

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

Medidas e interpretações de sinais optogalvânicos resolvidos no tempo¹

Luci F. Motter Braun

Tese realizada sob a orientação do Dr. Ricardo R. B. Correia e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, outubro de 2008.

¹ Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq.

Para os meus filhos, Érico e Anelise.

Thomas,

obrigada pelo teu carinho e dedicação.

*Obrigada pelos momentos alegres e pelo
amparo nos difíceis.*

A Felicidade é estar ao teu lado.

Agradecimentos

A realização desta tese só foi possível com o apoio e ajuda de pessoas que foram não só profissionais competentes, mas também verdadeiros amigos. A elas, eu quero expressar minha imensa gratidão pela dedicação e companheirismo a mim dispensados.

- Agradeço ao Dr. Ricardo R. B. Correia pela orientação;
- Ao Dr. Jorge A. Lisbôa pelo auxílio no trabalho de Laboratório da primeira parte desta tese;
- Ao colega Dr. Ismael A. Heisler pelo auxílio no trabalho de Laboratório da segunda parte desta tese;
- Ao Dr. Thomas Braun pela implementação do programa computacional;
- Ao colega Me. Júlio R. Schoffen pela ajuda e sugestões na digitação deste trabalho;
- À Dra. Helena Libardi pelo empréstimo da descarga de catodo oco;
- À Zuleika Berto pela colaboração e ordenação das referências;
- Ao Dr. Sílvio L. S. Cunha pela cedência do seu gabinete e computador;
- Ao Dr. Ricardo E. Francke S. pelos ensinamentos que me transmitiu na iniciação científica e no mestrado e pela amizade sincera que perdura até hoje;
- A todos os colegas e amigos pelo interesse demonstrado. Em especial, aos Drs. Ricardo R. B. Correia e Thomas Braun, cujo incentivo e dedicação sem limites me levaram à retomada deste trabalho e a sua conclusão;
- Finalmente, gostaria de agradecer aos meus pais, Omar e Dalila, pelo que eu sou hoje, fruto de muito amor e sábios exemplos por eles demonstrados.

As Coisas Lindas da Vida...

*O Sorriso: é o cartão de visita das pessoas saudáveis.
Distribua-o gentilmente.*

*O Diálogo: é a ponte que liga as duas margens, do Eu
ao Tu. Transite-a bastante.*

*A Bondade: é a flor mais atraente do jardim de um
coração bem cultivado. Plante esta flor.*

*A Alegria: é o perfume gratificante, fruto do dever
cumprido. O mundo precisa muito deste perfume.*

*A Fé: é a bússola certa para os navios errantes.
Utilize-a sempre.*

*O Amor: é a melhor música na partitura da vida. Sem
ela, você será um eterno dasafinado.*

*Os Filhos: são um presente de Deus. Crie-os com
muito amor, pois eles só te trarão alegria.*

*A Esperança: é o vento bom empurrando as velas do
nosso barco. Chame-o para dentro do seu dia-a-dia.*

*A Paz Interior: é o travesseiro para o sono da tranqüi-
lidade. Viva em paz com os outros e com Deus e terá
paz consigo mesmo!*

Anônimo

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| Resumo | viii |
| Abstract | x |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Aspectos Fundamentais da Descarga Elétrica Luminosa | 5 |
| 2.1 Implementação da descarga elétrica | 6 |
| 2.1.1 Montagem I | 7 |
| 2.1.2 Montagem II | 9 |
| 2.2 Caracterização macroscópica da descarga elétrica luminosa | 10 |
| 2.2.1 Curva $V = f(pd_{KA}, I)$ | 10 |
| 2.2.2 A descarga luminosa de eletrodos paralelos | 15 |
| 2.2.3 A descarga luminosa de catodo oco | 16 |
| 3. O Efeito Optogalvânico | 21 |
| 3.1 Mecanismos físicos para a formação do EOG | 22 |
| 3.2 Técnicas espectroscópicas usando o EOG | 26 |
| 3.2.1 Espectroscopia linear | 26 |
| 3.2.2 Técnicas espectroscópicas de alta resolução | 27 |
| 3.3 Vantagens e limitações da espectroscopia optogalvânica | 30 |
| 4. O Sinal Optogalvânico na Descarga de Eletrodos Paralelos | 33 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.1 | Arranjo experimental para observação das oscilações optogalvânicas amortecidas | 33 |
| 4.2 | Resultados obtidos | 34 |
| 4.3 | Modelo | 41 |
| 5. | O Sinal Optogalvânico Intermodulado na Descarga de Catodo Oco | 50 |
| 5.1 | Arranjo experimental para observação dos sinais optogalvânicos intermodulados resolvidos no tempo | 50 |
| 5.1.1 | Medida da largura temporal e espectral dos pulsos ultracurtos | 53 |
| 5.2 | Resultados obtidos | 58 |
| 5.3 | O átomo de três níveis | 71 |
| 5.3.1 | Três níveis discretos | 72 |
| 5.3.2 | Dois níveis discretos mais um no contínuo | 83 |
| 5.4 | Simulação | 86 |
| 5.4.1 | Desenvolvimento computacional | 91 |
| 5.4.2 | Resultados | 94 |
| 5.4.3 | Discrepâncias entre experimento e modelo | 101 |
| 5.4.4 | Considerações finais | 104 |
| 6. | Conclusões | 106 |
| 7. | Apêndices | 112 |
| 7.1 | A amplitude na simulação do SOG na descarga de eletrodos paralelos | 112 |
| 7.2 | O programa para determinar o SOGIM simulado na descarga de catodo oco | 114 |
| 7.3 | A amplificação na região subnormal | 120 |
| | REFERÊNCIAS | 121 |

RESUMO

Neste trabalho apresentamos e discutimos os resultados obtidos investigando a dinâmica da geração do sinal optogalvânico (SOG) em dois tipos de descargas elétricas luminosas em argônio. Ambas as descargas operavam no regime subnormal que corresponde a região da curva tensão versus corrente ($V \times I$) onde a resistência dinâmica delas é negativa. As condições típicas de operação das duas descargas incluem: um potencial de 250 a 500 V através do tubo, uma corrente na descarga de 0,1 a 1 mA e uma pressão do gás de 400 a 600 Pa. Na descarga de eletrodos paralelos foram feitas as medidas do SOG excitando transições de um fóton no intervalo de 415 a 434 nm com um laser pulsado de 10 Hz e duração dos pulsos de nanossegundos. Verificamos que quando o regime de operação da descarga varia de normal para subnormal, o SOG muda da forma de um pulso para a de uma oscilação harmônica amortecida. Os resultados experimentais foram interpretados através de um modelo que representa a descarga de eletrodos paralelos como um transdutor optoeletrônico de segunda ordem. Um resultado importante desta análise é que, quando a descarga muda do regime normal para subnormal, a evolução temporal do SOG (independente de sua origem) é explicada modelando a descarga em termos de um circuito elétrico equivalente. A origem do SOG foi estudada na descarga de catodo oco através da interação com pulsos ultracurtos. As medidas do sinal optogalvânico intermodulado (SOGIM) na descarga de catodo oco envolveram a excitação de transições de um e dois fótons no intervalo de 760 a 776 nm usando um trem de par de pulsos de um laser de Ti-Safira de 76 MHz de taxa de repetição e duração dos pulsos de femtossegundos. Os SOGIM foram registrados mudando o atraso τ entre os pulsos do par, para diferentes valores da duração temporal dos pulsos. A análise dos SOGIM foi feita para duas regiões de atrasos. Na região de atrasos grandes que corresponde a $|\tau| > 500$ fs, discutiu-se a dependência da magnitude do SOGIM com o comprimento de onda central e com a largura temporal do pulso laser. Para região em torno do retardo zero, isto é $|\tau| < 500$ fs, analisou-se o seu perfil temporal. Constatamos que a magnitude do SOGIM para atrasos grandes, o qual chamamos de nível de fundo, dependia da ressonância entre a excitação laser e as transições de um fóton em 763,51, 772,37 e 772,43 nm e também do valor da largura

espectral do pulso; mais especificamente, da convolução entre o espectro do laser e uma dessas transições de um fóton. Na análise do perfil temporal do SOGIM em torno de $\tau = 0$ verificamos que as medidas podiam ser classificadas espectralmente em dois grupos: o grupo dos sinais que não envolve a fotoionização e o grupo dos que envolve este processo. Para melhor entendermos as características dos SOGIM, recorreremos a uma simulação numérica baseada no modelo de um átomo de 3 níveis interagindo com um trem de par de pulsos ultracurtos. O modelo teórico desenvolvido apresentou um bom acordo qualitativo com parte dos dados experimentais e se mostrou uma ferramenta útil para a análise e interpretação das medidas.

ABSTRACT

In this work we present and discuss the results obtained investigating the dynamics of the generation of the optogalvanic signal (OGS) in two types of electrical glow discharges in argon. Both discharges were operated at the subnormal regime which corresponds to the region of the voltage versus current ($V \times I$) curve where their dynamic resistance is negative. The typical conditions of operation for the two discharges include: a potential between 250 to 500 V across the tube, a current through the discharge of 0,1 to 1 mA, and a gas pressure of 400 to 600 Pa. In the discharge of parallel electrodes the OGS measures were performed exciting one photon transitions in the range of 415 to 434 nm with a 10 Hz pulsed laser with a pulse duration of nanoseconds. We noted that when the operation regime of the discharge varies from the normal to the subnormal one, the OGS will change its shape from a pulse to a damped harmonic oscillation. The experimental results were interpreted through a model that represents the discharge of parallel electrodes as a second order optoelectronic transducer. One important result of this analysis is that when the discharge changes from the normal regime to the subnormal one, the temporal evolution of the OGS (regardless of its origin) is explained modeling the discharge in terms of an electrical equivalent circuit. The origin of the OGS was studied in the hollow cathode discharge through the interaction with ultrashort pulses. The measures of the intermodulated optogalvanic signal (IMOGS) in the hollow cathode discharge involved the excitation of one and two photon transitions in the range of 760 to 776 nm using a train of pair of pulses from a Ti-Sapphire laser of 76 MHz repetition rate and pulses with duration of femtoseconds. The IMOGS were recorded changing the delay τ between the two pulses of the pair, for different values of the pulses time length. The analysis of the IMOGS was made for two regions of delays. In the region of major delays corresponding to $|\tau| > 500$ fs, the dependence of the magnitude of IMOGS with the central wavelength and with the time width of the laser pulse was discussed. For the region around zero delay, that is $|\tau| < 500$ fs, his time profile was examined. We noted that the magnitude of IMOGS for major delays, which we named background level, depends on the resonance between the laser excitation and the one photon transitions at 763.51, 772.37 and 772.43 nm and

also on the value of the spectral width of the pulse; more specifically, it depends on the convolution between the spectrum of the laser and one of those one photon transitions. In the analysis of the IMOGS temporal profile around the zero delay we verified that the measures could be spectrally classified into two groups: the group of signals that does not involve the photoionization and the group involving this process. To better understand the characteristics of IMOGS, we use a numerical simulation based on a 3 level model for the atom interacting with a train of ultrashort pair of pulses. The theoretical model developed presents a good qualitative agreement with the experimental data and was a useful tool for analysis and interpretation of the measures.

1. INTRODUÇÃO

O efeito optogalvânico foi descoberto por Penning em 1928 (1). Ele consiste na mudança da impedância de uma descarga elétrica gasosa induzida por uma radiação eletromagnética que está em ressonância com uma das transições dos átomos ou moléculas do gás onde ocorre a descarga. Devido a sua alta sensibilidade a técnica optogalvânica com laser tem sido convenientemente usada no diagnóstico de plasmas (2), na espectroscopia atômica e molecular (3), na ionização Penning (4) e na calibração e estabilização de lasers sintonizáveis (5).

Em geral, o efeito é observado monitorando a corrente I ou a tensão V da descarga. As características do sinal elétrico observado, chamado de sinal optogalvânico (SOG), dependem de vários parâmetros da descarga tipo: geometria, região iluminada, ponto de operação na curva $V \times I$, natureza e pressão do gás, características dos níveis de energia da transição excitada, etc. Isto é uma consequência da complexidade da descarga elétrica a qual é originada por muitos processos físicos ocorrendo entre diferentes elementos da descarga (isto é, íons, átomos excitados ou moléculas, elétrons livres, paredes, etc). Esta situação dificulta o desenvolvimento de um modelo teórico genérico para descrever o efeito optogalvânico. Na década de oitenta muitos modelos surgiram, mas eles se restringiram a uma geometria particular, a um tipo de composição gasosa e, em alguns casos, a uma transição particular. Muitos dos estudos foram feitos na descarga de catodo oco e na descarga luminosa normal de eletrodos planos e paralelos.

Nesse trabalho investigamos o SOG na zona luminosa negativa de uma descarga elétrica de eletrodos paralelos e de uma descarga elétrica de catodo oco ambas em argônio. As condições típicas de operação das duas descargas incluem potenciais que variam de 250 - 500 V através do tubo, uma corrente na descarga de 0,1 a 1 mA e uma pressão do gás de 400 - 600 Pa (3 - 4,5 Torr). Na descarga de eletrodos paralelos o SOG é excitado por um laser pulsado com pulsos de nanosegundos de duração. Por sua vez, na descarga de catodo oco, o SOG é gerado por um trem de pares de pulsos de um laser de femtossegundos. As duas descargas elétricas têm em comum uma resistência dinâmica negativa, $R_d \equiv \frac{dV}{dI}$. O regime subnormal é caracterizado por uma inclinação

negativa na curva característica $V \times I$ da descarga (6) e nesse regime de operação podemos obter uma amplificação do sinal.

É importante frisar que a evolução temporal do SOG não é devido unicamente aos mecanismos físicos que ocorrem no interior da descarga, mas também o circuito elétrico externo ao qual a descarga está conectada influi no perfil temporal do sinal. Esse aspecto não tem sido levado em conta em muitas investigações envolvendo a detecção de um SOG. Analisava-se a evolução temporal do SOG e atribuía-se à sua conformação uma interpretação em termos de processos microscópicos atômicos, sem considerar que o seu formato também era resultante de um processo macroscópico, associado à resposta do circuito elétrico de detecção do SOG ao estímulo induzido pelo laser na descarga.

No presente trabalho procuramos evidenciar esse aspecto e, para tanto, usamos a descarga de eletrodos paralelos para mostrar que o SOG em argônio muda da forma de um pulso para a forma de uma oscilação harmônica amortecida quando o regime de operação da descarga varia de anormal para subnormal. Isto é, quando o ponto de operação na curva $V \times I$ da descarga muda sua inclinação de um valor positivo para negativo. Os resultados experimentais foram interpretados através de um modelo que representa a descarga como um transdutor optoeletrônico de segunda ordem (ou seja, um dispositivo que converte um pulso óptico num pulso elétrico cuja resposta à excitação luminosa é descrita pela solução de uma equação diferencial de segunda ordem). Um resultado importante desta análise é que, quando a descarga muda do regime anormal para subnormal, a evolução temporal do SOG (independente de sua origem) pode ser explicada modelando a descarga em termos de um circuito elétrico equivalente.

Um estudo voltado à investigação dos processos microscópicos que geram o efeito optogalvânico foi realizado excitando o SOG na descarga de catodo oco (DCO) através da interação com pulsos ultracurtos. Nesse tipo de descarga a região luminosa negativa fica concentrada no eixo cilíndrico do catodo oco, o que permite um melhor volume de interação do laser com o plasma, resultando numa amplificação adicional no SOG medido. O sinal optogalvânico intermodulado (SOGIM) induzido na DCO por um trem de pares de pulsos ultracurtos é detectado em função do atraso τ entre os pulsos do par para diferentes valores da duração temporal dos pulsos. É evidente que o circuito de detecção e o regime de operação da descarga afetam a medida. Justamente operamos na região subnormal para tirarmos vantagem da inerente amplificação do sinal nesta região. No entanto, em relação à evolução temporal do SOG, nessa configuração não há condições favoráveis para a ocorrência das oscilações amortecidas. Isso porque, os

tempos característicos importantes para determinar os efeitos da ação do laser são o tempo entre pulsos do par (da ordem de fs) e o tempo entre pares de pulsos consecutivos (da ordem de ns). Esses tempos são ínfimos quando comparados com o período das oscilações (da ordem de μs) determinado pelos parâmetros típicos do circuito equivalente da descarga. É oportuno ressaltar que, como esses tempos característicos são menores do que os tempos de relaxação dos átomos excitados pela radiação, devemos esperar resultados que possam ser dependentes do comportamento atômico do meio (ou seja, de aspectos microscópicos da descarga) no contexto da investigação feita em função do atraso entre pulsos e da duração dos pulsos.

