat.Solidi(b) 89, 109 (1978). ← X OK
52. F. LUTY - Physics of Color Centers, W.B. FOWLER - Editor, Academic Press, N.Y. (1968). Capitulo 3.
53. D.S. PAN and F. LUTY - Light Scattering in Solids, Chapter IX.
54. L.F. MOLLENAUER and G. BALDACCHINI - Phys.Rev.Letters. 29, 465 (1972). ←
55. L.F. MOLLENAUER - Methods of Experimental Physics, Vol. 15B, Academic Press (1979).
56. G. SPINOLO - Phys.Rev.Vol. 137, A 1495 (1965).
57. H. FEDDERS, H. HUNGER and F. LUTY, Phys.Chem.Solids. 22, 299 (1961). ←
58. A.G. BADALYAN and P.G. BARANOV - Sov.Phys.Solid State. 22, 2020 (1980). ←
59. L. GOMES and S.P. MORATO - Radiation Effects. 73, 139 (1983). ←
60. DAVID HARRISON. Ph.D. - Thesis, University of Utah, (1970).
61. S. KAPPHAN and F. LUTY - Solid State Commum. 8, 349 (1970).
62. B.G.DICK and D. STRAUCH. - Phys.Rev. B2, 2200 (1970).

63. W. GELLERMANN, F. LUTY, K.P. KOCH and G. LITFIN - Phys. Stat. *7* Solidi, A57, 411 (1980).
64. F. LUTY - Invited Paper on the Symposium of Optical Properties of Solids and Physics of Surfaces, México, July 17-20, (1979).

## CURRICULUM VITAE

NOME ..... LAERCIO GOMES  
LOCAL (nascimento) ..... São Paulo - Brasil  
DATA (nascimento) ..... 02 de abril, 1950

### UNIVERSIDADES

- Universidade Estadual de Campinas UNICAMP - Instituto de Física - São Paulo, 1972 - 1975.
- Universidade de São Paulo - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo, 1976 - 1985 (pós-graduação).

### TÍTULOS

- Bacharel em Física, 1975 - UNICAMP
- Mestre em Ciências, 1978 - USP - Dissertação: "Centro  $H_2C^-$  nos Haletos Alcalinos: Propriedades Ópticas e Cinética de Formação e Destruição Posterior ao Dano de Radiação".

### POSIÇÃO PROFISSIONAL

- Pesquisador da CNEN-SP no IPEN

### PUBLICAÇÕES

1. "Kinetics of  $U_2$  to  $H_2O^-$  Defects Conversion in  $OH^-$  Doped KCl and KBr" (with S.P.Morato), Journal de Physique C-6 Supp.7 Tomo 4 pag. C-6-155, 1980.
2. "Hydrogen Transport Process in  $OH^-$  Doped KCl and KBr" (with S.P. Morato), Solid State Communications, 41, 653 (1982).
3. "Development of a Solid State Dosimeter Based on Thermoluminescent  $CaSO_4:Dy$  Crystal" (with S.P.Morato et al...) Nuclear Instruments and Methods, 200, 449 (1982).

4. "H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> Defects in Alkali Halides", L.Gomes and S.P.Morato, Radiation Effects, 73, 139 1983.
5. "Total Quenching of F Center Luminescence and Photoionization by OH<sup>-</sup> Molecular Defects in KCl", L.Gomes and F.Luty, Physical Review B, 30, 7194 (1984).
6. "Relationship Between OH<sup>-</sup> Defect Reorientation Rates and the Quenching of the F Center Luminescence in Alkali Halides", L.Gomes and F.Luty, para ser publicado no Physical Review B.