"Ressonância de Fano na Absorção
de Dois Ftons em Defeitos Cris-
talinos "

Gabriel Pinto de Souza

Dissertação apresentada ao Ins-
tituto de Física e Química de São
Carlos para obtenção do título de
Mestre em Física Básica.

Orientador: Prof.Dr. Jarbas C. Castro Neto

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos, 1984

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
GABRIEL PINTO DE SOUZA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18 DE JANEIRO DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. JARBAS CAIADO DE CASTRO NETO - Orientador

Dr. LUIZ NUNES DE OLIVEIRA

Dr. ARTEMIO SCALABRIN

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

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr., Jarbas Castro pela orientação e dedicação, fundamentais para realização deste trabalho.

Ao Departamento de Física da UFPa, pelo incentivo na grduação.

Ao Sr. Domingos Aiello pelo apoio na montagem do laboratório.

Aos técnicos das oficinas de ótica, mecânica, eletrônica, e serviços de computação do IFQSC.

A Sra. Loreni Bastos pela dedicação com que datilografou este trabalho.

A Rosana e Cristina pelos serviços de secretaria.

Aos Professores, Colegas e demais funcionários do IFQSC que contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do CNPq.

ÍNDICE

	pag.
Lista de Ilustrações.....	I
Lista de Tabelas	II
Resumo	III
Abstract	IV
Introdução	1
Cap. I - Transições de Dois Ftons	2
I.1 - Introdução	2
I.2 - Matriz de Densidade	2
I.3 - Probabilidade de Transição para Dois Ftons e Constantes Óticas não Lineares	4
Cap. II - Ressonância de Fano	10
II.1 - Ressonância de Fano em Estados de Auto Ioni zação	10
II.2 - Ressonância de Fano em Estados Vibrônicos .	15
II.3 - Ressonância de Fano em Estados Vibrônicos por Dois Ftons	19
Cap. III - Técnicas Experimentais .	
III.1 - Introdução	25
III.2 - Laser YAG:Nd	25
III.3 - Laser de Corante e Amplificação	29
III.4 - Expansor de Feixes	35
III.5 - Célula Raman	35
III.6 - Resolução M. Littman	38
III.7 - Sistema de Aquisição de Dados	39
Cap. IV - Resultados	40

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Fig. 1 -- Ressonância de Fano	19
Fig. 2 - Configuração de Coordenadas	19
Fig. 3 - Laser Nd:YAG	26
Fig. 4 - Separador de Feixes.....	27
Fig. 5 - Espectro de Excitação de um Corante Típico	31
Fig. 6 - Diagrama de Níveis Típico de um Corante	31
Fig. 7 - Laser de Corante.....	32
Fig. 8 - Cubeta do Laser de Corante	33
Fig. 9 - Expansor de Feixes	35
Fig. 10 - Diagrama de Níveis do Efeito Raman	36
Fig. 11 - Célula de Raman	37
Fig. 12 - Diagrama em Bloco de Demonstração de Absorção de Dois Ftons	41
Fig. 13 - Gráfico de Absorção de Dois Ftons	42
Fig. 14 - Espectro de Absorção de Dois Ftons em KCl:Eu ⁺⁺ .	43
Fig. 15 - Espectro de Absorção de Dois Ftons em KI:Eu ⁺⁺ ..	44
Fig. 16 - Espectro de Absorção de Dois Ftons em CaF ₂ :Eu ⁺⁺ .	45
Fig. 17 - Níveis de Energia do Eu ⁺⁺ como Impureza	46
Fig. 18 - Arranjo Experimental para Espectroscopia	47
Fig. 19 - Espectro de Alta Resolução em CaF ₂ :Eu ⁺⁺	49
Fig. 20 - Largura de Linha do Laser	50
Fig. 21 - Forma da Linha em 725,3 nm, CaF ₂ :Eu ⁺⁺	51
Fig. 22 - Forma da Linha em 725 nm	52
Fig. 23 - Forma da Linha em 724 nm, CaF ₂ :Eu ⁺⁺	53

LISTA DE TABELAS

	pag.
Tabela 1 - Características do Sistema DCR Quanta-Ray	28
Tabela 2 - Eficiência da Célula Raman, 1º Anti-Stokes	36

RESUMO

Neste trabalho estudamos a forma de linha na absorção de dois ftons nas transições $4f^7$ de defeitos cristalinos superpostas com bandas de absorção multifonons. Escrevemos o perfil de linha sob a forma de Fano. O íon em estudo é Eu^{++} como defeito em um cristal de CaF_2 . Apresentamos o desenvolvimento da instrumentação necessária para realização do experimento, e obtemos resultados de ótima qualidade.

.ABSTRACT

In this work we study the absorption of two photons in the electronic transition within the $4f^7$ configuration which is superposed to the vibronic structure of the $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition. We describe the line shape with the Fano's formalism. The study was carried out on Eu^{+2} doped CaF_2 . The experimental apparatus was built and the results obtained are in good agreement with the theoretical predictions.

INTRODUÇÃO

As técnicas de ótica não linear revelam propriedades eletrônicas da matéria, não acessíveis através das técnicas de ótica convencional. Neste trabalho descrevemos o desenvolvimento do estudo da forma de linha de absorção de dois fotons em defeitos cristalinos superpostos por uma banda de absorção multifonons.

No Capítulo I descrevemos teoricamente a probabilidade de transição por dois fotons em um sistema de três níveis, usando o formalismo de matriz de densidade, e calculamos a polarizabilidade e susceptibilidade não linear de segunda ordem deste sistema.

Estudamos a forma de linha de absorção no Capítulo II, dividindo-o em três partes, a primeira descrevemos o tratamento dado por U.Fano para estados auto-ionizáveis. Em seguida apresentamos o tratamento dado por Sturge et.al. para transições de dipolo magnético em níveis superpostos por uma banda de absorção multifonons, e na terceira parte encontramos a forma de linha de absorção de dois fotons em transições para níveis também superpostos a uma banda de absorção multifonons.

As técnicas envolvidas são descritas no Capítulo III. Apresentamos o desenvolvimento de um sistema de lasers de alta potência, pulsados composto de um laser de YAG:Nd e geradores de harmônicos, um laser de corante sintonizável com estágios de amplificação e uma célula de efeito Raman estimulado. O sistema de controle e aquisição de dados também desenvolvido neste laboratório está descrito em detalhes na dissertação de mestrado de Luiz Antonio Oliveira Nunes.

Os resultados obtidos neste trabalho é apresentado no Capítulo IV, onde estudamos o íon de Eu^{++} em um cristal de CaF_2 , aplicando o modelo teórico descrito no Capítulo II.

CAPÍTULO I

TRANSIÇÕES DE DOIS FÓTONS

I.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo aplicamos o formalismo de matriz de densidade para determinar a expressão para a probabilidade de transição por dois fótons em um sistema de três níveis, sendo também calculada a polarizabilidade e susceptibilidade não linear de segunda ordem.

A absorção de dois fótons é um fenômeno característico de alta intensidade de luz, e contém informações sobre transições entre níveis de mesma paridade, não acessível por absorção de um único fóton. Estas características relevam a absorção de dois fótons como uma ferramenta espectroscópica.

I.2 - MATRIZ DE DENSIDADE

O formalismo de matriz de densidade é usado para calcular valores esperados de operadores em casos que não há necessidade do conhecimento das funções de onda de um sistema.