As medidas dos SOGIM realizadas na descarga de catodo oco são discutidas para duas regiões de atrasos: a região de atrasos grandes que corresponde a $|\tau| > 500$ fs e a região de atrasos pequenos, $|\tau| < 500$ fs. Na região de atrasos grandes discute-se a dependência da magnitude do SOGIM com o comprimento de onda central e com a largura temporal do pulso do laser. Para a região em torno do retardo zero, isto é $|\tau| < 500$ fs, analisa-se o seu perfil temporal. Constatamos que a magnitude do SOGIM para atrasos grandes, o qual chamamos de nível de fundo, dependia da ressonância entre a excitação laser e as transições de um fóton em 763,51, 772,37 e 772,43 nm que partem de níveis metaestáveis e também do valor da largura espectral do pulso. Mais especificamente, da convolução entre o espectro do laser e uma dessas transições de um fóton. Por sua vez, na análise do perfil temporal do SOGIM em torno de $\tau = 0$ verificamos que as medidas podiam ser classificadas espectralmente em dois grupos: o grupo das medidas onde há fotoionização e o grupo das medidas onde a fotoionização não está presente. Nesse ponto foi necessário recorrer a uma simulação numérica baseada no modelo de um átomo de 3 níveis interagindo com um trem de par de pulsos ultracurtos para ajudarmos a entender as características do sinal. A partir da simulação podemos obter informações sobre o processo de interação do trem de par de pulsos ultracurtos com a população dos níveis excitados pelo laser como, por exemplo, a associação do perfil temporal em forma de “W” de alguns SOGIM em torno da região da região de atraso zero ao processo de fotoionização.

Esse trabalho está estruturado da seguinte forma: no segundo capítulo apresentamos, de forma geral, os aspectos fundamentais que caracterizam as descargas elétricas luminosas, os circuitos elétricos para suas implementações e como obtemos as medidas de V e I ; no capítulo três discutimos de maneira breve os mecanismos físicos para a formação do efeito optogalvânico e suas aplicações espectroscópicas; as medidas e interpretações do SOG na descarga de eletrodos paralelos são abordadas no quarto capítulo, enquanto que o capítulo cinco trata das medidas e análises do SOGIM na descarga de

catodo oco. Por fim, nas conclusões fazemos um fechamento do trabalho, ressaltando os principais resultados e apresentando as perspectivas para a sua continuidade.

2. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA DESCARGA ELÉTRICA LUMINOSA

Normalmente as moléculas e átomos que constituem um gás são eletricamente neutros e, portanto, não apresentam cargas líquidas. Ainda assim os gases apresentam uma pequena condutividade elétrica devido à presença de cargas livres (elétrons primários), provenientes da ionização causada por: radioatividade natural, radiação cósmica, luz ultravioleta e outros mecanismos. Esta condutividade residual depende da natureza do gás e pode ser tão pequena que o gás pode ser considerado um isolante quase perfeito. Ao se aplicar um campo elétrico suficientemente intenso, estas cargas residuais ganham energia do campo e, se a energia ganha é suficiente para ionizar o gás, então gera-se uma avalanche de cargas. A quantidade de portadores de carga é tal que o gás vira um condutor quase perfeito. Nestas condições a corrente no gás está limitada pelo circuito externo que sustenta o campo elétrico. O gás no seu estado condutor é chamado de plasma¹ e apresenta uma fenomenologia muito rica, como veremos a seguir.

O dispositivo que mantém o gás confinado e que permite aplicar o campo elétrico ao gás denominamos de célula de descarga. Quando nesse dispositivo flui uma corrente, dizemos que se estabeleceu uma descarga elétrica. Quando na descarga elétrica os processos de criação e neutralização de cargas operam conjuntamente de tal forma que haja um equilíbrio de cargas livres, então diz-se que se desenvolveu uma descarga elétrica autosustentada. Caso contrário, tem-se uma descarga que não se mantém estável.

Neste capítulo analisa-se dois exemplos de descarga elétrica luminosa autosustentada: a descarga elétrica subnormal de eletrodos paralelos e a descarga elétrica subnormal de catodo oco. O fato da descarga elétrica subnormal ser autosustentada não implica que a corrente que ela conduz seja estacionária. É bastante comum

¹ Nesta situação, a fração de íons em relação ao total de átomos e/ou moléculas do gás é da ordem de 10^{-6} (7), o que caracteriza o gás como sendo um plasma de baixa temperatura.

ela apresentar oscilações na sua corrente. Nos nossos experimentos ajustávamos as condições das descargas para que elas operassem muito próximo do regime oscilatório, pois nesta situação, ganhávamos uma amplificação nos sinais medidos. Detalharemos, neste capítulo, os dois tipos de descarga utilizados e apresentaremos as montagens experimentais para suas implementações. Após, por intermédio da curva $V \times I$, caracteriza-se estas descargas elétricas. Salientamos que as curvas $V \times I$ foram obtidas para as condições de operação das nossas montagens. Por fim, diferenças entre as duas descargas são apresentadas em termos da distribuição de intensidade luminosa e do campo elétrico no espaço entre os eletrodos.

2.1 Implementação da descarga elétrica

Para implementar uma descarga elétrica, usualmente, monta-se um circuito elétrico contendo uma fonte de tensão, um resistor de carga e uma célula de descarga; todos estes componentes são montados em série. A célula de descarga basicamente consiste de dois eletrodos, geralmente metálicos, separados por uma certa distância. Todo o conjunto é encapsulado, normalmente por um tubo de vidro, de tal forma que seja possível manter no interior da célula um gás à baixa pressão. As células de descarga são abertas ou seladas conforme se queira, respectivamente, mudar ou não a pressão do gás.

O resistor de carga tem a função de limitar a corrente I que flui no circuito enquanto a descarga se mantém ativa. Para alterar as condições de operação da descarga elétrica, deve-se mudar a tensão aplicada V entre os eletrodos. Isto pode ser feito de duas formas: variando a tensão da fonte V_F ou variando o valor da resistência de carga R_C . Neste trabalho manteve-se o valor desta resistência fixo e variava-se a tensão fornecida pela fonte ao circuito.

Na figura 2.1 apresenta-se o circuito elétrico básico, incluindo a célula de descarga CD , normalmente empregado no estudo de uma descarga elétrica luminosa. O retângulo sombreado representa o encapsulamento da célula; K indica o catodo e A , o anodo da descarga². V_F é uma fonte de tensão contínua (CC), negativa e estabilizada. R_C é o resistor de carga. Através da queda de tensão V_I em R_I determina-se a corrente I ($= V_I/R_I$). V_I e V podem ser medidos com um osciloscópio. Na realidade, V não é estritamente a tensão existente entre os eletrodos V_{KA} , mas $V = V_{KA} + V_I$. Desde que $R_I \ll R_C$, nós podemos considerar $V = V_{KA}$. Com as medidas de V e V_I levanta-se a

² Note que no circuito o anodo é aterrado e, portanto, a tensão da fonte deve ser negativa.

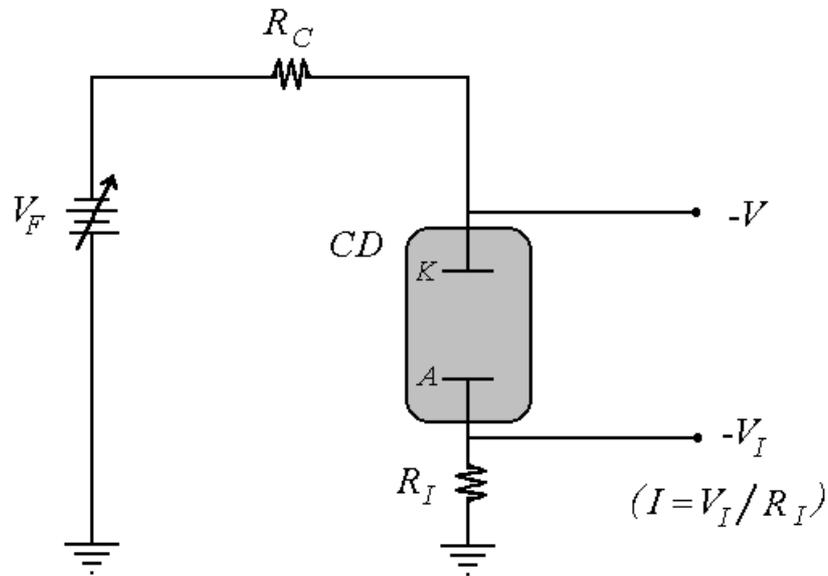


Fig. 2.1: Esquema básico da montagem de uma descarga elétrica luminosa. *CD*: célula de descarga; *K*: catodo; *A*: anodo.

característica $V \times I$ da descarga. Em seguida descrevemos as montagens experimentais empregadas neste trabalho. Essencialmente são pequenas variações do circuito da figura 2.1 usando células de descarga com geometrias diferentes.

2.1.1 Montagem I

A configuração experimental desta montagem está esquematizada na figura 2.2. A célula de descarga foi feita de um tubo de vidro “pirex” de 24 mm de diâmetro interno e 80 mm de comprimento. Uma janela de vidro “pirex” foi soldada a uma das extremidades do tubo de vidro. O outro lado foi unido com cola epoxi a uma flange metálica de vácuo. Fechando a célula, a flange de vácuo foi conectada a um soquete com conexões elétricas resistentes à vácuo, de modo que a célula pode ser aberta para limpeza. Os eletrodos consistem de dois fios paralelos de tungstênio de 1,2 mm de diâmetro, 45 mm de comprimento e 8 mm de afastamento entre si. Perto dos eletrodos, há na célula conexões de entrada e saída de gás. Junto à conexão de entrada do gás media-se a sua pressão p através de um sensor de pressão Pirani. O valor desta pressão era controlado através de uma válvula de agulha instalada na admissão do gás. Na conexão de saída do gás estava ligada uma bomba rotativa de vácuo que mantinha a circulação do gás pela célula. A pressão atingida era da ordem de 400 Pa. O gás empregado foi argônio comercial puro (99,999%). A célula é conectada a uma fonte de

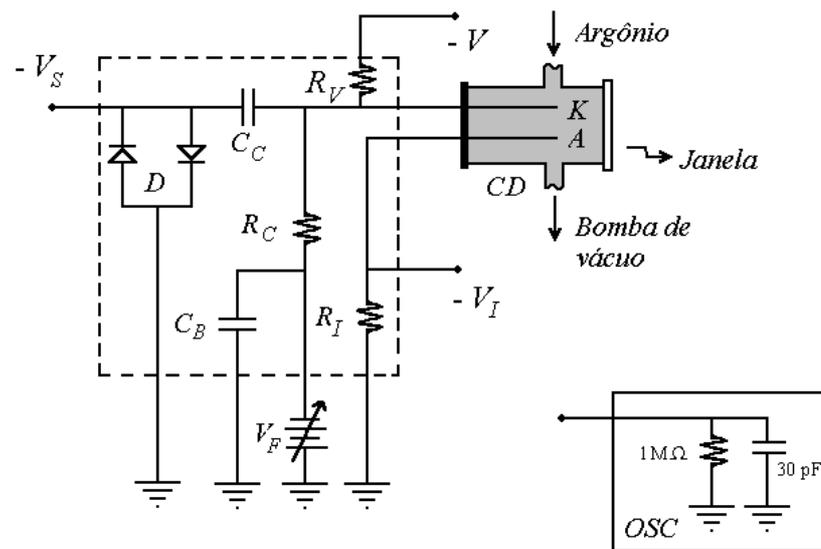


Fig. 2.2: Esquema da montagem I. $C_B = 0,1 \mu\text{F}$; $C_C = 9,4 \text{ nF}$; $R_C = 100 \text{ k}\Omega$; $R_I = 1 \text{ k}\Omega$; $R_V = 10 \text{ M}\Omega$; *OSC*: osciloscópio. As medidas de V_S , V e V_I são feitas conectando-se o osciloscópio (*OSC*) aos respectivos bornes. Assim, respectivamente, o circuito é complementado com a ligação indicada dentro do retângulo.

tensão ajustável V_F por meio do resistor de carga $R_C = 100 \text{ k}\Omega$. A corrente através da descarga podia ser monitorada pelo resistor $R_I = 1 \text{ k}\Omega$ conectado entre o anodo A e a terra. O seu valor variou entre 40 a 80 μA . O sinal estudado V_S consta das oscilações de tensão³ no catodo K . Antes de ser registrado num osciloscópio digital (*OSC*), o sinal é “filtrado” pelo capacitor $C_C = 9,4 \text{ nF}$, eliminando-se qualquer componente CC. Um par de diodos de silício D foi usado para proteger a entrada do osciloscópio contra pulsos de tensão que ocorrem no catodo quando a descarga é ligada ou desligada. O capacitor $C_B = 0,1 \mu\text{F}$ tem o papel de desacoplar o sinal V_S da fonte de tensão⁴. Como $V \approx 250$ a 500 V , utiliza-se R_V para medir uma tensão menor. Ao se conectar o resistor $R_V = 10 \text{ M}\Omega$ ao osciloscópio, que tem uma impedância de entrada de $1 \text{ M}\Omega$, forma-se um divisor de tensão tal que o osciloscópio mede $V/10$. O retângulo tracejado na figura representa o isolamento eletromagnético do circuito de detecção.

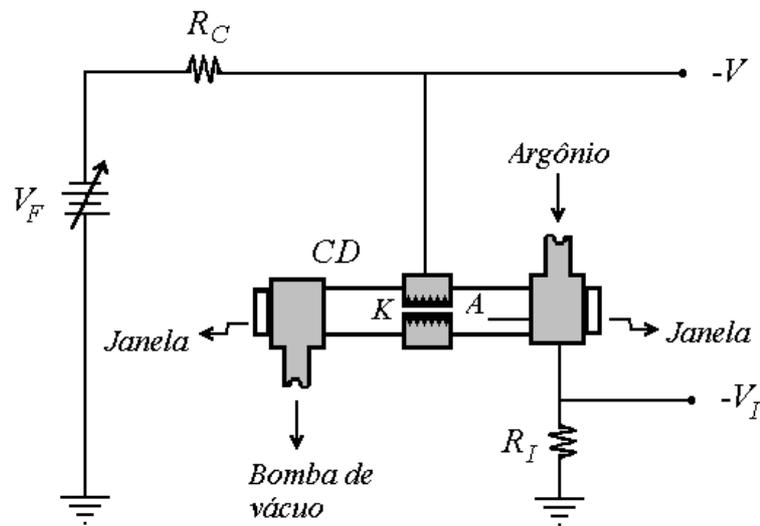


Fig. 2.3: Esquema da montagem II. $R_C = 200 \text{ k}\Omega$; $R_I = 60 \Omega$.