Considere um sistema de Hamiltoniano H e auto-estados

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) u_n(\vec{r}) \quad , \quad (1.1)$$

De acordo com a equação de Schrödinger

$$-H\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad , \quad (1.2)$$

com os coeficientes $C_n(t)$ determinados por

$$C_n(t) = \langle u_n(\vec{r}) | \psi(\vec{r}, t) \rangle. \quad (1.3)$$

O valor esperado de um operador A correspondente a um observável do sistema é dado por

$$\langle A \rangle = \langle \psi(\vec{r}, t) | A | \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (1.4)$$

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} C_m^*(t) \langle u_m(\vec{r}) | A | u_n(\vec{r}) \rangle C_n(t) \quad (1.5)$$

Escrevendo o valor do operador entre os estados m e n como

$$A_{mn} = \langle u_m(\vec{r}) | A | u_n(\vec{r}) \rangle \quad (1.6)$$

Temos

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} C_m^* A_{mn} C_n \quad (1.7)$$

Considerando que seja conhecido, ou como determinar a média sobre o sistema para $C_m^* C_n$. O valor médio para o operador A denotado por uma barra, pode ser calculado por

$$\langle \bar{A} \rangle = \sum_{m,n} \overline{C_m^* C_n} A_{mn} \quad (1.8)$$

Definindo ρ_{nm} , o elemento da matriz de densidade, como

$$\rho_{nm} = \overline{C_m^* C_n} \quad (1.9)$$

Temos

$$\langle \bar{A} \rangle = \sum_n (\rho A)_{nn} = \text{traço}(\rho A) \quad (1.10)$$

A evolução temporal para a matriz de densidade é obtida a partir da equação de Schrödinger como a seguir

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) u_n(\vec{r}) = \sum_n C_n H u_n(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Fazendo o produto interno de (1.11) por $u_n(\vec{r})$, devido a ortogonalidade das funções $u_n(\vec{r})$ temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_m(t) = \sum_n C_n(t) H_{mn} \quad (1.12)$$

com

$$H_{mn} = \langle u_m | H | u_n \rangle .$$

Da definição (1.9), por derivação temporal obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{m,n} = C_n \frac{\partial C_m^*}{\partial t} + C_m^* \frac{\partial}{\partial t} C_n , \quad (1.13)$$

Da equação (1.11) devido a hermiticidade de H , escrevemos a equação para evolução temporal da matriz de densidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad (1.14)$$

1.3 - PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO PARA DOIS FOTONS E CONSTANTES ÓTICAS NÃO LINEARES

Incluindo efeitos de colisão, nós modificamos a equação de movimento (1.14). Supondo um tempo de colisão Γ^{-1} , temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \Gamma(\rho - \bar{\rho}) \quad (1.15)$$

Usando o resultado de Karplus e Schwinger¹ para

$$H = H_0 + V(t) \quad (1.16)$$

$$\rho = \frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Traço } |e^{-H_0/kT}|} \quad (1.17)$$

onde $\bar{\rho}$ é o valor da matriz de densidade no equilíbrio térmico.

A equação para os elementos de matriz é

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]_{ij} - \gamma_{ij} (\rho - \bar{\rho})_{ij} \quad (1.18)$$

γ_{ij} é a taxa de relaxação da população do nível i para o nível j .

Considerando $V(t)$ como uma perturbação no Hamiltoniano H , em uma representação em que

$$(H_0)_{ij} = E_i \delta_{ij} \quad (1.19)$$

e definindo por

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} \quad (1.20)$$

A equação de movimento fica

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij} = -i\omega_{ij} \rho_{ij} - \frac{i}{\hbar} [V(t), \rho]_{ij} - \gamma_{ij} (\rho - \bar{\rho})_{ij} \quad (1.21)$$

Supondo um parâmetro λ para a perturbação, escrevemos

$$V(t) = \lambda V \quad (1.22a)$$

e

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^{(0)} + \lambda \rho_{ij}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{ij}^{(2)} + \dots \quad (1.22b)$$

Equacionando as potências de λ obtemos

$$\rho_{ij}^{(0)} = \bar{\rho}_{ij} \delta_{ij} \quad (1.23a)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij}^{(n)} = -i(\omega_{ij} + \gamma_{ij}) \rho_{ij}^{(n)} - \frac{i}{\hbar} |V, \rho^{(n-1)}|_{ij} \quad (1.23b)$$

onde encontramos como solução

$$\rho_{ij}^{(n)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{i(\omega_{ij} - i\gamma_{ij})t'} |V(t'), \rho_{ij}^{(n-1)}|_{ij} dt' \quad (1.24)$$

Em nosso caso estamos interessados na probabilidade de transição por dois ftons em dois níveis eletrônicos e um intermediário virtual descrito por uma combinação de todos os estados do sistema.

Consideramos então, um estado fundamental, um intermediário e um estado excitado, $|1\rangle$; $|2\rangle$ e $|3\rangle$ respectivamente, com energias E_1 , E_2 e E_3 .

Supomos como perturbação o potencial de dipolo elétrico

$$V = \bar{\mu} \vec{E}(t) \quad (1.25)$$

onde $\bar{\mu}$ é o operador de momento de dipolo entre os níveis, $\mu_{11} = \mu_{22} = \mu_{33} = 0$, e para o campo elétrico

$$\vec{E}(t) = \vec{E} e^{i\omega t} + \text{c.c.} \quad (1.26)$$

O potencial fica então

$$V = \begin{vmatrix} 0 & \vec{\mu}_{12} \vec{E}(t) & \vec{\mu}_{13} \vec{E}(t) \\ \vec{\mu}_{21} \vec{E}(t) & 0 & \vec{\mu}_{23} \vec{E}(t) \\ \vec{\mu}_{31} \vec{E}(t) & \vec{\mu}_{32} \vec{E}(t) & 0 \end{vmatrix} \quad (1.27)$$

Tomamos como condição inicial, no equilíbrio térmico a população do estado fundamental $\rho_{11}^{(0)} = 1$, ($\rho_{22}^{(0)} = \rho_{33}^{(0)} = 0$) e $\vec{E}(t=0)=0$.

Na equação (1.24) temos

$$|V(t'), \rho^{(0)}(t')| = \begin{vmatrix} 0 & -\rho_{11}^{(0)} V_{12} & \rho_{11}^{(0)} V_{23} \\ V_{21} \rho_{11}^{(0)} & 0 & 0 \\ V_{32} \rho_{11}^{(0)} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.28)$$

e

$$\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.29)$$

No caso $\omega_{12} = \omega$, onde ω é a frequência do foton incidente, o termo ressonante em $\rho^{(1)}$ é

$$\rho_{12}^{(1)} = \frac{\rho_{12}^{(0)} \vec{\mu}_{12} \vec{E}}{h} \frac{e^{i(\omega_{12} - \omega - i\gamma_{12})t}}{(\omega_{12} - \omega - i\gamma_{12})} = \rho_{21}^{(1)*} \quad (1.30)$$

Retomando a expressão (1.24) para $\rho^{(2)}$

$$|V(t'); \rho^{(1)}(t')| = \begin{vmatrix} V_{12} \rho_{12}^{(2)} - \rho_{12}^{(1)} V_{21} & 0 & -\rho_{12}^{(1)} V_{23} \\ 0 & V_{21} \rho_{12}^{(1)} - \rho_{21}^{(1)} V_{21} & -\rho_{21}^{(1)} V_{13} \\ V_{32} \rho_{21}^{(1)} & V_{13} \rho_{12}^{(1)} & 0 \end{vmatrix} \quad (1.31)$$

Temos o termo ressonante em $\rho_{23}^{(2)}$ para a frequência ω_{13} igual a duas

vezes a frequência do foton incidente.

$$\rho_{23}^{(2)} = \frac{\rho_{11}^{(0)} \mu_{12} \mu_{23} \vec{E} \cdot \vec{E}}{\hbar^2} \frac{e^{i(\omega_{12} - \omega + \omega_{23} - \omega - i\gamma)t}}{(\omega_{12} - \omega - i\gamma_{12})(\omega_{12} + \omega_{23} - 2\omega - i\gamma)} \quad (1.32)$$

com $\gamma = \gamma_{12} + \gamma_{23}$, $\rho_{23}^{(2)} = \rho_{32}^{(2)*}$ visto que $\mu_{12} = \mu_{21}$ e $\mu_{13} = \mu_{31}$.

A polarizabilidade é determinada por

$$P = N \text{ traço } |\rho \mu_\alpha| \quad (1.33)$$

onde N é o número de impurezas por unidade de volume. A polarizabilidade de não linear $P_{NL}^{(2)}$ é em seus termos ressonantes

$$P_{NL}^{(2)} = \rho_{23}^{(2)} (\mu_\alpha)_{32} + \rho_{32}^{(2)} (\mu_\alpha)_{23} \quad (1.34a)$$

ou

$$P_{NL}^{(2)} = \frac{2N\rho_{11}^{(0)} \mu_{12} \mu_{23}}{\hbar^2} E^2 R_E \left\{ \frac{e^{i(\omega_{12} + \omega_{23} - 2\omega - i\gamma)t}}{(\omega_{12} - \omega + i\gamma_{12})(\omega_{12} + \omega_{23} - 2\omega - i\gamma)} \right\} \quad (1.34b)$$

e a susceptibilidade linear de segunda ordem

$$P_{NL}^{(2)} = X_{NL}^{(2)} E^2 \quad (1.35a)$$

Temos

$$X_{NL}^{(2)} = \frac{2N\rho_{11}^{(0)} \mu_{12} \mu_{23}}{\hbar^2} R_E \left\{ \frac{e^{i(\omega_{12} + \omega_{23} - 2\omega - i\gamma)t}}{(\omega_{12} - \omega - i\gamma_{12})(\omega_{12} + \omega_{23} - 2\omega - i\gamma)} \right\} \quad (1.35b)$$

As expressões para a polarizabilidade e susceptibilidade, mostram que a transição por dois ftons aumenta com o quadrado do campo, e que, no caso, para a absorção de dois ftons iguais a separação entre os níveis é $2\hbar$, e a regra de seleção é comandada pelo operador $\langle 1|r|2\rangle\langle 2|r|3\rangle$, nos elementos de matriz de dipolo.

CAPÍTULO II

RESSONÂNCIA DE FANO

II.1 - RESSONÂNCIAS DE FANO EM ESTADOS DE AUTO IONIZAÇÃO

Interferência de estados com energia próximas caracterizam espectros de excitação com picos assimétricos. A interpretação qualitativa desse fenômeno por U. Fano², com efeitos de configuração em intensidade e deslocamento de fase, deixa claro estas formas de linha.

Um sistema com Hamiltoniana H , que em aproximação de ordem zero possua um sub conjunto de estados: y discreto e ψ_E , contínuo, com os elementos de matriz

$$\langle y | H | y \rangle = E_y \quad (2.1a)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \psi_{E''} \rangle = E' \delta(E' - E'') \quad (2.1b)$$

Em primeira aproximação, se energia destes estados são muito próximas mas não coincidentes, a solução não é conveniente por teoria de perturbação convencional. Ligando os estados y e ψ_E , pelo elemento de matriz

$$\langle \psi_{E'} | H | y \rangle = V_{E'} \quad (2.2)$$

e como solução exata para equação de Schrödinger

$$H | \beta_E \rangle = E | \beta_E \rangle \quad (2.3)$$

Podemos escrever β_E como combinação linear dos estados de ordem zero

$$\beta_E = ay + \int dE' bE' \psi_{E'} \quad (2.4)$$

onde a e b_E , são coeficientes a serem determinados, considerados como funções de energia, pelas condições de ortonormalidades

$$\langle \beta_{E_1} | \beta_{E_2} \rangle = \delta(E_1 - E_2) \quad (2.5a)$$

$$\langle \beta_{E_1} | H | \beta_{E_2} \rangle = E_1 \delta(E_1 - E_2) \quad (2.5b)$$

Usando as expressões (2.3) e (2.4), temos

$$\langle Y | H | \beta_E \rangle = a E_Y + \int dE' b_{E'} V_E = E a \quad (2.6a)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \beta_E \rangle = V_{E'} a + E' b_{E'} = E b_{E'} \quad (2.6b)$$

De (2.6b) a relação $b_{E'} = \frac{1}{E - E'} V_{E'} a$, é retomada formalmente como

$$b_{E'} = \left[\frac{1}{E - E'} + Z(E) \delta(E - E') \right] V_{E'} a \quad (2.7)$$

A integral em (2.4) pode ser avaliada para o comportamento assintótico, $\sin|\vec{k}(E') \cdot \vec{r} + \delta|$, e com a expressão (2.7), temos na primeira parcela proporcional a $-\pi \cos|\vec{k}(E') \cdot \vec{r} + \delta|$ e na segunda parcela $Z(E) \sin|\vec{k}(E) \cdot \vec{r} + \delta|$. A integral pode ser escrita na forma $\sin|\vec{k}(E) \cdot \vec{r} + \delta + \Delta|$, com o deslocamento de fase

$$\Delta = - \arctg |\pi / Z(E)| \quad (2.8)$$

Agora (2.6a) pode ser reescrita

$$E_Y + F(E) + Z(E) |V_E|^2 = E \quad (2.9a)$$

onde

$$F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2 a}{E - E'} \quad (2.9b)$$

e

$$Z(E) = \frac{E - E_Y - F(E)}{|V_E|^2} \quad (2.9c)$$

P representa parte principal de

Note agora que o deslocamento de fases varia rapidamente, da ordem de π , no intervalo de energia da ordem $|V_E|^2$, com ressonância em $E = E_Y + F(E)$, mostrando que $F(E)$ é o deslocamento da ressonância em relação a E_Y .

O coeficiente a é determinado por condições de ortonormalidade de β_E , este cálculo é encontrado no Apêndice A da referência 2.

$$a = \frac{|V_E|^2}{(E - E_Y - F_E)^2 + \pi^2 |V_E|^2} \quad (2.10)$$

Em termo do deslocamento de fase, podemos escrever

$$a = \frac{\sin \Delta}{\pi V_E} \quad (2.11a)$$

$$b_{E'} = \frac{V_{E'}}{\pi V_E} \left[\frac{\sin \Delta}{E - E'} - \cos \Delta \delta(E - E') \right] \quad (2.11b)$$

Notando que

$$\Delta = -\arctg \left| \frac{\pi |V_E|^2}{E - E_Y - F(E)} \right| \quad (2.12)$$

A expressão (2.10) mostra que o estado y fica mascarado para interação de configuração por uma Lorentziana de meia largura $\pi |V_E|^2$ e auto ionizado com meia vida $\hbar/2\pi |V_E|^2$.