2.1.2 Montagem II

Nesta montagem (figura 2.3) utilizamos uma célula de descarga tipo catodo oco que tem um comprimento total de 170 mm. No corpo central da célula, feito de latão, está aparafusado o catodo K , que é de aço inoxidável e tem um diâmetro interno $d = 1,0 \text{ mm}$ e um comprimento $l = 6,0 \text{ mm}$. Há duas janelas nas extremidades da célula cujas estruturas de latão estão presas à base do eletrodo negativo por tubos de vidro “pirex” com 26 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento. Os tubos de vidro estão presos por pressão, através de anéis de borracha, nas peças de latão da célula. As janelas e o centro do furo do catodo oco estão alinhados, de modo que dois feixes laser⁵ entram por uma janela, são focalizados por uma lente convergente no interior do catodo e, finalmente, saem pela outra janela. O anodo A é um fio de tungstênio de 20 mm de comprimento e encontra-se preso ao corpo de uma das janelas, fora da trajetória dos feixes laser. A distância entre o catodo e o anodo é de cerca de 15 mm. A célula é do tipo não selada, o que possibilita que o gás flua através dela. Ela possui uma entrada de gás e uma saída para o sistema de vácuo, cada uma colocada numa extremidade da célula, permitindo que o gás circule pelo interior do catodo. A medida da pressão na célula de catodo oco e o controle do fluxo gasoso seguem o

³ Essas oscilações são induzidas pelo efeito optogalvânico ou por um pulso de tensão (veja-se o capítulo 4.)

⁴ Isto será detalhado no capítulo 4.

⁵ A utilização destes feixes laser é explicada no capítulo 5.

mesmo esquema da montagem I. A descarga é operada com uma tensão negativa V_F de 300 a 450 V que é controlada através de um resistor de carga $R_C = 200 \text{ k}\Omega$. O tubo foi preenchido com cerca de 600 Pa de argônio comercial puro (99,999%) e operava com uma corrente CC de aproximadamente 1 mA. Com esta corrente baixa, não foi necessário refrigerar o catodo. Mantendo esta descarga de catodo oco nas condições descritas acima, ela operava em condições tais que apresentava o “efeito catodo oco”⁶. Neste tipo de descarga elétrica, o sinal analisado consta das variações de tensão⁷ V_I que são medidas através do resistor $R_I = 60 \text{ }\Omega$, e que são, portanto, proporcionais às variações da corrente que flui através da descarga.

2.2 Caracterização macroscópica da descarga elétrica luminosa

2.2.1 Curva $V = f(pd_{KA}, I)$

Macroscopicamente uma descarga elétrica é caracterizada pelo valor da pressão p do gás, pela tensão V aplicada entre os seus eletrodos, pela corrente I que flui através dela e pela separação d_{KA} intereletródica. A relação entre a densidade de corrente j , a pressão p , a tensão de manutenção V e a separação entre os eletrodos d_{KA} é mostrada na figura 2.4 para uma descarga autosustentada estável entre dois eletrodos planos e paralelos de raio R muito maior que d_{KA} (6). Nesta figura estão indicados os diferentes tipos de descarga luminosa dependendo do seu regime de operação.

Não há uma concordância completa sobre a nomenclatura das diferentes formas de operação de uma descarga. Uma descarga Townsend (região 1) será considerada aquela onde há uma falta apreciável de cargas espaciais e é caracterizada por uma tensão de manutenção que é independente da corrente. A tensão da descarga V é portanto igual a tensão de ruptura V_r ⁸ e a curva $V \times pd_{KA}$ na região 1 da figura 2.4 representa a curva de Paschen com um mínimo em $(pd_{KA})_{min}$. O platô 3 com a tensão de manutenção mais baixa é a região da descarga normal. O platô gradualmente se estreita com a redução de pd_{KA} e, em $pd_{KA} < (pd_{KA})_{min}$, se transforma inicialmente em uma depressão separando as regiões subnormal 2 e anormal 4, e que, depois, vai lentamente desaparecendo. A região subnormal 2 que ocupa a região de transição

⁶ O “efeito catodo oco” será detalhado na seção 2.2.3.

⁷ Estas variações de tensão, que são induzidas pelo efeito optogalvânico, serão apresentadas no capítulo 5.

⁸ V_r é a tensão mínima de V_F para estabelecer uma descarga.

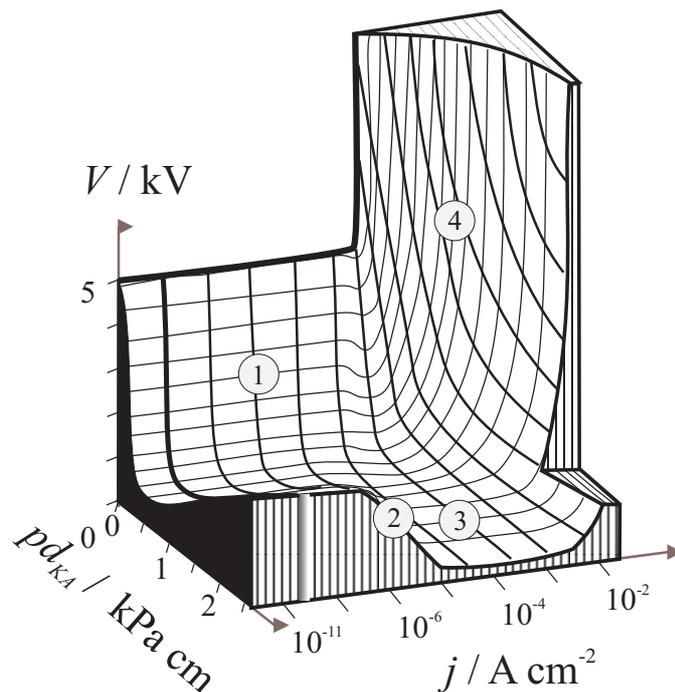


Fig. 2.4: Diagrama representando os diferentes tipos de descarga luminosa entre eletrodos planos e paralelos. 1 - descarga Townsend, 2 - descarga subnormal, 3 - descarga normal e 4 - descarga anormal. Este diagrama foi construído a partir de resultados experimentais obtidos para H_2 , N_2 , Ne e Ar, de modo que nos eixos estão representados valores típicos (6).

entre as descargas Townsend e normal é caracterizada pela porção descendente na sua característica $V \times I$.

Como já foi dito acima, o regime subnormal é caracterizado por uma inclinação $R_d (= \frac{dV}{dI})$ negativa na curva $V \times I$. Esta inclinação R_d se chama resistência dinâmica. É bem conhecido que devido a esta inclinação negativa a corrente (ou a tensão) da descarga pode apresentar oscilações e instabilidades com uma aparência ruidosa (6, 8–14). As descargas utilizadas nas montagens I e II operavam no regime subnormal numa condição muito próxima de onde estas oscilações ocorreram. Um estímulo externo (pulso laser ou elétrico) disparava estas oscilações. Longe de serem um problema para nós, as oscilações foram nossas aliadas, pois elas maximizavam a resposta das descargas à excitação luminosa. Conforme veremos no capítulo 4, a descarga elétrica operando no regime $R_d = \frac{dV}{dI} < 0$, é um transdutor optoeletrônico com grande sensibilidade ⁹.

A figura 2.5 mostra a característica $V \times I$ da descarga da montagem I operando com uma pressão de argônio de aproximadamente 400 Pa. A corrente variou de 40 a

⁹ Esta propriedade da descarga subnormal já havia sido evidenciada por Kopeika e Rosenbaum em 1976 (15).

140 μA . Os pontos experimentais foram obtidos medindo V e I^{10} da descarga para diferentes valores da fonte de tensão. A curva contínua é um ajuste aos pontos experimentais usando um polinômio de terceira ordem. A inclinação negativa da curva pode ser claramente identificada para valores de corrente menores que 60 μA . A resistência dinâmica R_d , calculada da curva $V \times I$ desta figura, é indicada na figura 2.6.

A característica $V \times I$ da descarga de catodo oco utilizada na montagem II operando com uma pressão de argônio de aproximadamente 600 Pa está indicada na figura 2.7. A variação na corrente se deu entre 0,5 a 3,5 mA. Os pontos experimentais foram obtidos medindo V e I da descarga para diferentes valores da fonte de tensão. Desta curva $V \times I$, calculou-se a resistência dinâmica R_d da célula de catodo oco conforme ilustra a figura 2.8.

Tendo o conhecimento da característica $V \times I$ das descargas elétricas empregadas, pode-se determinar o ponto de operação (I, V) delas, que corresponde à tensão V_F utilizada nos circuitos. Aplicando a conservação da energia à malha principal do circuito da figura 2.2 ou para a malha da figura 2.3, obtém-se

$$V = -(R_C + R_I)I + V_F \quad (2.1)$$

que é a chamada reta de carga do circuito. A interseção desta reta com a característica $V \times I$ da descarga elétrica,

$$V = f(I), \quad (2.2)$$

determina o ponto de operação (I, V) . No nosso caso o ponto de operação é deslocado alterando-se V_F , o que implica que se muda a posição da reta de carga, mas não a sua declividade. Assim, desde que $V_F > V_r$, há a ignição da descarga ($I > 0$) e, logo após a ruptura, a corrente rapidamente cresce até atingir o ponto de operação da descarga. Portanto, uma vez que mantemos R_C fixo, o valor de V_F determina em que região da figura 2.4 o ponto de operação se situa.

Analisando as curvas $V \times I$ (figuras 2.5 e 2.7) das duas descargas empregadas percebemos que qualitativamente elas são parecidas. Diferenças entre elas aparecem quando investigamos a distribuição de intensidade luminosa e o campo elétrico no espaço entre os eletrodos. Este estudo está apresentado nas seções que se seguem.

¹⁰ Como muitas vezes, dependendo das condições de operação, a corrente pode apresentar oscilações periódicas e/ou aperiódicas nós registramos a corrente média.

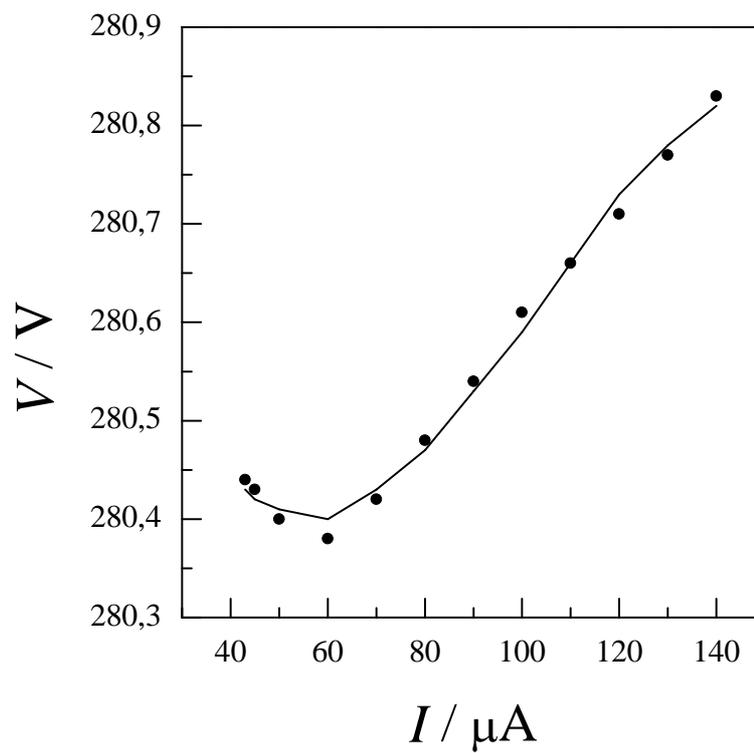


Fig. 2.5: Curva $V \times I$ da descarga utilizada na montagem I.

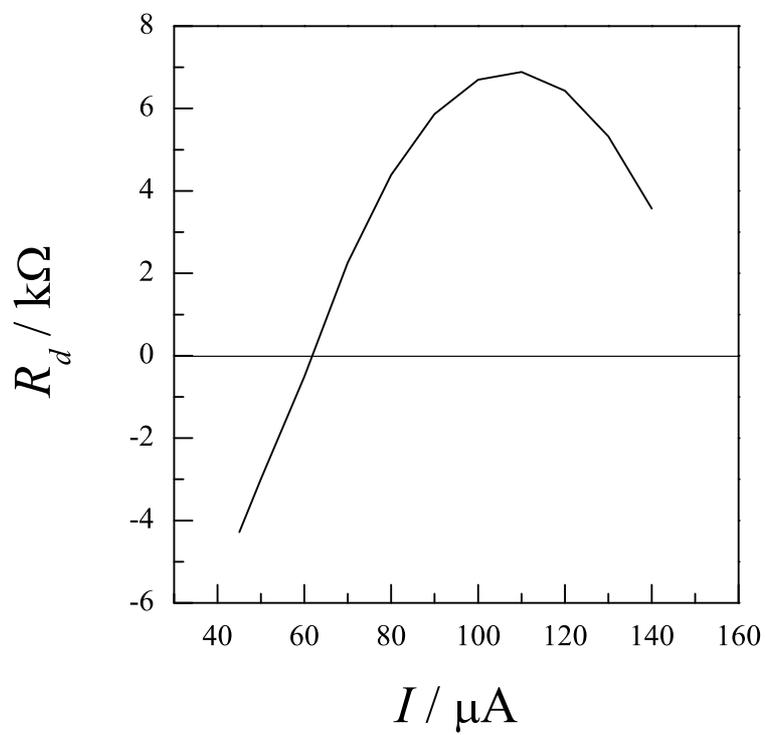


Fig. 2.6: Curva $R_d \times I$ da descarga da montagem I.

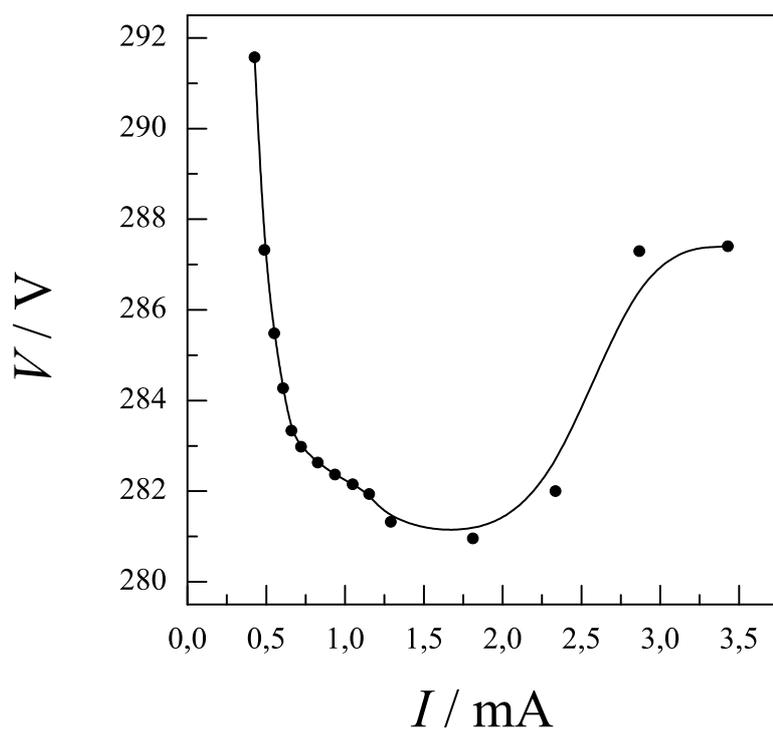


Fig. 2.7: Curva $V \times I$ da descarga de catodo oco utilizada na montagem II.

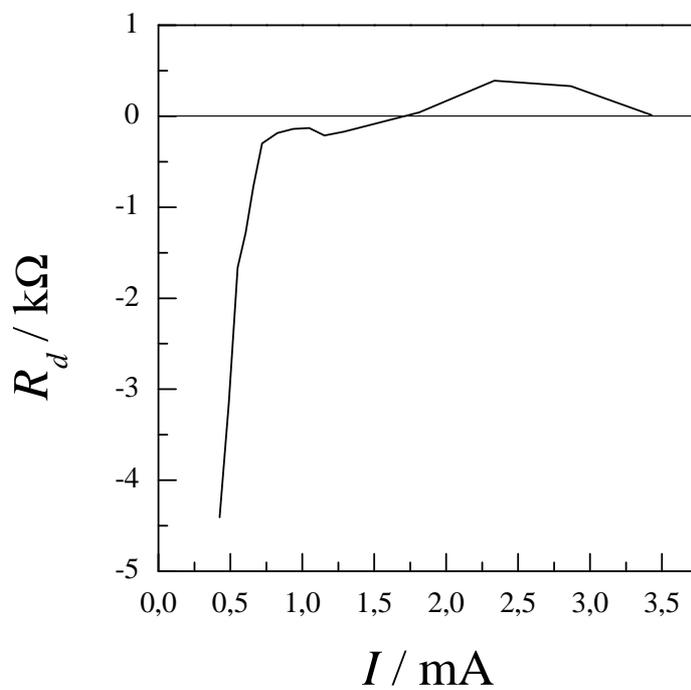


Fig. 2.8: Curva $R_d \times I$ da descarga da montagem II.