A probabilidade de um estado inicial $|i\rangle$, ser excitado para o estado β_E , por um mecanismo qualquer representado por um operador T , é dada por

$$|\langle \beta_E | T | i \rangle|^2$$

Usando as expressões (2.10), (2.11a,b), o elemento de matriz $\langle \beta_E | T | i \rangle$ pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle \beta_E | T | i \rangle = & \frac{1}{\pi V_E^*} \langle y | T | i \rangle \sin \Delta + \\ & + \frac{1}{\pi V_E^*} P \int dt' \frac{V_2^*}{E-E'} \langle \psi_{E'} | T | i \rangle \sin \Delta - \\ & - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta \end{aligned} \quad (2.13)$$

ou

$$\langle \beta_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \phi | T | i \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta \quad (2.14)$$

onde

$$\phi = y + P \int dE' \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{E-E'} \quad (2.15)$$

mostra que o estado discreto é modificado por uma mistura com os estados no contínuo.

Lembrando que o deslocamento de fase tem uma ressonância em $E = E_Y + F(E)$, note que $\langle \beta_E | T | i \rangle$ tem variação com $\sin \Delta$, uma função ímpar de $E - E_Y + F(E)$ e com $\cos \Delta$ par gerando interferência com fases opostas nos lados da ressonância.

Na situação experimental, o espectro de excitação é medido em conjunto, contribuindo para forma de linha a energia do estado discreto e a energia da banda, assim a forma da linha de interesse é dada pela razão

$$\frac{|\langle \beta_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2} = \left(\frac{q+E}{1+E^2} \right)^2 \quad (2.16)$$

onde os parâmetros q e E no lado direito de (1.16) são definidos por

$$E = -\cotg \Delta = \frac{E_0 - E_Y - F(E)}{\pi |V_E|^2} \quad (2.17)$$

$$q = \frac{\langle Y | T | i \rangle + \int dE' \langle Y | H | \psi_{E'} \rangle \langle \psi_{E'} | T | i \rangle / (E - E')}{\pi \langle Y | H | \psi_E \rangle \langle \psi_E | T | i \rangle} \quad (2.18)$$

Note que o parâmetro q tem limite $\cotg \Delta_0$ para E tendendo a E_0 , sendo $\cotg \Delta_0$ e E_0 definidos quando $\langle \beta_E | T | i \rangle = 0$

$$\tg \Delta_0 = \frac{E_0 - E_Y - F(E_0)}{\pi |V_E|^2} = \frac{\pi V_E^* \langle \psi_{E_0} | T | i \rangle}{\langle \phi | T | i \rangle} \quad (2.19)$$

Este limite é independente de normalização de fase. Quando (2.16) é plotada para valores fixos de q temos as curvas na fig. 1.

Este tratamento é estendido para casos em que o estado discreto é degenerado e para bandas superpostas na Ref. 2.

II.2 - RESSONÂNCIA DE FANO EM ESTADOS VIBRÔNICOS

Quando ocorre superposição de uma linha de absorção definida de um centro de impureza, por uma banda larga de absorção vibrônica do cristal, pode ocorrer interferência entre os dois tipos de transições. O estudo da forma destas linhas pode ser descrito pela forma de Fano, como tem sido proposto por M.D.Sturge et.al., onde o contínuo de ionização da teoria de Fano é substituído pela banda vibrônica. A seguir apresentamos um resumo do trabalho de Sturge et al.

No modelo teórico, para o estudo da forma de linha para um centro de impureza isolado, é considerado um estado fundamental ψ_0 e dois estados eletrônicos excitados ψ_1 e ψ_2 , acoplados a eles estados vibrônicos y , cuja função de onda, por aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, é descrita pelo produto . . .

Ao estado ψ_1 é assumido um equilíbrio vibrônico substancialmente deslocado com relação ao estado fundamental, com forte acoplamento linear com fônons na transição $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ e esta banda superpõe a transição proibida $\psi_0 \rightarrow \psi_2$, com um potencial de interação spin-órbita entre os estados excitados, considerado constante por simplicidade do modelo.

A figura 2 é um esboço da configuração de coordenadas para o problema. O estado ψ_2 com a mesma configuração de equilíbrio

vibracional do estado fundamental $\psi_0 y_{n=0} = |00\rangle$, superposta com a banda $\psi_1 y_m = |1m\rangle$. Estamos interessados no efeito da transição proibida, do estado fundamental para o estado excitado $\psi_2 y_{n=0} = |20\rangle$, devido a acoplamento entre os estados excitados $\langle 20 | H_{LS} | 1m \rangle$ por interação spin órbita.

O elemento de matriz para transições de dipolo magnético, do estado fundamental para o estado excitado $|1m\rangle$ é escrito como

$$\langle 1 | -\vec{n} \cdot \vec{H} | 0 \rangle \langle m | n=0 \rangle = \hbar n \cdot H \langle m | 0 \rangle \quad (2.20)$$

com o campo $H = H e^{-i\omega t}$.

Construindo a função de onda

$$\phi(t) = |00\rangle + \sum_m y_m(t) |1m\rangle + x_0(t) |20\rangle \quad (2.21)$$

Como combinação linear dos estados do sistema, considerando pequena a mudança de população do estado fundamental, e com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \dot{\phi}(t) = (H_0 - \vec{M} \cdot \vec{H} + H_{LS}) \phi(t) \quad (2.22)$$

Escrevemos o sistema de equações para os coeficientes $y_m(t)$ e $x_0(t)$, através do produto interno dos estados $|1m\rangle$ e $|20\rangle$ com a equação (2.22)

$$i\hbar \dot{y}_m(t) = \langle 1m | -\vec{M} \cdot \vec{H} | 00 \rangle + \hbar y_m(t) + x_0(t) \langle 1m | H_{LS} | 20 \rangle \quad (2.23a)$$

$$i\hbar \dot{x}_0(t) = \langle 20 | -\vec{M} \cdot \vec{H} | 00 \rangle + \sum_m y_m(t) \langle 20 | H_{LS} | 1m \rangle + \epsilon \hbar x_0(t) \quad (2.23b)$$

onde

$$H_0 |20\rangle = \epsilon \hbar |20\rangle \quad (2.24a)$$

$$H_0 |1m\rangle = \eta \hbar |1m\rangle \quad (2.24b)$$

Resumindo o elemento de matriz do acoplamento spin órbita entre os estados excitados por

$$\langle 20 | H_{LS} | 1m \rangle = \Omega \hbar \quad (2.25)$$

Levando em conta a transição proibida, temos

$$\langle 20 | -\vec{M} \cdot \vec{H} | 00 \rangle = 0 \quad (2.26)$$

O sistema de equações (2.23a,b) fica

$$i\dot{y}_m(t) = M H e^{-i\omega t} \langle m | 0 \rangle + \eta y_m(t) + x_0(t) \Omega \langle m | 0 \rangle \quad (2.27a)$$

$$i\dot{x}_0(t) = \Omega \sum y_m \langle 0 | m \rangle + \epsilon x_0(t) \quad (2.27b)$$

Procuramos por soluções $y_m(t)$ e $x_0(t)$ na forma

$$y_m(t) = y_m e^{-i\omega t} \quad (2.28a)$$

$$x_0(t) = x_0 e^{-i\omega t} \quad (2.28b)$$

Notando que $i\dot{y}_m(t) = \omega y$ e $i\dot{x}_0(t) = \omega x_0(t)$, o sistema pode ser reescrito como

$$(\omega - \eta) y_m = M H \langle m | 0 \rangle + \Omega x_0 \langle m | 0 \rangle \quad (2.29a)$$

$$(\omega - \epsilon) x_0 = \Omega \sum_m y_m \langle 0 | m \rangle \quad (2.29b)$$