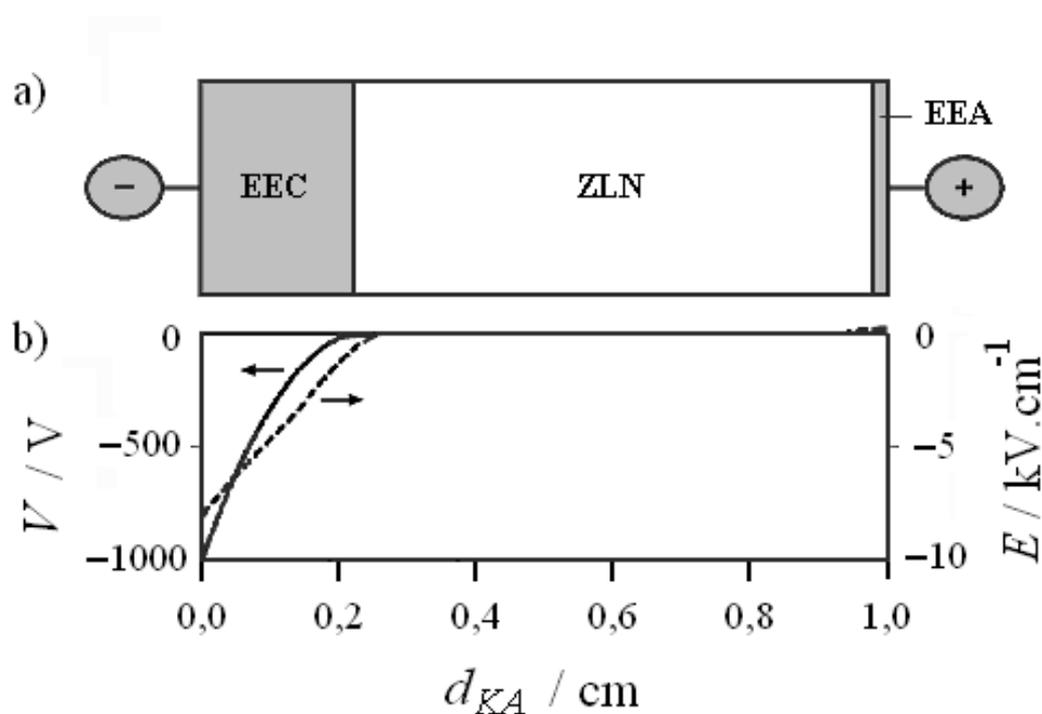


Fig. 2.9: a) Distribuição de regiões luminosa e escura numa descarga de eletrodos planos e paralelos, em função da distância a partir do catodo, para as seguintes condições: $V = -1000$ V, $I = 3$ mA e $p \approx 75$ Pa. EEC: espaço escuro do catodo; ZLN: zona luminosa negativa; EEA: espaço escuro do anodo. b) Distribuição do campo elétrico e do potencial calculadas para as mesmas condições da descarga (17).

2.2.2 A descarga luminosa de eletrodos paralelos

Uma descarga luminosa de eletrodos planos e paralelos possui um arranjo distinto de regiões luminosas e escuras entre o catodo e o anodo (8, 16). A posição das várias regiões e as suas ocorrências dependem do tipo e da pressão do gás, da corrente ou da tensão através da descarga e da separação entre os eletrodos. Muitas regiões são, entretanto, comuns a todas as descargas. Analisemos um exemplo de descarga de eletrodos paralelos e planos. Embora a descarga empregada por nós na montagem I possua como eletrodos dois fios paralelos de tungstênio, o exemplo (17) que será investigado apresenta a mesma distribuição de zonas espaciais que a utilizada neste trabalho. Considere como exemplo típico uma descarga luminosa de eletrodos planos e paralelos em um longo tubo cilíndrico de poucos centímetros de diâmetro, preenchido com gás argônio a uma pressão de ≈ 75 Pa. Entre os eletrodos, separados por uma distância de 1 cm, uma tensão de cerca de 1 kV é aplicada, conduzindo uma corrente em torno

de 3 mA. Nestas condições, a descarga estará espacialmente dividida em três regiões (veja figura 2.9a): o espaço escuro do catodo (EEC) próximo ao catodo, que é caracterizado por um campo elétrico intenso (praticamente todo o potencial aplicado entre os dois eletrodos decresce, em módulo, nesta região); a zona luminosa negativa (ZLN) ou região do plasma que é praticamente livre de campo elétrico; e o pequeno espaço escuro do anodo (EEA) adjacente ao anodo. A figura 2.9b apresenta a distribuição do campo elétrico e do potencial calculadas para estas condições (17). O potencial (eixo da esquerda) é -1000 V no catodo e aumenta para zero a $\approx 0,23$ cm do catodo. A posição onde o potencial cruza a linha do zero é definida como a interface entre o EEC e a ZLN. O potencial é ligeiramente positivo na ZLN (isto é, alguns poucos volts, chamado de potencial do plasma) e decresce a zero no anodo. Logo, a ZLN é a parte mais positiva da descarga. O campo elétrico (eixo da direita) é extremamamente negativo no catodo (-8 kV/cm) e aumenta quase linearmente no EEC. Ele não cruza a linha do zero na interface EEC-ZLN mas entra na ZLN com um pequeno valor negativo. Ele só atingirá o valor zero à $0,7$ cm do catodo e então assume um pequeno valor positivo. Próximo ao anodo, no EEA, o campo cresce para cerca de 200 V/cm.

2.2.3 A descarga luminosa de catodo oco

Uma descarga de catodo oco é um tipo especial de descarga luminosa que tem como características principais uma alta intensidade de radiação e uma densidade de corrente maior que a obtida com o catodo plano simples nas mesmas condições.

Uma descarga de catodo oco (DCO) contém apenas duas regiões: o EEC e a ZLN. O catodo pode ter o formato de duas placas paralelas separadas por uma distância d ou de um cilindro oco de diâmetro interno d . Existem, no entanto, algumas diferenças quanto à distribuição da densidade de carga e de campo elétrico na região de queda do catodo entre as duas configurações (18). A distância entre o catodo e o anodo é mantida curta o suficiente para que a ZLN fique confinada dentro da cavidade do catodo.

Operacionalmente, uma DCO se difere basicamente de uma descarga com catodo plano simples, pela baixa tensão de operação para a mesma densidade de corrente e pressão (19).

A característica mais peculiar de uma DCO é o chamado “efeito catodo oco” (20), isto é, um grande aumento na densidade de corrente e na intensidade de luz, que é observado quando a distância entre as faces opostas do catodo e a pressão do

gás são ajustadas de tal forma que as zonas luminosas negativas provenientes de faces opostas do catodo se superpõem. Então, a ZLN fica confinada no eixo cilíndrico. Estas propriedades são devidas principalmente ao uso eficiente dos elétrons rápidos e íons numa DCO (21, 22). De fato, muitos íons que usualmente se perdem nos limites da ZLN com o anodo e com as paredes envolventes, no caso de um catodo plano, podem alcançar a superfície do catodo oco e liberar mais elétrons. A perda de elétrons rápidos é também consideravelmente reduzida pois eles podem oscilar entre as paredes opostas do catodo (“efeito pendular”) (23), usando toda a sua energia para excitar e ionizar os átomos gasosos. Alguns destes elétrons podem penetrar no espaço escuro do catodo oposto ao da sua origem e lá causar colisões ionizantes. Os novos elétrons então criados serão acelerados pelo intenso campo do EEC, gerando mais elétrons, contribuindo deste modo para um aumento na taxa de ionização no EEC, assim como na ZLN. Este efeito pendular dos elétrons é consequência da distribuição radial do campo elétrico no interior do catodo oco. Como é mostrado na figura 2.10, ele tem a forma de bacia e é responsável pela forte aceleração dos elétrons emitidos da superfície do catodo e pelo seu movimento oscilatório. Nas condições de operação da descarga de catodo

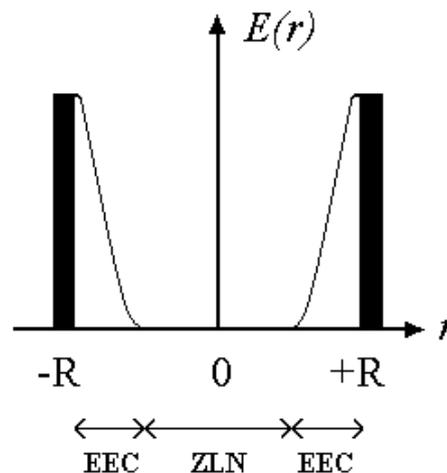


Fig. 2.10: Distribuição radial do campo elétrico em uma descarga de catodo oco cilíndrico. As barras verticais representam as paredes do catodo.

oco utilizada na montagem II, ela apresentava o “efeito catodo oco”, concentrando a ZLN numa região de aproximadamente 0,1 mm de diâmetro ao longo do eixo da descarga. Na figura 2.11 é mostrada uma fotografia da luz emitida pela descarga ao longo da direção axial onde vemos a ZLN confinada no centro do catodo oco. Baguer e colaboradores (24) determinaram através de modelamentos teóricos e de medidas espectrométricas a densidade radial de átomos metaestáveis de Ar numa descarga de catodo oco. Os resultados teórico e experimental foram idênticos e mostraram que para correntes menores que 2 mA, para todos os valores de pressão estudados (maior valor

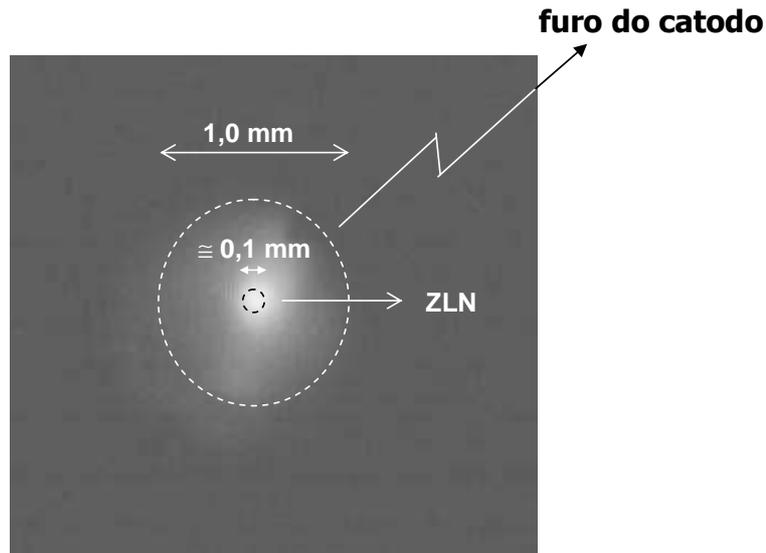


Fig. 2.11: Fotografia da luz emitida axialmente pela descarga de catodo oco da montagem II, quando opera apresentando o “efeito catodo oco”. A mancha clara de aproximadamente 0,1 mm de diâmetro, confinada na região central, é a ZLN.

de pressão estudado foi de 1 Torr ou 133,32 Pa), a densidade de átomos metaestáveis de Ar atinge um máximo no eixo do catodo oco¹¹.

Em uma descarga cujo catodo é formado por duas placas paralelas, podemos observar que, ao afastarmos suficientemente as placas ou aumentarmos correspondentemente a pressão, a descarga passa a se comportar como uma descarga de dois catodos planos simples. O “efeito catodo oco” depende, pois, do produto entre a separação d das placas (ou do diâmetro interno do catodo) e a pressão do gás (25).

Para que ocorra a superposição das ZLN no interior do catodo, e dessa forma ocorra o “efeito catodo oco”, o raio do catodo deve ser menor do que o alcance L do feixe de elétrons para uma dada tensão aplicada e pressão de operação, pois este alcance define a extensão da ZLN. As dimensões de um catodo oco podem ser calculadas considerando a expressão fornecida por Persson (26, 27) para o alcance de um feixe de elétrons:

$$L = \frac{1}{\beta p U_i} \int_0^U \frac{dU}{s(U)}, \quad (2.3)$$

sendo

¹¹ Este resultado será importante quando analisarmos, no capítulo 5, os sinais medidos na DCO.

- U = energia cinética dos elétrons [eV] no final da ZLN (que corresponde, nesse caso, à queda de tensão do catodo);
 U_i = potencial de ionização [eV];
 β = fator numérico, entre 1 e 10 (levando em conta que a ionização por colisão geralmente dissipa mais energia que a energia de ionização);
 $s(U)$ = eficiência de ionização (ou seja, número de pares elétron-íon gerados por unidade de comprimento, por elétron e por pressão) [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$];
 p = pressão do gás [Torr].

Essa distância corresponde ao alcance do feixe de elétrons que foi acelerado através do espaço escuro do catodo e define a extensão da ZLN. O raio $r = d/2$ do catodo deverá ser, portanto, menor do que L .

A eficiência de ionização $s(U)$ para o argônio pode ser obtida da curva mostrada na figura 2.12 (26). Desta curva podemos calcular a integral $\int_0^{284} \frac{dU}{s(U)}$ onde a tensão de operação para a DCO é $V = 284$ V. Esta integral é a área sinalizada na fig. 2.12 que, obtida do gráfico, vale cerca de 3361,67 eV.cm.Torr. Supondo, para o pior caso, que $\beta = 10$ e sabendo que $U_i = 15,759$ eV para o argônio (28), obtemos da equação (2.3), $L \approx 47$ mm para a pressão de operação da nossa descarga de catodo oco que é de $\approx 4,5$ Torr (600 Pa). Sendo $r = 0,5$ mm $<$ 47 mm, então a DCO opera nas condições

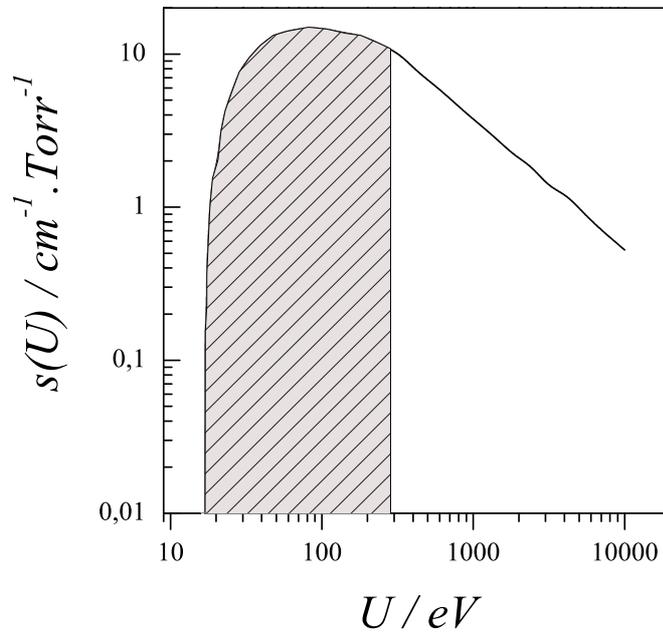


Fig. 2.12: Eficiência de ionização para o argônio em função da energia dos elétrons para a pressão de 1 Torr (26). O significado da área sinalizada na figura está explicado no texto.

de ocorrência do “efeito catodo oco”.

O alcance do feixe de elétrons nos dá um limite superior para a ocorrência do efeito catodo oco. O limite inferior é dado pela espessura do EEC. A pressão de operação deve ser tal que o EEC seja menor que o raio do catodo.

Quanto ao comprimento do catodo, existem regras gerais de funcionamento, obtidas empiricamente, para uma descarga do tipo catodo oco, das quais se destaca que a razão entre o comprimento l do catodo e o seu diâmetro d deve ser menor do que 7 (27), isto é:

$$\frac{l}{d} < 7. \quad (2.4)$$

Na implementação da descarga de catodo oco utilizada na montagem II temos

$$\frac{l}{d} = \frac{6 \text{ mm}}{1 \text{ mm}} = 6,$$

respeitando, portanto, a expressão (2.4).

3. O EFEITO OPTOGALVÂNICO

Quando uma descarga elétrica gasosa é iluminada por uma radiação ressonante com uma das transições atômicas ou moleculares das espécies presentes no meio em que se dá a descarga elétrica, ocorre uma mudança nas suas propriedades elétricas. Esta mudança é observada como um aumento ou decréscimo na condutividade da descarga e é conhecido como “efeito optogalvânico” (EOG).

O EOG foi primeiramente descrito por Penning (1) em 1928, o qual notou uma variação na impedância de uma descarga em neônio quando ela foi irradiada pela emissão de outra descarga em neônio. Observações similares foram feitas mais tarde em descargas de Hg e He por Kenty (1950) (29) e por Meissner e Miller (1953) (30) respectivamente. Em todos estes casos o efeito de bombeio da radiação sobre os níveis metaestáveis, que estão criticamente envolvidos no mecanismo de produção de pares elétron-íons dentro da descarga, tornaram possível a observação deste fenômeno usando fontes de luz incoerente. Extensas e práticas aplicações do EOG tiveram que esperar a introdução de lasers sintonizáveis. O EOG foi notado em lasers de descarga gasosa quando observou-se uma mudança na corrente da descarga toda vez que o laser disparava (31), efeito verificado em laser de He-Ne (32, 33), de Xe (34) e de CO₂ (35).

A aplicação atual do EOG como uma ferramenta espectroscópica útil começou com o trabalho de Green e colaboradores (36) em 1976. Eles iluminaram uma descarga usando um laser de corante sintonizável e mostraram que um espectro de alta sensibilidade das espécies presentes na descarga poderia ser obtido monitorando a impedância da descarga. A excitação eletrônica dos átomos na descarga permitiram a observação de transições partindo de estados metaestáveis e excitados, enquanto que o uso de descargas de catodo oco tornaram possível a realização de espectroscopia de elementos refratários em fase gasosa produzidos pelo desgaste do catodo.

A técnica optogalvânica pode ser considerada uma alternativa às técnicas de absorção e de fluorescência. Muitos trabalhos publicados desde 1976, alguns deles serão comentados ao longo do capítulo, têm sugerido uma grande variedade de aplicações para o EOG: espectroscopia, detecção de pequenas concentrações, análise de isótopos, calibração do(s) comprimentoo(s) de onda de uma fonte de radiação, estabilização da

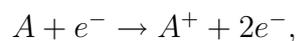
freqüência de lasers, investigação de processos elementares. Estes trabalhos também têm explorado extensões da técnica (espectroscopia molecular e iônica; o uso de lasers contínuos e sintonizáveis operando no infravermelho, visível e ultravioleta; o uso de lasers pulsados; e espectroscopia em descargas de rádio-freqüência e em chamas) e maneiras de se estudar a cinética da geração do sinal optogalvânico. A utilização da espectroscopia optogalvânica se ampliou mais ainda quando foi associada a técnicas de espectroscopia sub-Doppler para se estudar as espécies presentes na descarga com alta resolução.

Neste capítulo, baseados nos trabalhos de Barbieri et al. (37) e de Ochkin et al. (38) vamos revisar as técnicas optogalvânicas mais importantes, onde nos restringiremos a aplicação do EOG em descargas elétricas autosustentadas geradas entre dois eletrodos¹. Na seção 3.1 são descritos os mecanismos físicos importantes para a formação do EOG na descarga elétrica. Como já mencionamos na introdução, as implicações desses mecanismos sobre a impedância da descarga podem ser medidos por um sinal elétrico denominado de sinal optogalvânico (SOG). A análise dos sinais optogalvânicos medidos para as montagens I e II será feita nos capítulos 4 e 5 respectivamente. Assim, na seção 3.1, restringimo-nos a considerações sobre a natureza do EOG. Aplicações espectroscópicas são consideradas na seção 3.2, com ênfase em técnicas sub-Doppler de alta resolução. Finalmente, na seção 3.3, discutimos as vantagens e limitações da espectroscopia optogalvânica.

3.1 Mecanismos físicos para a formação do EOG

Os processos elementares que ocorrem numa descarga luminosa são numerosos e complexos. Os elétrons, acelerados pelo campo elétrico aplicado entre os eletrodos, colidem com os átomos da descarga, formando íons e átomos excitados. Os principais mecanismos responsáveis pela auto-sustentação de uma descarga elétrica podem ser resumidos como se segue (17, 37).

1) Ionização por impacto de um átomo A no estado fundamental com um elétron e^- :



onde A^+ simboliza um átomo ionizado.

¹ Não iremos abordar, portanto, a aplicação da técnica optogalvânica a descargas elétricas de rádio-freqüência e nem a chamas.

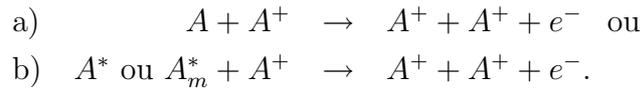
2) Ionização em dois ou mais passos:



sendo A^* um átomo excitado e A_m^* um átomo metaestável. Nas descargas em gases nobres o processo 2), envolvendo um átomo metaestável, é particularmente importante. Veremos adiante que este fato é de grande interesse na geração do EOG. Esses mecanismos correspondem a colisões de 1ª espécie, isto é, colisões em que a energia cinética do elétron é convertida em energia de excitação do átomo (27).

Ao lado destes processos nos quais a energia cinética do elétron é convertida em energia de excitação, existem outros processos envolvendo colisões entre átomos excitados que completam a excitação do gás na descarga, conforme apresentado abaixo.

3) Ionização por impacto com íons A^+ :

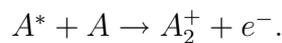


4) Ionização Penning de um átomo B por impacto com metaestável A_m^* :

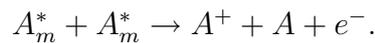


onde B foi um átomo arrancado do catodo.

5) Ionização associativa:

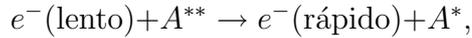
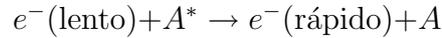


6) Colisão metaestável-metaestável:



Tal colisão é mais efetiva numa descarga quanto maior a energia do estado metaestável.

7) Colisões superelásticas (em que a energia de excitação é convertida em energia cinética):



sendo A^{**} um átomo em um alto nível de energia. Essas colisões aumentam a temperatura do gás. Esses processos correspondem a colisões de 2ª espécie, isto é, colisões em que energia de excitação é convertida em energia cinética para os elétrons (27).

Somente os principais processos foram mencionados; a realidade é muito mais complicada. Um quadro mais completo dos processos indispensáveis para manutenção da descarga requer a inclusão de outros mecanismos, de menor importância, tais como recombinação, perda de partículas carregadas devido a difusão ambipolar para as paredes e processos radiativos.

Quando uma radiação laser é sintonizada próxima a uma transição de uma espécie atômica ou molecular presente na descarga, os processos descritos que envolvem átomos excitados são perturbados e as propriedades elétricas da descarga variam.

Os mecanismos que convertem estes efeitos em perturbação na corrente são essencialmente os seguintes:

- uma variação na produção de pares elétron-íon e
- uma variação nas temperaturas do gás e dos elétrons.

Ambos processos têm sido usados para explicar o EOG em diferentes tipos de descargas e um ou outro pode dominar na geração do SOG, dependendo do tipo particular de descarga considerada. O que realmente acontece é que o meio de uma descarga é muito complexo para se descrever o EOG por um único mecanismo geral.

A primeira tentativa de se explicar o EOG baseou-se numa descrição qualitativa. Penning (1) usou o efeito para confirmar a ocorrência de colisões entre átomos metaestáveis de neônio e átomos de argônio no estado fundamental (processo 4).

Um entendimento quantitativo do EOG é possível somente se um modelo razoável da descarga puder ser construído e se as seções de choque dos processos envolvidos puderem ser conhecidas. Nas últimas décadas, muitos modelos sobre descargas elétricas luminosas foram publicados na literatura específica. Existem três grupos básicos de modelos: o modelo de fluido, de Boltzmann e de Monte Carlo.

No modelo de fluido (39–41), as espécies do plasma (elétrons, átomos e íons) são consideradas como estando em contínuo equilíbrio com o campo elétrico e são descritas por equações de continuidade (baseadas em leis de conservação) e equações de fluxo de difusão e migração no campo elétrico (o último somente para partículas carregadas). Este tipo de modelo é, em princípio, bem simples (embora possa ser bem complicado resolver o conjunto de equações diferenciais não-lineares fortemente acopladas), mas isto é somente uma aproximação, especialmente para elétrons, que não estão definitivamente em equilíbrio com o campo elétrico (eles ganham mais energia do campo elétrico do que perdem por colisões).

A segunda aproximação é um modelo de Boltzmann (42, 43) que leva em conta a condição de não equilíbrio de várias espécies do plasma descrevendo-as através de equações de transporte de Boltzmann. Este método é preciso mas pode levar a equações matemáticas muito complexas.

O terceiro modelo é a simulação de Monte Carlo (MC) (44, 45). O comportamento das espécies é simulado explicitamente; elas são descritas como partículas separadas, uma depois da outra. Suas trajetórias através da descarga são descritas pelas leis de Newton e colisões são tratadas com números randômicos (a probabilidade de um certo processo de colisão e a nova energia e direção após uma colisão são definidas baseadas em seções de choque e teorias de espalhamento usando números criados randômicamente). Acompanhando um grande número de partículas, a descarga pode ser simulada. Este é o modelo mais preciso, porque ele trata as partículas com o maior detalhamento microscópico possível. Além disso, ele está baseado em equações simples, o que o torna transparente e de fácil entendimento. Entretanto, devido ao grande número de partículas que estão envolvidas na simulação (o que permite a obtenção de uma estatística satisfatória), os tempos de cálculo são longos.

Cada modelo tem suas vantagens e desvantagens e, portanto, é desejável se usar a combinação desses modelos para descrever as várias espécies numa descarga elétrica. Bogaerts e colaboradores (17, 19), por exemplo, desenvolveram uma rede de modelamento para descrever uma descarga elétrica que usa a combinação de dois desses modelos. As espécies que não estão em equilíbrio com o campo elétrico, como elétrons rápidos (elétrons com uma quantidade suficiente de energia para produzir ionização ou excitação), são tratados com um modelo de MC, ao passo que espécies que estão aproximadamente em equilíbrio com o campo elétrico são descritas com precisão suficiente pelo modelo de fluido. Este tratamento combinado de modelos leva a concordâncias satisfatórias entre cálculos e observações experimentais.

Uma vez conseguido modelar de forma satisfatória uma descarga elétrica é preciso ainda modelar a perturbação que a absorção ressonante de radiação, pelos átomos ou moléculas da descarga, causa na condutividade da descarga elétrica, ou seja, o EOG.

Verifica-se na literatura que, com respeito ao modelamento do EOG, o formalismo de equações de taxa tem sido usado para descrever os diferentes processos. Entretanto, é impossível montar um conjunto completo de equações de taxa para todos os níveis de energia e processos envolvidos na descarga. Isto se deve ao grande número de equações necessárias e a indisponibilidade de muitos valores para as seções de choque. Deste modo, o estabelecimento de um modelo geral para uma descrição quantitativa do EOG é uma tarefa muito difícil. No entanto, alguns modelos foram obtidos para regiões específicas de tipos particulares de descargas (por exemplo, para a região da coluna positiva em descarga de catodo oco e de rádio-freqüência) e fornecem boas explicações das observações experimentais sob determinadas condições.

3.2 Técnicas espectroscópicas usando o EOG

A aplicação do EOG à espectroscopia data da época da disponibilização dos lasers sintonizáveis. A utilidade do efeito para estabilização da freqüência de lasers e calibração de comprimentos de onda logo ficou evidente. Ao mesmo tempo, ele oferece a possibilidade de outras aplicações como por exemplo: observação de espectros de gases não-voláteis em lâmpadas de catodo oco ou o uso de lasers de mono-modo para adaptar técnicas sub-Doppler já desenvolvidas para espectroscopia de saturação.

Vamos agora examinar algumas aplicações da espectroscopia optogalvânica com resolução moderada (larguras de linha limitadas por Doppler; para o Ar: $[\delta\nu_D]_{300K} \sim 30$ GHz e $[\delta\nu_D]_{3000K} \sim 90$ GHz) e com alta resolução.

3.2.1 Espectroscopia linear

A principal aplicação das técnicas optogalvânicas lineares para medidas espectroscópicas tem sido o estudo de estados altamente excitados em átomos e moléculas. As fontes laser utilizadas incluem lasers sintonizáveis contínuos ou pulsados, embora lasers de corante, de diodo e de CO₂ são também empregados.

Com excessão de amostras contendo átomos de Xe em níveis de Rydberg (os quais podem ser alcançados diretamente a partir de estados metaestáveis por lasers de

corante contínuos), muitos outros estudos utilizam técnicas de dois passos na qual duas diferentes transições são excitadas em seqüência por dois feixes laser. Demonstrou-se que esta técnica produz uma maior amplificação no sinal do que a técnica de um fóton para transições partindo de um nível intermediário (46). Em átomos complexos, tal como urânio, uma excitação de três passos pode ser útil (47) para discriminação na excitação do estado de interesse.

A amplificação do sinal em técnicas seqüenciais de dois e de três fótons pode ser usada para identificar o nível intermediário de um espectro complexo. Isto foi implementado na técnica de dupla ressonância intermodulada, sugerida por Vidal em 1980 (48). Aqui dois feixes laser são separadamente modulados em amplitude com diferentes freqüências, f_1 e f_2 , e o sinal modulado em $(f_1 + f_2)$ ou $(f_1 - f_2)$ é detectado por um amplificador *lock-in*. O resultado é que somente os átomos que interagem com ambos os feixes dão um sinal sem o ruído de fundo da absorção de um fóton. Este método é particularmente útil na identificação de linhas imersas num denso e complexo espectro molecular. A teoria da técnica de dupla-ressonância está detalhada em Miyazaki et al (49).

Uma montagem experimental que permite observações similares às do sinal de dois passos sem o ruído de fundo da absorção de um fóton, no caso de excitação laser pulsada, foi apresentada por Wakata e colaboradores (50). Eles fizeram uma comparação eletrônica do SOG na presença e na ausência de um dos dois lasers, extraíndo portanto um sinal proporcional ao aumento relativo que eles chamaram de um sinal optogalvânico amplificado de dupla ressonância alternada.

3.2.2 Técnicas espectroscópicas de alta resolução

À medida que o conhecimento da estrutura atômica e molecular progrediu, a resolução imposta pela largura de linha das ressonâncias registradas se tornou importante. Com o objetivo de eliminar o alargamento Doppler muitas técnicas foram desenvolvidas. As técnicas sub-Doppler que têm sido combinadas com a detecção optogalvânica são: espectroscopia de saturação e espectroscopia de dois fótons.