Substituindo y_m de (3.10a) em (3.10b) temos

$$(\omega - \epsilon) x_0 = (\Omega M H + \Omega^2 x_0) \sum_m \frac{|\langle m | 0 \rangle|^2}{\omega - \eta} \quad (2.30)$$

A soma descreve a forma da banda de excitação de fonons, em geral complexa, que é resumida por

$$\sum_m \frac{|\langle m | 0 \rangle|^2}{\omega - \eta} = G(\omega) = G_1 + iG_2 \quad (2.31)$$

A solução para os coeficientes x_0 e y_m é então

$$y_m(t) = \left(M + \frac{M \Omega^2 G}{\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right) H e^{-i\omega t} \frac{\langle m | 0 \rangle}{\omega - \eta} \quad (2.32a)$$

$$x_0(t) = \frac{\Omega M G}{\omega - \epsilon - \Omega^2 G} H e^{-i\omega t} \quad (2.32b)$$

O valor esperado para o momento de dipolo magnético é

$$\langle M \rangle = \langle \phi | M | \phi \rangle \quad (2.33a)$$

$$\langle M \rangle = \sum M h y_m(t) \langle 0 | m \rangle + M^* h y_m^*(t) \langle m | 0 \rangle \quad (2.33b)$$

A susceptibilidade do sistema para o campo incidente é

$$\chi(\omega) = \frac{N \langle M \rangle}{H e^{-i\omega t}} \quad (2.34)$$

onde N é o número de impurezas por unidade de volume, substituindo $y_m(t)$ da expressão (3.13a) temos

$$\chi(\omega) = N h M^2 \frac{(\omega - \epsilon)}{\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \sum_m \frac{|\langle m | 0 \rangle|^2}{\omega - \eta} \quad (2.35a)$$

ou

$$\chi(\omega) = N \hbar M^2 \frac{(\omega - \epsilon) G}{\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \quad (2.35b)$$

Com o auxílio da expressão (2.31), temos a parte imaginária de $\chi(\omega)$

$$I_m \chi(\omega) = N \hbar M^2 G_2 \frac{\left| \frac{\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1 + \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \right| \left| \frac{\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1 + \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \right|}{\left(\frac{\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \right)^2 + 1} \quad (2.36)$$

tal que, em função dos parâmetros,

$$\xi = \frac{\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \quad (2.37a)$$

$$q = \frac{G_1}{G_2} \quad (2.37b)$$

escrevemos a absorção na forma de Fano.

$$I_m \chi(\omega) = N \hbar M^2 G_2 \frac{(\xi + q)^2}{\xi^2 + 1} \quad (2.38)$$

Na interpretação dos parâmetros ξ e q , temos a ressonância deslocada por $\Omega^2 G_1$ e q a razão entre as probabilidades de transição, para o estado definido e para a banda de fônons, em concordância com a teoria de Fano.

II.3 - RESSONÂNCIA DE FANO EM ESTADOS VIBRÔNICOS POR DOIS FÓTONS

Nós estudamos o espectro de alta resolução de dois fótons em $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{++}$, na região de 700 a 735nm. O espectro observado consiste de uma banda $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ acoplada com fônons, e dois grupos de linhas de transições $4f^7 - 4f^7$. O decaimento destes estados ocorrem via configuração $4f^6 5d$.

A análise sobre a forma da linha das transições $4f^7 \rightarrow 4f^7$ é estudada com base na teoria de Fano, apresentada no Capítulo II onde o contínuo de estados de elétrons livres é repassado por uma banda multifônons.

Nós formalizamos o problema como na ref. 3, mas com transições

Fig.1 - Curvas (2.16) para valores fixos de q

Fig.2. Configuração de estados

permitidas por dois fótons entre o estado fundamental ψ_0 e o estado eletrônico ψ_2 , e com um termo de interação H_I entre o estado eletrônico ψ_2 e a banda multissom $\psi_1 y_m$.

No modelo para um centro isolado, nós assumimos a mesma coordenada vibracional para o estado excitado ψ_2 e o estado fundamental ψ_0 em um deslocamento de equilíbrio vibracional para o estado ψ_1 , com relação ao estado fundamental.

Por simplicidade, nós ignoramos maiores complicações com degenerescência do estado ψ_1 e ψ_2 , consideramos o termo de interação entre ψ_1 e ψ_2 constante e independente das coordenadas vibracionais. Admitimos então a aproximação de Born-Oppenheimer $\psi_0 \psi_n$, $\psi_2 \psi_n$ e $\psi_1 \psi_m$ para os estados do sistema.

Na figura 2 é esboçada a configuração de coordenadas do problema. A abscissa representa o deslocamento vibracional e a ordenada a energia em unidades de $\hbar$.

Partindo dos estados, fundamental $\psi_0 \psi_0 \equiv |00\rangle$ e os excitados $\psi_2 y_0 \equiv |20\rangle$ e $\psi_1 y_m \equiv |1m\rangle$, com energia, $H_0 |20\rangle = e\hbar |20\rangle$ e $H_0 |1m\rangle = \eta\hbar |1m\rangle$ com relação a energia do estado fundamental, construímos a função

$$|\phi(t)\rangle = |00\rangle + \sum_m y_m(t) |1m\rangle + x(t) |20\rangle, \quad (2.39)$$

Como na combinação linear dos estados citados acima. Reescrevemos o operador de transição por dois fótons na forma

$$T = \mu E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.40)$$

onde μ é o momento de dipolo da transição para dois fótons, ver Capítulo I, e os elementos de matriz para as transições permitidas

$$\langle 20 | T | 00 \rangle = \mu_2 \hbar E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.41a)$$

$$\langle 1m|T|00\rangle = \mu_1 \hbar \langle m|0\rangle E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.41b)$$

e o elemento de matriz de interação entre o estado $|20\rangle$ e a banda $|1m\rangle$,

$$\langle 20|H_I|1m\rangle = \Omega \hbar \langle 0|m\rangle. \quad (2.42)$$

Com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar |\dot{\Phi}(t)\rangle = (H_0 + T + H_I) |\Phi(t)\rangle \quad (2.43)$$

Encontramos o sistema de equações para os coeficientes $x(t)$ e $y(t)$ através do produto interno dos estados $|20\rangle$ e $|1m\rangle$ com a equação (2.24),

$$i\hbar \dot{y}_m(t) = \langle 1m|T|00\rangle + \eta \hbar y_m(t) + \Omega \hbar \langle m|0\rangle \quad (2.44a)$$

$$i\hbar \dot{x}(t) = \langle 20|T|00\rangle + \Omega \hbar \sum_m y_m(t) \langle 0|m\rangle + E \hbar x(t) \quad (2.44b)$$

Substituímos os elementos de matriz (2.22a) e (2.22b), e procuramos soluções para o sistema na forma

$$y_m(t) = y_m e^{-2i\omega t} \quad (2.45a)$$

$$x(t) = x e^{-2i\omega t} \quad (2.45b)$$

Observando que $i\dot{y}_m(t) = 2\omega y_m(t)$ e $i\dot{x}(t) = 2\omega x(t)$, obtemos

$$(2\omega - \eta) y_m = \mu_1 E^2 \langle m|0\rangle + \Omega \langle m|0\rangle \quad (2.46a)$$

$$(2\omega - \eta) x = \mu_2 E^2 + \Omega \sum_m y_m \langle 0|m\rangle \quad (2.46b)$$