1A. ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA INTERMODULADA

Em 1978, Johnston (51) fez a primeira observação sub-Doppler com detecção optogalvânica (OG). Uma descarga de He-Ne foi irradiada por um laser de corante, e o feixe transmitido foi refletido por um espelho de volta para a descarga. O perfil da linha,

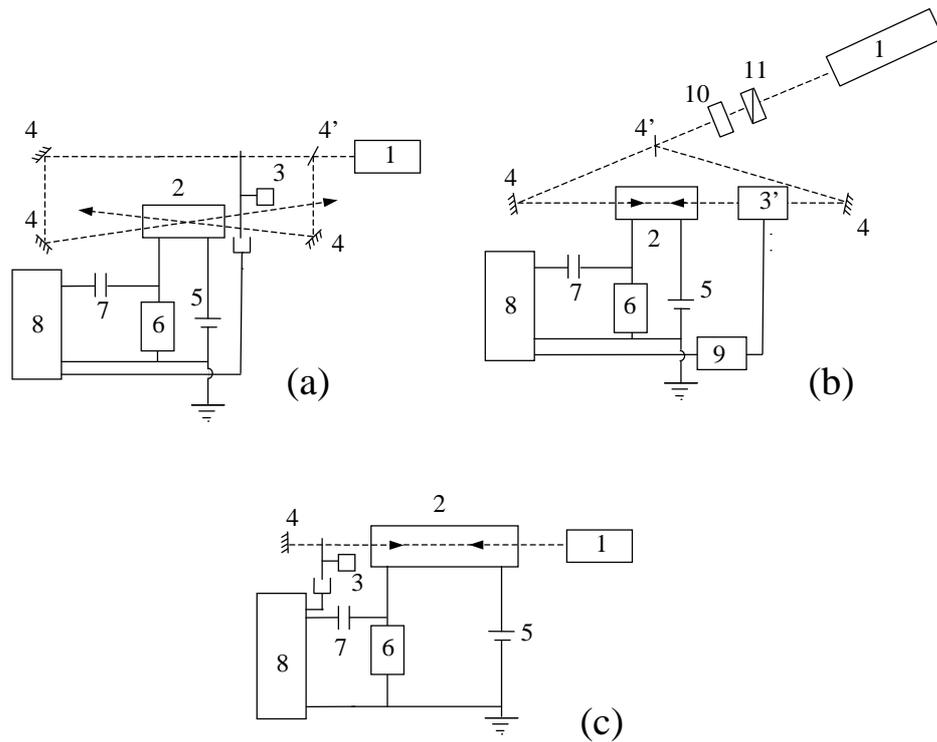


Fig. 3.1: Diagramas experimentais para observação das técnicas optogalvânicas de espectroscopia a) intermodulada, b) de polarização e c) de dois fótons. 1 - laser sintonizável; 2 - célula de descarga; 3 - roda dentada; 3' - modulador de polarização; 4, 4' - espelhos refletor e semitransparente; 5 - fonte de tensão; 6 - resistência; 7 - capacitor; 8 - aparelho de registro; 9 - amplificador de alta tensão; 10 - placa $\lambda/4$; 11 - polarizador (38).

registrado variando-se a frequência do laser de corante, apresentou a característica depressão de Lamb (“Lamb dip”) no centro da ressonância devido ao efeito de saturação para átomos com uma componente de velocidade zero ao longo da direção da luz. A fim de evitar este nível de fundo, é necessário desenvolver uma técnica que seja sensível somente ao sinal saturado devido aos átomos que absorveram fótons de ambos os feixes; isto é, o sinal a ser observado deve surgir diretamente do mecanismo não-linear.

Esta exigência foi alcançada usando a técnica de intermodulação. Esta técnica sub-Doppler, primeiramente introduzida por Sorell e Schawlow (52) para a espectroscopia de fluorescência, foi aplicada por Lawler e colaboradores (53) à espectroscopia OG. O feixe laser é dividido em dois de aproximadamente mesma intensidade que são mecanicamente interrompidos em diferentes frequências f_1 e f_2 e enviados através da descarga em direções opostas. Desta maneira eles interagem com átomos cuja com-

ponente de velocidade ao longo da direção de propagação dos feixes é zero. Devido a não-linearidade da absorção sob condições de saturação, sinais de frequência ($f_1 - f_2$) e ($f_1 + f_2$) podem ser detetados quando os mesmos átomos interagem com ambos os feixes. A intensidade do sinal intermodulado pode ser calculada facilmente (53) usando um modelo de dois níveis no limite de saturação fraca alargado por efeito Doppler. A aparelhagem experimental para a realização da espectroscopia optogalvânica intermodulada (EOGI) está indicada na figura 3.1a.

A EOGI foi primeiro aplicada por Lawler (53) para estudar a separação hiperfina em ^3He . Desde então tem sido aplicada na detecção de estruturas hiperfinas em elementos voláteis e refratários. A eliminação do alargamento Doppler permitiu que deslocamentos isotópicos pudessem ser registrados em Ne I (54–57), em Mo I (56, 58), em Sr I e Sr II (59), em O I (60) e em Ar (61, 62). Espectros usando a técnica EOGI foram estendidos do visível ao infravermelho por Jackson (54) estudando estados altamente excitados em He.

1B. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO COM INTERMODULAÇÃO NA POLARIZAÇÃO

Hänsch e colaboradores (63) demonstraram que a técnica de intermodulação poderia ser aperfeiçoada modulando a polarização, em vez da amplitude, dos dois feixes contrapropagantes. Este método é chamado de espectroscopia de excitação com intermodulação na polarização (EEIP). Quando o laser é sintonizado dentro da largura de linha homogênea, a taxa total de excitação irá ainda ser modulada na soma ou na diferença das frequências, porque a absorção combinada dos dois feixes irá, em geral, depender de suas polarizações relativas. Quando os dois feixes têm a mesma polarização, eles serão preferencialmente absorvidos por átomos de mesma orientação com um resultante aumento na saturação; quando as polarizações forem diferentes, os dois feixes irão interagir com átomos de diferentes orientações e existirá uma saturação total menor. A figura 3.1b apresenta uma montagem experimental para implementação da técnica EEIP.

2. ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA DE DOIS FÓTONS

A espectroscopia optogalvânica de dois fótons (EOGDF) livre de efeito Doppler está baseada num princípio totalmente diferente da espectroscopia de saturação para eliminação do alargamento Doppler. É bem sabido que a espectroscopia de dois fótons dá uma resolução sub-Doppler se os átomos puderem absorver dois fótons de dois feixes lasers propagando-se em direções opostas. O desvio Doppler para o primeiro fóton, devido ao movimento atômico, é exatamente compensado para o segundo fóton. A largura da ressonância fica apenas restrita ao alargamento homogêneo da transição.

Transições de dois fótons têm baixa probabilidade, sendo proporcionais ao quadrado da intensidade, de tal modo que usualmente é necessário uma radiação de intensa potência, a menos que um nível intermediário esteja presente para aumentar a probabilidade da transição. Um diagrama de bloco do experimento é mostrado na figura 3.1c. Luz de um laser sintonizável passa através da descarga e é refletido pelo espelho 4, criando uma onda estacionária na descarga. O espectro OG é registrado da forma padrão.

Os primeiros experimentos com EOGDF foram realizados por Goldsmith e colaboradores (64) colocando a célula de descarga na cavidade de um laser de corante. Eles observaram algumas transições partindo de níveis $3s$ do neônio usando radiação com potência da ordem de 20 kW/cm^2 na cintura do feixe.

3.3 Vantagens e limitações da espectroscopia optogalvânica

Muitas características tornam a espectroscopia optogalvânica atrativa quando comparada com outras técnicas espectroscópicas convencionais na região do ultravioleta, visível e infra-vermelho próximo. Primeiro, é uma técnica econômica, já que não requer o uso de dispositivos tais como monocromadores ou fotomultiplicadoras. Para a sua implementação básica é necessário uma célula de descarga, uma fonte de tensão que a alimenta, um resistor para limitar a corrente, um laser sintonizável e um aparelho de registro. A observação direta de variações nos parâmetros elétricos da descarga simplifica grandemente os aparelhos de detecção: nenhum desenho especial é necessário na coleta da emissão fluorescente (a detecção da luz transmitida não é usualmente conveniente porque o meio é óticamente transparente) e lâmpadas comerciais podem ser usadas. Uma descarga luminosa é uma maneira econômica de se obter grandes densidades de átomos excitados em elementos voláteis, especialmente em estados metaestáveis ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (65)). Estados gasosos de elementos refratários são facilmente produzidos em descargas de catodo oco. Uma população considerável de átomos em estados excitados está presente na descarga devido a colisões entre elétrons e átomos neutros. Desta maneira, transições entre níveis excitados com diferentes valores de momento angular total J podem ser registradas. A espectroscopia optogalvânica permite registrar linhas atômicas e moleculares que, de outra maneira, seria possível somente num feixe atômico ou molecular.

A espectroscopia optogalvânica é intrinsecamente mais sensível do que a espectroscopia de absorção, a primeira está baseada no registro de um sinal sobre um

nível de fundo zero, a última registra uma pequena variação superimposta sobre um grande sinal. Quando a espectroscopia optogalvânica é comparada com as técnicas de fluorescência, vemos que ela oferece a vantagem de não ser afetada nem pelo ruído de fundo devido a luminosidade da descarga nem pelo espalhamento do sinal de excitação. Isto é particularmente importante quando a fluorescência deve ser detetada no mesmo comprimento de onda que a radiação absorvida.

A detecção e o agrupamento altamente eficiente das cargas produzidas pela radiação são a base da alta sensibilidade da espectroscopia optogalvânica. Deste ponto de vista, a espectroscopia optogalvânica pode ser comparada com a espectroscopia de ionização ressonante, na qual, partindo de uma espécie atômica ou molecular neutra, ionizações são induzidas pela absorção multifotônica ressonante e pares elétron-íon são coletados pelos eletrodos.

Já salientamos anteriormente que a espectroscopia optogalvânica é mais barata e envolve o uso de poucos equipamentos eletrônicos em comparação com as técnicas óticas usuais de detecção. Com respeito a razão sinal/ruído, o ruído na corrente da descarga pode ser reduzido a praticamente um ruído espúrio, isto é, a flutuações estatísticas no número de partículas carregadas, quando a descarga é operada num regime que não corresponde às nossas condições de operação. Neste regime o ruído rms na corrente $(I_r)_{rms}$ é dado por (37):

$$(I_r)_{rms} = (2eI\Delta f)^{1/2}, \quad (3.1)$$

onde I é a corrente na descarga e Δf é a largura de banda da detecção. Com uma corrente típica de 30 mA numa descarga de catodo oco, esta equação dá $I_r \approx 1\text{nA}$ em uma largura de banda de 1 Hz.

Keller e colaboradores (66) discutiram a razão sinal/ruído de dados experimentais para transições em lâmpadas de catodo oco em urânio. Eles estimaram do SOG observado que o limite de detecção para a concentração de átomos de urânio, com um laser de 1 watt de potência, era da ordem de 10^6 átomos/cm³, enquanto que para átomos de He no estado metaestável 3P_2 o limite era de cerca de 3×10^2 átomos/cm³. Estas considerações mostram a utilidade da técnica optogalvânica em muitas aplicações, como por exemplo, na calibração do comprimento de onda de lasers e na detecção de pequenas impurezas.

Uma possível desvantagem é que o regime útil de operacionalidade da descarga é limitado a um intervalo estreito de parâmetros da descarga e que estas condições são particularmente delicadas quando a corrente é alta (como no caso necessário para um

desgaste eficiente do catodo em lâmpadas de catodo oco). Pode ser difícil, por exemplo, realizar medidas em diferentes valores de pressão a fim de determinar a dependência com a pressão.

No caso de técnicas sub-Doppler, Belfrage e colaboradores (56) compararam a espectroscopia de fluorescência intermodulada e de polarização com as correspondentes técnicas optogalvânicas. A técnica de polarização demonstrou uma razão sinal/ruído maior, enquanto que a técnica intermodulada foi afetada pelo largo pedestal devido a colisões elásticas que alteram a direção da velocidade.

Em geral pode ser demonstrado que as técnicas optogalvânicas executam quase que o mesmo que as técnicas ópticas tradicionais, com uma vantagem real da sua simplicidade inerente. Entretanto, elas não podem oferecer o máximo da razão sinal/ruído na detecção de um espectro. Hollberg e colaboradores (67) mostram que com espectroscopia de frequência modulada altamente sofisticada, a razão sinal/ruído nos registros em um espectro sub-Doppler numa descarga de catodo oco em érbio poderia ser aumentada por um fator maior do que 1000 em relação aos melhores resultados com detecção OG. O preço a pagar por este melhor desempenho é o uso de uma eletrônica sofisticada a fim de melhorar a relação sinal/ruído.

4. O SINAL OPTOGALVÂNICO NA DESCARGA DE ELETRODOS PARALELOS

Neste capítulo trataremos das medidas do sinal optogalvânico na descarga de eletrodos paralelos. Veremos que o SOG varia de um pulso até uma oscilação harmônica amortecida quando o ponto de operação da descarga, na sua curva $V \times I$, é deslocado da região onde a inclinação da curva é positiva para a região onde ela é negativa. As oscilações amortecidas no SOG são interpretadas através de um modelo o qual representa a descarga elétrica como um transdutor optoeletrônico. Abaixo apresentamos o arranjo experimental, os procedimentos que foram empregados na obtenção das medidas das oscilações optogalvânicas na descarga de eletrodos paralelos e os resultados. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados por Braun e Lisbôa (68–71).

4.1 Arranjo experimental para observação das oscilações optogalvânicas amortecidas

A figura 4.1 apresenta a configuração experimental empregada na observação e medição dos SOG amortecidos. A descarga elétrica utilizada neste arranjo experimental foi detalhada na seção 2.1.1 (montagem I). O efeito optogalvânico em argônio foi excitado no intervalo de 415 a 434 nm por um laser de corante tipo Hänsch (10^{-3} mol/l de POPOP em P-dioxano) bombeado por um laser de nitrogênio pulsado que foi construído no próprio laboratório. As principais características dos pulsos do laser são uma frequência de 10 Hz, uma energia em torno de $50 \mu\text{J}$ e uma duração de ≈ 4 ns. A largura de linha do laser era de aproximadamente 0,03 nm (FWHM). O comprimento de onda do laser de corante podia ser variado, girando a grade de difração mediante um sistema de redução apropriado, acoplado a um motor de passo. Este motor de passo é por sua vez controlado por um computador. O feixe do laser incidia paralelo aos eletro-

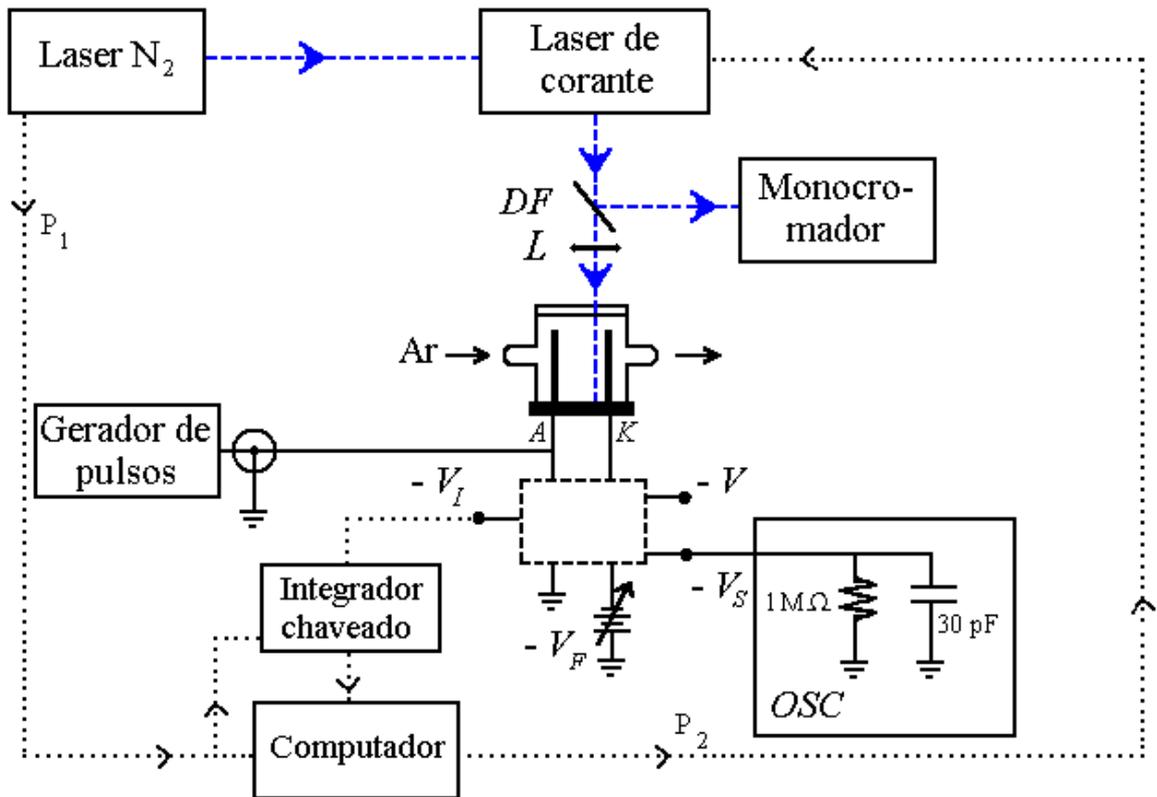


Fig. 4.1: Esquema experimental da montagem para observação e medição dos SOG amortecidos. *DF*: divisor de feixes; *L*: lente; *P₁* e *P₂*: pulsos eletrônicos. O retângulo tracejado é o isolamento eletromagnético do circuito de detecção cuja configuração já foi apresentada na fig. 2.2. As conexões em linha pontilhada somente são necessárias para o registro do espectro da figura 4.2.

dos e era focalizado próximo ao catodo *K* por uma lente convergente *L* (distância focal $f = 200\text{mm}$) de modo a iluminar toda a ZLN, onde observamos o SOG com maior amplitude. Um divisor de feixe *DF* mandava uma porção do laser a um monocromador onde podia se obter o comprimento de onda do laser. A função do gerador de pulsos será explicada na próxima seção.

4.2 Resultados obtidos

Na figura 4.2 apresenta-se o espectro optogalvânico em argônio obtido usando o arranjo experimental da figura 4.1. O sinal pulsado V_I proveniente da queda de tensão no resistor R_I (veja a figura 2.2) é enviado a um integrador chaveado (box-car) onde é integrado. Este sinal integrado é injetado num sistema de aquisição de dados. A conversão analógico/digital foi controlada por um processador Z-80 de um

microcomputador. Ao mesmo tempo, o sistema de aquisição de dados também controla, através do pulso P_2 , a velocidade do motor de passo do sistema de varredura (grade de difração) do laser de corante. O processo de aquisição de dados é disparado pelo pulso P_1 proveniente da eletrônica de controle do laser de nitrogênio.

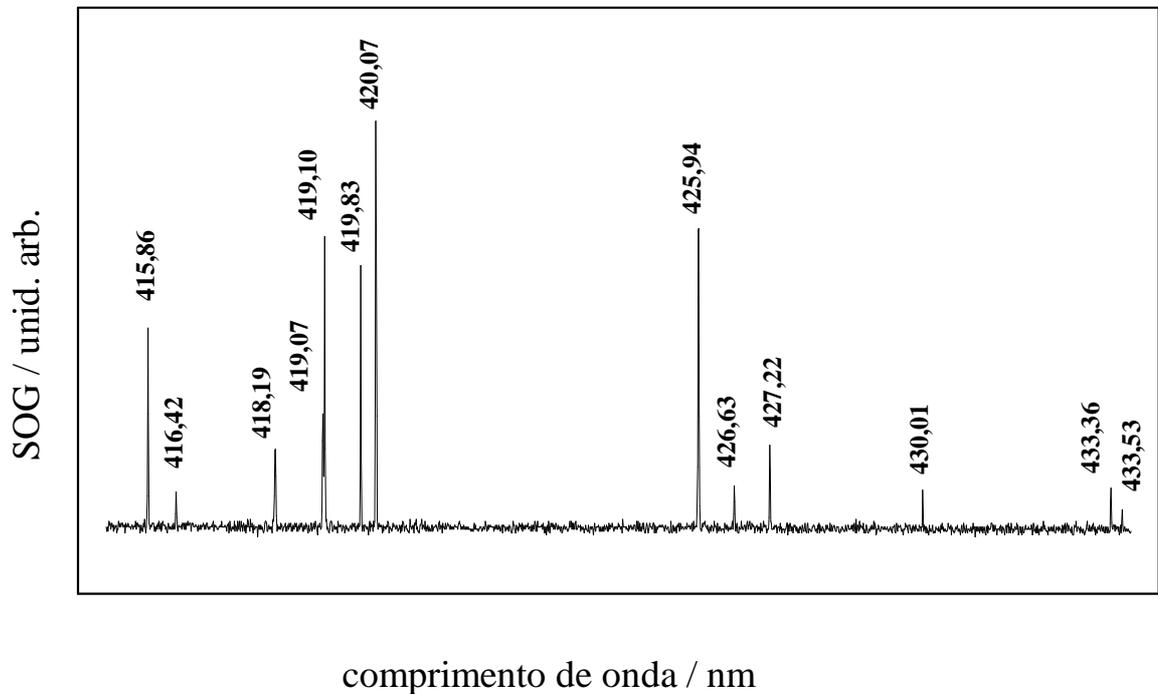


Fig. 4.2: Espectro optogalvânico em Ar no intervalo de 415 a 434 nm obtido com a montagem da figura 4.1.

O registro das oscilações optogalvânicas amortecidas (isto é, oscilações de tensão no catodo V_S) foi feito usando um osciloscópio digital. A evolução temporal dos SOG amortecidos medida para as linhas 420,07 e 419,83 nm, estão respectivamente apresentadas nas figuras 4.3 e 4.4 para diferentes valores de corrente na descarga, isto é, em diferentes pontos da curva $V \times I$. Nestas figuras, os valores de $I < 60 \mu\text{A}$ correspondem ao regime subnormal na curva $V \times I$ (veja figura 2.5). Estes resultados foram obtidos mantendo a pressão constante ($\approx 400 \text{ Pa}$) enquanto se variava V_F . Resultados similares podem ser obtidos fazendo o inverso. Observamos que quando o ponto de operação na curva $V \times I$ é deslocado de valores grandes de corrente para menores, a forma do sinal variava de um pulso (figuras 4.3a e 4.4a) para uma oscilação amortecida (figuras 4.3b-h e 4.4b-h). Oscilações auto-sustentadas com frequências $\approx 13 \text{ kHz}$ são observadas para um decréscimo adicional da corrente, um pouco antes da descarga se extinguir.

Estas oscilações auto-sustentadas têm a forma simples senoidal. Das figuras 4.3 e 4.4 vemos que a amplitude das oscilações aumenta e a constante de amortecimento diminui quando a corrente na descarga decresce no regime onde a resistência dinâmica R_d é negativa (o que equivale a aumentar em módulo o valor de R_d na sua região de valores negativos). O mesmo comportamento ocorre para todas as transições observadas no intervalo de sintonia do laser de corante.

Na tabela 4.1 apresentamos o comprimento de onda λ , as energias dos níveis inicial E_i e final E_f da transição de um fóton para o Ar e a respectiva identificação da transição para as linhas medidas na região de 415 a 434 nm. As transições que partem de um nível metaestável estão marcadas nesta tabela com um asterisco. A estrutura dos níveis de energia do Ar é descrito pelo esquema de acoplamento $j_c - K$ (72). O momento angular orbital do elétron excitado l se acopla com o momento angular total do caroço j_c para formar o momento angular K . O momento angular K finalmente se acopla com o spin s do elétron excitado para gerar o momento angular total J do átomo de argônio. Os níveis de energia são denominados na notação de Racah (73) por $3p^5nl[K]_J$ e $3p^5n'l'[K]_J^1$ que correspondem aos estados iônicos $j_c = 3/2$ e $j_c = 1/2$ respectivamente. O argônio uma vez ionizado, Ar^+ , tem os estados de paridade ímpar $3p^5\ ^2P_{3/2}$ e $3p^5\ ^2P_{1/2}$. O potencial de ionização para os estados $3p^5\ ^2P_{3/2}$ e $3p^5\ ^2P_{1/2}$ são diferentes: $127\ 109,88\ \text{cm}^{-1}$ para o estado $3p^5\ ^2P_{3/2}$ e $128\ 541,41\ \text{cm}^{-1}$ para o estado $3p^5\ ^2P_{1/2}$ (74, 75). O estado fundamental do argônio neutro é $3p^6\ ^1S_0$. As regras de seleção para transições de um fóton são $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$ é proibido). A figura 4.5 apresenta um diagrama de níveis de energia para o átomo de argônio. Neste diagrama estão indicados os níveis de energia até $121\ 653,24\ \text{cm}^{-1}$. Os níveis de ionização para $j_c = 3/2$ e $j_c = 1/2$ estão representados nesta figura pelas linhas horizontais mais fortes e os níveis metaestáveis, pela cor vermelha.

Realçamos que independente do fato da transição partir ou não de um nível metaestável, o sinal optogalvânico para todas as linhas foi similar. Este resultado difere de medidas feitas numa descarga luminosa normal onde uma forte dependência da forma do sinal com a presença ou não de um nível metaestável na transição excitada é observada (77). Esta observação sugere que as oscilações amortecidas no sinal optogalvânico medidas numa descarga luminosa subnormal são um resultado da variação coletiva das características do plasma na descarga. Se esta suposição for verdadeira, qualquer tipo de perturbação pulsada aplicada no plasma da descarga deveria induzir as mesmas oscilações. Para verificar esta suposição excitamos eletricamente a descarga conectando um gerador de pulsos em paralelo com o resistor R_I (veja figura 4.1). Os

¹ n é o número quântico principal do elétron excitado.

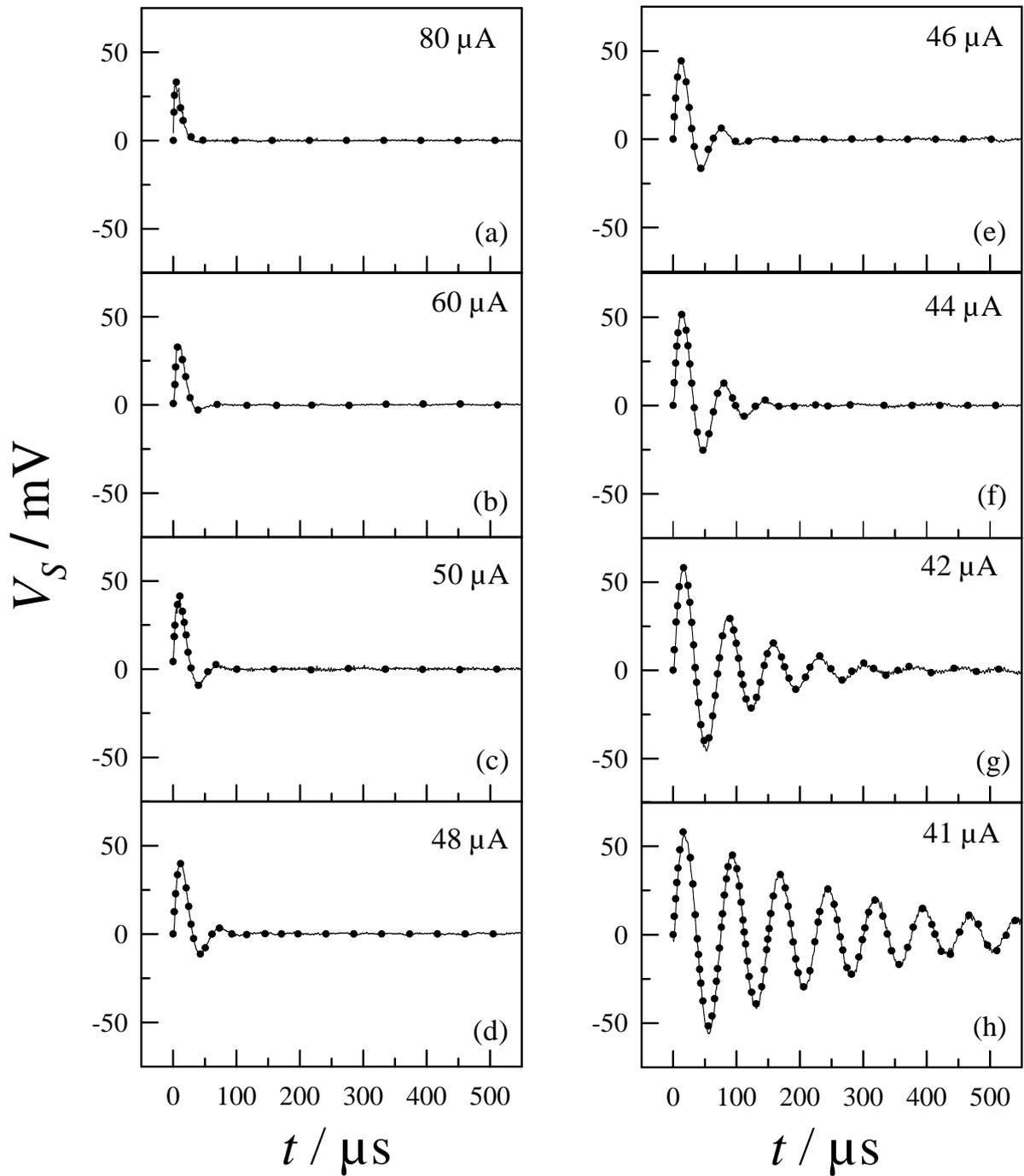


Fig. 4.3: Sinal optogalvânico para a linha 420,07 nm medido para diferentes valores de corrente na descarga. Valores de $I < 60 \mu\text{A}$ correspondem ao regime sub-normal na curva $V \times I$. Os pontos foram calculados usando a equação (4.4).

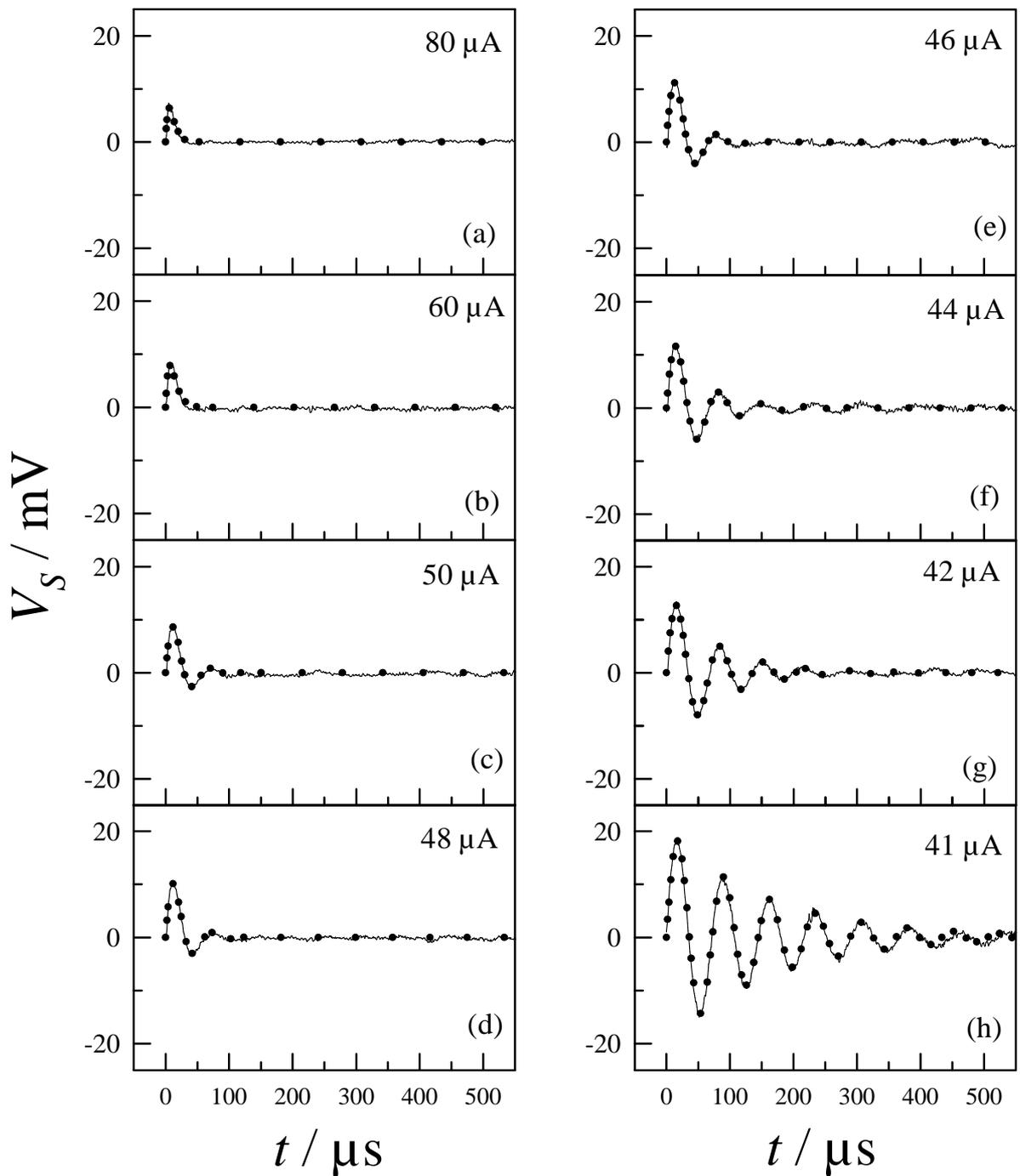


Fig. 4.4: Sinal optogalvânico para a linha 419,83 nm medido para diferentes valores de corrente na descarga. Valores de $I < 60 \mu\text{A}$ correspondem ao regime sub-normal na curva $V \times I$. Os pontos foram calculados usando a equação (4.4).