Substituímos y_m de (2.27a) em (2.27b)

$$(2\omega - \epsilon)x = \mu_2 E^2 + \Omega \mu_1 E^2 + \Omega^2 x \sum_m \frac{|\langle m|0\rangle|^2}{2\omega - \eta} \quad (2.47)$$

Identificamos o termo

$$\sum_m \frac{|\langle m|0\rangle|^2}{2\omega - \eta} = G(\omega) \quad (2.48)$$

que descreve a forma da banda de excitação de fônons, e encontramos

$$y_m = \mu_1 + \frac{\Omega \mu_2 + \Omega^2 \mu_1 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \frac{\langle m|0\rangle}{2\omega - \eta} E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.49a)$$

$$x = \left| \frac{\mu_2 + \Omega \mu_1 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right| E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.49b)$$

Calculamos então a polarizabilidade

$$P_{NL}^{(2)} = N \langle \phi | \mu | \phi \rangle = \chi_{NL}^2 E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.50)$$

onde N é o número de defeitos por unidade de volume

$$P_{NL}^{(2)} = N \hbar \left| \sum_m \mu_1 y_m \langle 0|m\rangle + x \mu_2 \right| \quad (2.51)$$

onde usamos $\langle 00|\mu|1m\rangle = \mu_1 \hbar$ e $\langle 00|\mu|20\rangle = \mu_2 \hbar$, constante no intervalo de interesse, encontramos a polarizabilidade e susceptibilidade da equação (2.31)

$$P_{NL}^{(2)} = N \hbar \left| \left(\mu_1^2 + \frac{\Omega \mu_1 \mu_2 + \Omega^2 \mu_1 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right) G + \frac{\mu_2 + \Omega \mu_1 \mu_2 G}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right| \times E^2 e^{-2i\omega t} \quad (2.52a)$$

$$\chi_{NL}^{(2)} = N\hbar \left\{ \frac{|(2\omega - \epsilon)\mu_1^2 + 2\Omega\mu_1\mu_2|G + \mu_2^2}{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G} \right\} \quad (2.52b)$$

Em geral $G(\omega)$ é complexa, que escrevemos na forma $G_1 + iG_2$, e a parte imaginária de $\chi_{NL}^{(2)}$ pode ser escrita como

$$\begin{aligned} I_m |\chi_{NL}^{(2)}| &= N\hbar \mu_1^2 G_2 \left| \frac{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1)(2\omega - \epsilon + 2\Omega\mu_2/\mu_1)}{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1)^2 + (\Omega^2 G_2)^2} \right| + \\ &+ \frac{\Omega^2 G_1 (2\omega - \epsilon + 2\Omega\mu_2/\mu_1) + \Omega^2 \mu_2^2/\mu_1^2}{(2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1)^2 + (\Omega^2 G_2)^2} \quad (2.53) \end{aligned}$$

que procuramos escrever na forma de Fano, encontramos

$$I_m |\chi_{NL}^{(2)}| = N\hbar \mu_1^2 G_2 \frac{(\xi + q)^2}{\xi^2 + 1} \quad (2.54)$$

com os parâmetros ξ e q , definidos por

$$\xi = \frac{2\omega - \epsilon - \Omega^2 G_1}{\Omega^2 G_2} \quad (2.55a)$$

$$q = \frac{G_1}{G_2} + \frac{\mu_2}{\Omega G_2 \mu_1} \quad (2.55b)$$

com a mesma interpretação, dada por Fano. A equação 2.55a mostra que a ressonância é deslocada de $\Omega^2 G_2$ da energia do estado ψ_2 . O parâmetro q encontrado (eq. 2.55b) contém dois termos sendo o primeiro, G_1/G_2 , idêntico ao encontrado por Sturge⁽³⁾ que é interpretado como sendo a razão entre a probabilidade de transição entre a banda definida e a larga. O segundo termo não presente na teoria de Sturge vem do fato que em nossos cálculos a transição a partir do estado fundamental é permitida para os dois níveis ψ_m e ψ_2 . Este termo ~~termo~~ é claramente a razão entre os elementos da matriz de transição $\psi_0 \rightarrow \psi_2$, $\psi_0 \rightarrow \psi_m$.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1- INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é descrever as técnicas e arranjos experimentais usados neste trabalho.

Fenômenos óticos não lineares, como absorção multifotons, efeito Raman estimulado, e outros necessitam fontes luminosas de alta intensidade. O estudo destes fenômenos tornou-se viável com o desenvolvimento de lasers de alta potência e de frequência sintonizável, nos últimos anos.

O Laboratório montado para realizar experimentos, usando esta classe de fenômenos, utiliza como fonte luminosa um laser YAG: Nd pulsado de 100 Mwatts de potência de pico, e um gerador de harmônicos, produzidos pela Quanta-Ray, um laser de corante de frequência sintonizável e uma célula Raman de fabricação própria.

O controle e aquisição de dados é executado por um microprocessador delicado, desenvolvido em nosso Laboratório.

Os arranjos experimentais e seus componentes são descritos a seguir.

III.2- LASER Nd:YAG, AMPLIFICAÇÃO, GERADOR DE HARMÔNICOS E SEPARADOR DE FEIXES

O sistema DCR-1A Quanta-Ray; com um oscilador pulsado constituído de dois espelhos de reflexão total, formando uma cavidade instável, um polarizador e um Q-Switch. A amplificação é feita por outra barra de YAG-Nd, bombeada por lâmpadas de flash, como no oscilador.

A figura 3 mostra esquematicamente a cavidade do laser com seus componentes. As características do sistema estão listadas

Fig.3. Cavidade instável do Laser YAG:Nd.

Fig.4. Esquema do separador de feixes

SISTEMA DE LASER DCR - CARACTERÍSTICAS DE SAÍDAS PARA TAXA DE REPETIÇÃO DE 10 Hz

COMP. DE ONDA (nm)	LARGURA DO PULSO (ms)	mJ/PULSO	POTÊNCIA DE PICO	POTÊNCIA MÉDIA
1064	8 - 9	700/225	80/25 (MW)	7/2,25 (W)
532	6 - 7	225/70	32/10	2,25/0,7
355	5 - 6	125/40	20/6	1,25/0,4
266	4 - 5	60/20	12/4	0,6/0,2

Tabela 1

Com o acréscimo de temperatura níveis vibracionais acima do estado fundamental são populados de acordo com a distribuição de Boltzman, e ocorrem transições para níveis acima do primeiro nível

na tabela 1 .

Dois cristais de KDP geram a partir do feixe fundamental 1064nm, harmônicos no visível 532nm e ultravioleta 355, e 266nm, dobrando a frequência do feixe fundamental, somando as frequências do 2º harmônico (532nm) com o fundamental (1064nm) e dobrando a frequência do 2º harmônico. Estes feixes são separados por um conjunto de prismas esquematizados na figura 4 .

III.3 - LASER DE CORANTE E AMPLIFICAÇÃO

O desenvolvimento dos lasers de corante no final da década de 60, marca um novo passo nas técnicas de espectroscopia ótica. Estes lasers possuem algumas vantagens sobre os lasers de gases e de estado sólido, por serem sintonizáveis continuamente em um intervalo de frequência, e com potência de saída da ordem dos lasers de estado sólido.

Atualmente, uma vasta lista de corantes é utilizada para cobrir todo espectro visível, ultra-violeta e infra-vermelho próximos. Os lasers usam soluções destes corantes, tendo como solvente alguns tipos de álcool.

As bandas de absorção e emissão destes corantes determinam as frequências de bombeamento e o range de frequência de laser. A largura destas bandas é de algumas dezenas, de nanômetro, visto que uma molécula típica destes corantes possuem 50 ou mais átomos que geram da ordem de 150 ou mais modos normais de vibração. Muitas destas vibrações são acopladas com transições eletrônicas. Influência térmica, dependência com concentração e equilíbrio ácido-base com o solvente provocam também o alargamento destas bandas.

Com o acréscimo de temperatura níveis vibracionais acima do estado fundamental são populados de acordo com a distribuição de Boltzman, e ocorrem transições para níveis acima do primeiro nível do singlete excitado. Espectros experimentais mostram a dependên -

cia com a temperatura, na forma destas bandas. Na figura 5 o espectro de absorção e fluorescência de Difenil-Octatetraeno em xileno a 20°C e -196°C são comparados, evidenciando o alargamento dos níveis vibracionais, tornando as bandas sensivelmente contínuas.

O diagrama vibrônico de níveis de energia típico de um laser de corante é mostrado na figura 6. A absorção provoca a inversão de população para um singlete excitado, e a emissão estimulada ocorre entre o nível mais baixo deste singlete para a banda do estado fundamental.

O laser desenvolvido no Laboratório (figura 7) consiste em uma cubeta bombeada transversalmente por um feixe laser, do sistema DCR-1A Quanta Ray descrito na seção anterior, focalizado por uma lente cilíndrica. A cavidade limitada com um espelho semi-transparente e um de reflexão total, intra cavidade, cubeta, prisma expensor de feixe e rede de difração.

A frequência é sintonizada por um motor de passo que gira o espelho de reflexão total. A cavidade pode ser limitada também pela rede de difração eliminando o espelho de reflexão total, e sintonizada a frequência com o motor de passo girando esta rede de difração.

É necessário a circulação do corante para evitar dissociação molecular do corante pelo feixe de bombeamento. A circulação é feita através de uma bomba de engrenagem confeccionada em aço inox e teflon, para evitar corrosão, e consequente contaminação da solução.

A cubeta que construímos tem desenho esquematizado na figura 8. As placas de vidro são soldadas utilizando-se solda de vidro corning tipo 7575. As placas de vidro são coladas ao inox com cola de silicone.

O expensor de feixes é um conjunto de prismas, com entrada em ângulo de Brwested θ_B , e saída normal a outra face do prisma,

Fig. 5. Espectro de absorção típico de uma molécula de corantes (Difenil-Octatetraeno em xileno)

Fig. 6. Diagrama de energia, típico de uma molécula de

LASER DE CORANTE

Fig.7. Cavidade do laser de corante

AÇO INOX

VIDRO

AÇO INOX

VIDRO

SOLDA
(corning glass 7575)

Fig.8. Cubeta para o laser de corante

cada prisma alarga o feixe em uma dimensão por um fator $\cos\alpha/\cos\theta_B$. Por geometria o ângulo do prisma $\alpha=\pi/2-\theta_B$, é ligeiramente afastado desta condição para evitar realimentação pela reflexão da superfície normal, onde é depositado um filme anti-refletor.

A rede de difração é escolhida com ângulo de Blaser para o comprimento de onda laser do corante, e o espelho de reflexão total ajustado para a primeira ordem de difração, sintoniza o comprimento de onda, refletindo-o de volta para a rede de difração e retorna a cubeta passando pelo conjunto de prismas devolvendo a espessura original do feixe.

O ganho em intensidade, por emissão estimulada ocorre na cubeta para o comprimento de onda sintonizado, e é amplificado em um ou dois estágios de amplificação de luz que são bombeados longitudinalmente ou transversalmente pelo mesmo feixe laser do sistema DCR-1A Quanta-Ray.

Nos amplificadores circulam soluções do mesmo corante, no primeiro com a mesma concentração da solução do oscilador do laser e no segundo com concentração da ordem de dez vezes menor.

A concentração da solução é otimizada, compensando a penetração do feixe de bombeamento na solução e o ganho no primeiro estágio de amplificação, procurando obter o máximo rendimento.

No primeiro amplificador usa-se uma cubeta semelhante a do oscilador para bombeamento transversal, ou como no segundo amplificador para bombeamento longitudinal. O ganho no primeiro amplificador é da ordem de mil vezes e no segundo de duas a quatro vezes, sendo que o segundo amplificador trabalha saturado, diminuindo as flutuações em intensidade do laser.

A potência de bombeamento para o oscilador e amplificadores é dividida na ordem de 5% para o oscilador e da potência restante, 40% é para bombeamento do primeiro amplificador e 60% para o segundo.

III.4 - EXPANSOR DE FEIXES

A resolução de uma rede de difração é proporcional ao número de linhas iluminadas pelo feixe. Um expensor de feixe é utilizado intracavidade no laser de corante para aumentar o número de linhas iluminadas na rede de difração.

O expensor com prismas possui algumas vantagens, expande o feixe em uma dimensão e a refletividade nas faces dos prismas pode ser reduzida; em uma face por incidência em ângulo de Brewster, e na outra por um filme anti-refletor.

Cada prisma com incidência em ângulo de Brewster e emergindo normal a outra face alarga o feixe por um fator $\cos\alpha/\cos\theta_B$ onde θ_B é o ângulo de Brewster e α é o ângulo do prisma. Ver figura 9. O conjunto com quatro prismas alarga o feixe por um fator $(\cos\alpha/\cos\theta_B)^4$.

Os prismas em vidro BK 7, com índice de refração, 1.52, e com ângulo de 38° para evitar realimentação do laser pela reflexão na face de incidência quase normal alarga o feixe por um fator de 4 vezes com o feixe original na ordem de 2mm é expandido para 8mm.

Fig.9. Expensor de feixes

III.5 - CÉLULA RAMAN

Para aumentar a flexibilidade de nosso sistema de lasers utilizamos uma célula de alta pressão de hidrogênio para gerar frequências no ultra violeta. Esta célula utiliza o efeito Raman estimulado na frequência vibracional da molécula de hidrogênio que é da ordem de 4155 cm^{-1} . O processo é esquematizado na figura 10

RAMAN ESTIMULADO

Figura 10

EFICIÊNCIA DE CÉLULA RAMAN

Primeiro Anti-Stokes	683 nm
Bombeamento	532 nm
Treshold	1.4 M.Watts

Potência de Bombeamento (M.W)	Potência de Saída (M.W)
2.8	1.4
3.6	1.8

Tabela 2

CÉLULA RAMAN

Figura 11

Com a alta intensidade de nossos lasers é possível obter até sete harmônicos anti-stokes e dois stokes da frequência vibracional, cobrindo comprimentos de onda desde 2μ a 200nm .

Desenho de nossa célula de Raman é mostrado na figura 11 e a eficiência medida para alguns stokes e anti-stokes é mostrada na tabela 2.

III.6 - RESOLUÇÃO M. LITTMANN

A resolução do nosso laser é limitada, por construção, a resolução do conjunto, expensor de feixe e redes de difração, figura 1, que sintonizam o comprimento de onda laser.

O estudo da resolução devido a rede de difração com um espelho de reflexão total ou com outra rede de difração em Littrow para sintonizar o comprimento de onda é encontrado nas referências.

A esse estudo devemos acrescentar na expressão para a resolução o fator de expansão do feixe pelo conjunto de prismas que aumenta o número de linhas iluminadas nas redes de difração.

A resolução com a cavidade do laser de corante sintonizada por uma rede de difração e um espelho pode ser escrita em função do ângulo de incidência na rede de difração θ_0 e o ângulo entre a normal no espelho e a rede de difração, como

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\sqrt{2} \lambda}{\pi \ell (\sin\theta_0 + \sin\phi)}$$

sendo ℓ a região iluminada da rede.

Quando o laser é sintonizado por duas redes de difração, uma em configuração de Litrow a resolução é

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \left| \frac{2\alpha + \beta \cos\phi - \frac{\beta^2 \sin\phi \sin\theta_0}{\sqrt{\beta^2 \cos^2\theta_0 + 4\alpha(\alpha + \beta \cos\phi)}}}{\beta^2 + 4\alpha^2 + 4\alpha\beta \cos\phi} \right| \frac{4\pi\sqrt{2}}{\pi\lambda}$$

onde β é o número de linhas por unidade de comprimento dividido pela ordem de difração para uma rede e α o mesmo para rede de difração em Litrow, θ_0 o ângulo de incidência na primeira rede e ϕ o ângulo entre as normais as redes.

III.7 - SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados desenvolvido em nosso laboratório, é controlado por um microcomputador interfaceado com o experimento. O microcomputador controla dois motores de passo. Possui duas entradas análogo-digital, amplificadores de pulso rápido, foto detetores (foto-diodos, foto-multiplicadora), gerador de Delay e um integrador de gate.

Este sistema é disparado por um pulso gerado no laser de YAG:Nd, e armazena o conjunto de dados depois transmite a um computador VAX, que imprime os dados em forma gráfica ou tabelada.

Este sistema é possível de operar em muitos tipos de experimentos pulsados como os esboçados no diagrama em bloco das figuras 12 e 18.

A fotomultiplicadora utilizada é uma fotocélula valvular a vácuo que possui tempo de resposta rápido, é composta de um cátodo foto sensível e eletrodos (dinodos), que sob tensões sucessivamente mais altas, multiplica o número de elétrons emitidos pelo cátodo e dinodos anteriores. Esse tipo de detetor possui ganhos da ordem de 10^6 sendo possível detetar a emissão de um elétron pelo cátodo. O ruído deste detetor é possível de ser minimizado refrigerando o.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Nas experiências realizadas, procuramos, demonstrar a absorção de dois fótons pelo íon de Európio. Obtivemos o espectro de absorção de dois fótons nas matrizes de KCl, KI e CaF_2 , e estudamos a forma de linhas de absorção no espectro de alta resolução na matriz de CaF_2 .

Demonstramos a absorção de dois fótons, verificando experimentalmente a expressão para a polarizabilidade do sistema, medindo a intensidade de fluorescência da amostra, próximo ao dobro da frequência de excitação como função da intensidade luminosa incidente na amostra.

Utilizamos o arranjo experimental do diagrama em bloco na figura 12. O segundo harmônico do laser de YAG:Nd 532nm excita a célula Raman, o filtro "A" com transparência para o 1º stokes gerado 683nm, elimina as outras frequências geradas. A amostra é excitada por absorção de dois fótons e o filtro "B" deixa passar a fluorescência da amostra na direção transversal ao feixe incidente, sendo detectada na fotomultiplicadora. A intensidade do feixe incidente é medida no foto-diodo.

No gráfico da figura 13, em concordância com a expressão para a polarizabilidade, expressão (1.34b), temos no eixo das abscissas a potência incidente na amostra e no eixo das ordenadas a raiz quadrada da intensidade de fluorescência da amostra.

Nos espectros de absorção de dois fótons pelo íon de Európio figuras (14,15,16) temos a intensidade fluorescente da amostra em função do comprimento de onda do feixe de bombeamento. O estudo detalhado sobre a influência do campo cristalino das matrizes de KCl, KI e CaF_2 é encontrado na dissertação de mestrado de Luiz Antonio Oliveira Nunes Ref. 7.

Fig.12. Arranjo experimental de demonstraçãõ da absorçãõ de dois fotons

Fig.13. Curva experimental da demonstração de absorção de dois fotons

Fig .14. Espectro de baixa resolução

Fig .15. Espectro de baixa resolução

Fig.16. Espectro de baixa resolução

O arranjo experimental usado para obter os espectros é representado no diagrama em bloco na figura 18. O feixe de bombeamento é gerado no laser de corante, onde utilizamos uma solução de Oxazina 725 em metanol, bombeado pelo segundo harmônico do laser de YAG:Nd.

A configuração da cavidade do laser de corante como na figura 7, sintonizado por uma rede de difração e um espelho de alta refletividade.

Para o estudo da forma de linha de absorção de dois fótons pelo íon de Európio, escolhemos a matriz de CaF_2 , onde o íon Eu^{++} substitui na rede cristalina o íon Ca^{++} com maior simetria que nos cristais de KI e KCl.

A configuração em energia, dos níveis de energia estudados no íon de Eu^{++} em CaF_2 , é mostrada na figura 17. A excitação por dois fótons ocorre do estado fundamental para os estados definidos ($4f^7 \rightarrow 4f^7$) ou para a banda de absorção ($4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$). O decaimento destes dois tipos de excitação ocorre via configuração $4f^6 5d$ para o estado fundamental, figura 17, com fluorescência em torno de 410 nm (linha de zero fônon da configuração $4f^6 5d$).

Fig.17. Configuração dos estados

O espectro de alta resolução é obtido com o laser de corante sintonizado por duas redes de difração, uma em configuração de Littrow, com o corante oxazina 725 em metanol, bombeado pelo se

gundo harmônico do laser de YAG:Nd.

No arranjo experimental de espectroscopia de dois fótons, figura 18, incluímos um interferômetro Fabry-Perot e um fotodiodo para medir a largura do feixe de bombeamento.

Os gráficos das figuras 19, 20 comparam as larguras de linha, do laser de corante e da absorção de dois fótons pelo íon de Európio, sendo a segunda mais larga que o dobro da largura de linha do laser. Podemos observar nas linhas de absorção uma ligeira assimetria das formas de linha,

Nas figuras 21, 22, 23, as linhas centradas em 725,3 nm, 725 nm e 724 nm, estão em escala expandida e comparadas com a forma de linha de teoria de Fano com os seus respectivos parâmetros. A concordância com a previsão teórica é boa, sendo no entanto difícil a determinação do parâmetro q (eq. 2.55b) da forma da linha com precisão, com o valor em torno de -6, que dá uma idéia da razão entre as probabilidades de transição dos estados definidos $6P_{7/2}$ e a banda de absorção $4f^65d$ acoplada com fônons, como discutido na seção II.3 (pag. 24).

Fig.19. Espectro de alta resolução

Fig.20. Largura de linha do laser de corante

Fig.20. Forma da linha em 725,3 nm

Fig.21. Forma da linha em 725

Fig.22. Forma da linha em 724 nm

REFERÊNCIAS

- 1) Karplus and Schwinger, Phys. Rev. 73, 1020 (1948).
- 2) U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
- 3) M.D. Sturge et al, Phys. Rev. B 2 (7), 2459 (1970).
- 4) U. Fitzeler et al, J. Phys. C - Solid Stat. Phys. 9, L23 (1976).
- 5) Yariv, Amnon - Introduction to Optical Electronics , second edition, New York, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- 6) Topics in Applied Physics, vol. 1, Springer-Verlag (1977).
- 7) Nunes, L.A.O. Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP.
- 8) M. Littman and A. Metcalf, Appl. Opt. 17, 2224 (1978).
- 9) M. Littman, Opt. Lett. 3, 138 (1978).
- 10) Manual de Utilização do Sistema DCR Quanta-Ray.