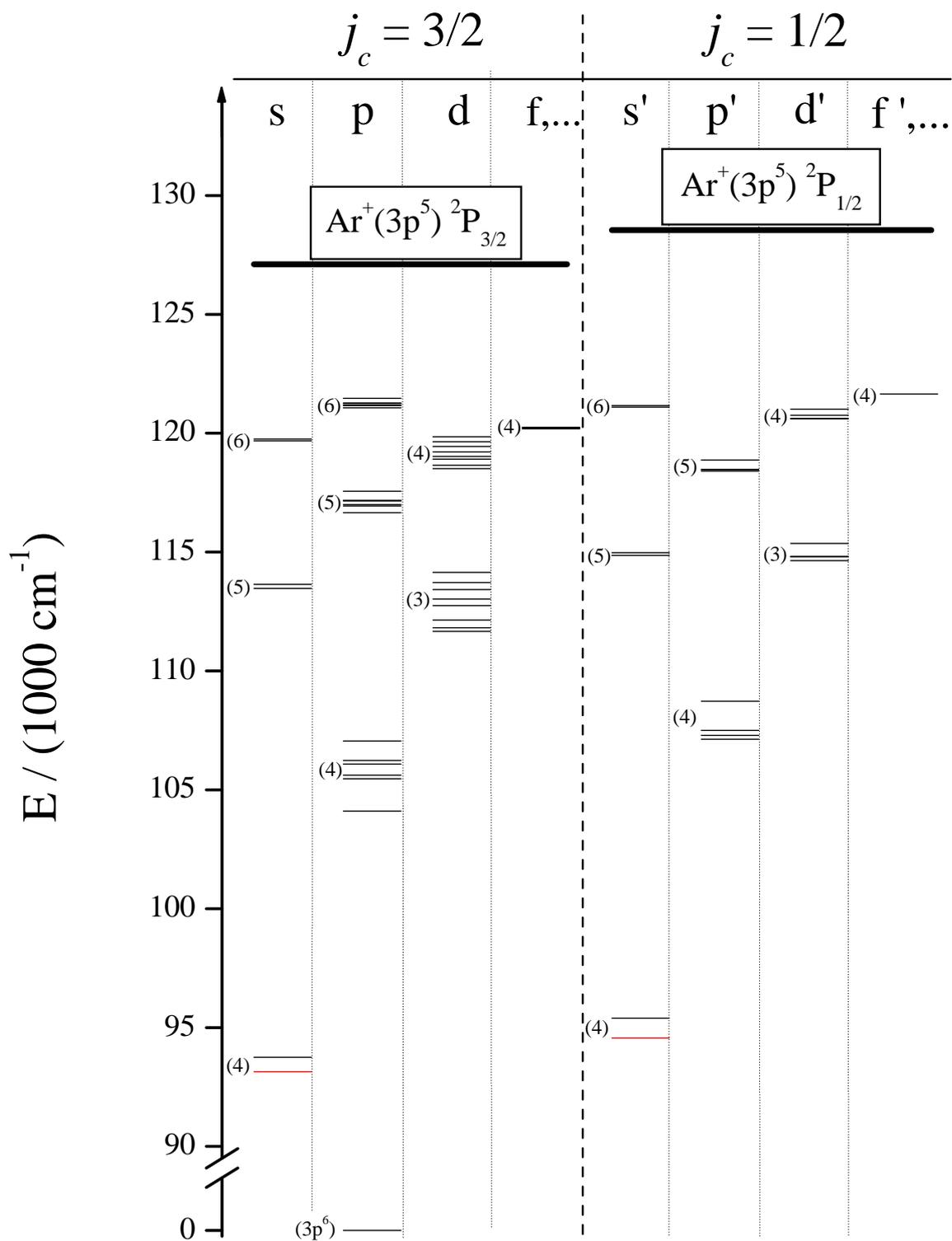


Fig. 4.5: Diagrama de níveis de energia do átomo de argônio ilustrando os níveis até $121\,653,24 \text{ cm}^{-1}$. Os níveis metaestáveis estão identificados pela cor vermelha. As linhas horizontais mais fortes indicam os níveis de ionização para $j_c=3/2$ e $j_c=1/2$.

Tab. 4.1: Transições de um fóton para o Ar na região de 415 a 434 nm (76). O * indica transições que partem de níveis metaestáveis.

| λ (nm) | E_i (cm ⁻¹) | E_f (cm ⁻¹) | Configuração |
|----------------|---------------------------|---------------------------|---|
| 415,86* | 93143,76 | 117183,59 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| 416,42* | 93143,76 | 117151,33 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| 418,19* | 94553,66 | 118459,59 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 5p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ |
| 419,07* | 93143,76 | 116999,32 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 5p \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| 419,10* | 94553,66 | 118407,43 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 5p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ |
| 419,83 | 93750,59 | 117562,95 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_0$ |
| 420,07* | 93143,76 | 116942,75 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_3$ |
| 425,94 | 95399,83 | 118870,92 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 5p' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ |
| 426,63 | 93750,59 | 117183,59 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| 427,22 | 93750,59 | 117151,33 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| 430,01 | 93750,59 | 116999,32 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 5p \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| 433,36 | 95399,83 | 118469,05 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 5p' \left[\frac{1}{2} \right]_2$ |
| 433,53 | 95399,83 | 118459,59 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 5p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ |

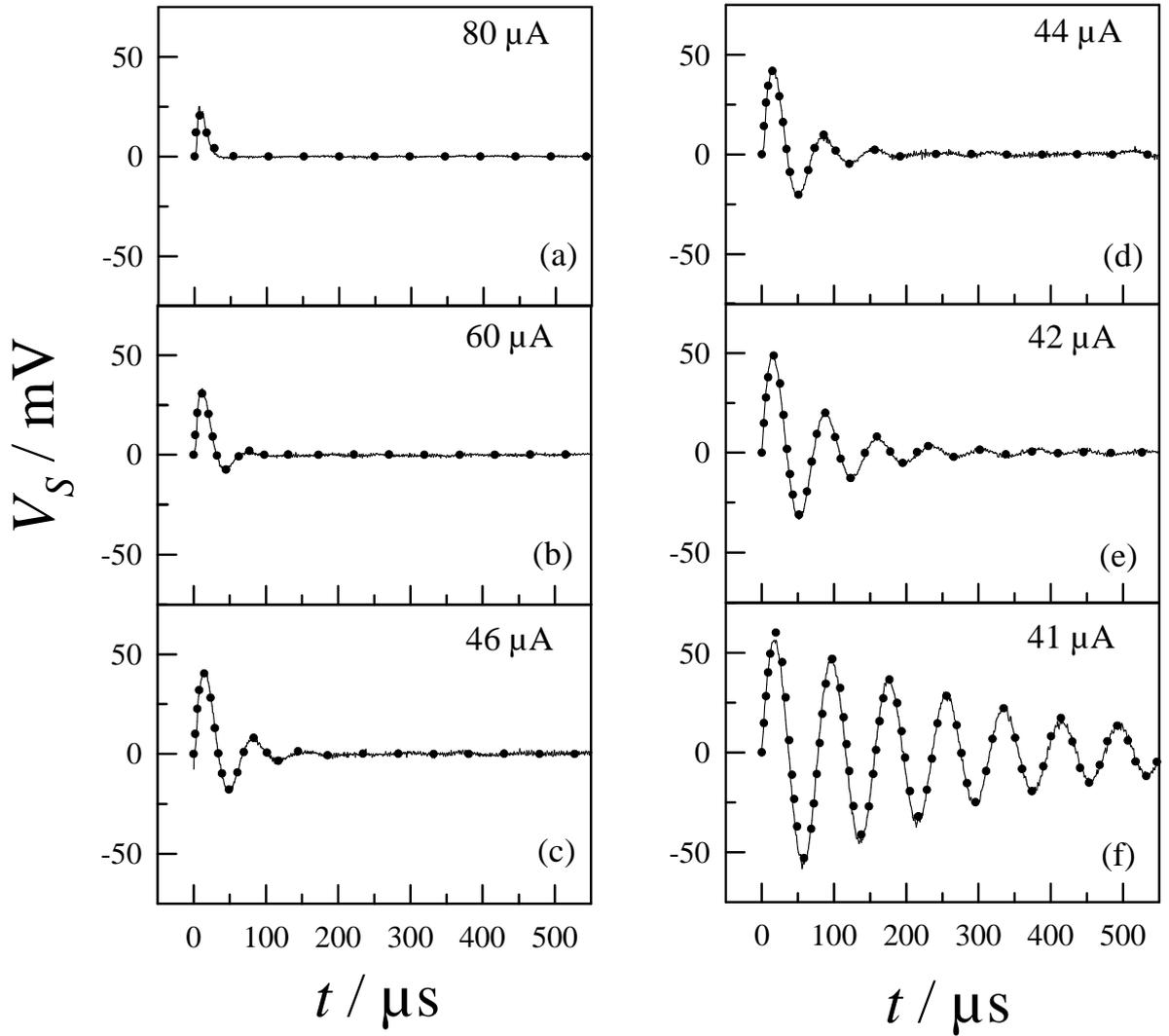


Fig. 4.6: Oscilações amortecidas na tensão excitadas por um pulso de 2 V e 100 ns aplicado sobre o resistor R_I . Os pontos foram calculados usando a equação (4.4).

sinais observados no catodo, quando um pulso de 2 V com 100 ns de duração é aplicado para diferentes valores de corrente da descarga são mostrados na figura 4.6. É evidente que os sinais das figuras 4.3 e 4.6 são bem similares na forma e intensidade.

4.3 Modelo

Para interpretar os nossos resultados experimentais devemos levar em conta que eles são típicos de um sistema ressonante com uma excitação pulsada. Este comportamento ressonante já foi observado numa descarga luminosa subnormal quando excitada por um sinal de micro-ondas de amplitude modulada (15). No efeito optogalvânico a

excitação é devido ao pulso óptico ressonante com uma transição do gás e as oscilações são observadas na tensão ou corrente através da descarga. Em outras palavras, a descarga luminosa subnormal funciona como um transdutor optoeletrônico de segunda ordem (78) quando o efeito optogalvânico é observado. De acordo com este ponto de vista desenvolvemos um modelo elétrico que descreve a evolução temporal dos sinais optogalvânicos quando a descarga muda do regime normal para subnormal.

Começamos considerando que a corrente I da descarga é uma função da tensão V aplicada e da intensidade F da luz ressonante

$$I = f(V, F). \quad (4.1)$$

A pressão do gás é considerada constante. Para pequenas variações da corrente em torno de um ponto de equilíbrio I_0 , podemos escrever

$$I = I_0 + \left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{I_0} dV + \left. \frac{\partial I}{\partial F} \right|_{I_0} dF. \quad (4.2)$$

O pequeno sinal de corrente será

$$i = I - I_0 = \frac{1}{R_d} dV + i_p dF, \quad (4.3)$$

onde $\frac{1}{R_d} = \left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{I_0}$ e $i_p = \left. \frac{\partial I}{\partial F} \right|_{I_0}$. Aqui consideramos a descarga uma fonte de corrente $i_p dF$ em paralelo com a resistência dinâmica R_d da descarga. A fonte de corrente $i_p dF$ é responsável pela perturbação na corrente da descarga quando a luz do laser é absorvida pelo plasma da descarga. Entretanto, para apresentar uma resposta oscilatória à excitação pulsada, temos que incluir elementos capacitivos e indutivos no nosso modelo elétrico. A capacitância tem dois componentes. Um deles é a própria capacitância da descarga C_d , que é maior que a capacitância geométrica entre os eletrodos devido a distribuição espacial de cargas do plasma. O outro é a capacitância parasítica da fiação. A indutância aparece como um resultado da velocidade de arraste finita dos íons. A corrente elétrica na descarga é mantida pela emissão secundária de elétrons principalmente devido a colisões de fótons e íons com o catodo. Se uma perturbação brusca tipo degrau na tensão é aplicada à descarga, a taxa de variação da corrente tem uma componente rápida devido à emissão secundária de elétrons gerada por fótons e uma componente lenta devido a emissão secundária de elétrons gerada por íons. Devido a baixa intensidade da emissão de luz da descarga luminosa subnormal de eletrodos paralelos, é aceitável que os elétrons secundários gerados por colisão iônica são dominantes neste tipo de descarga. A diferença nos tempos de chegada ao catodo dos íons gerados em diferentes locais dentro da descarga faz a mudança das condições no catodo

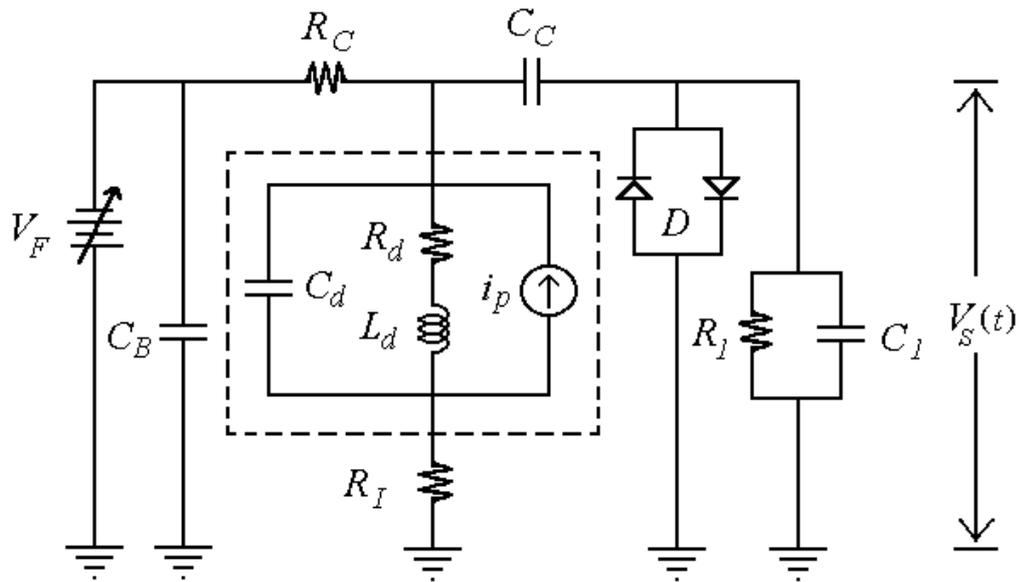


Fig. 4.7: Circuito equivalente do nosso experimento. Os elementos dentro do retângulo tracejado representam a descarga elétrica. R_1 e C_1 são, respectivamente, a resistência e a capacitância de entrada do osciloscópio.

ocorrer numa taxa finita. Este raciocínio é confirmado pelo tempo de arraste dos íons de argônio do anodo ao catodo que é cerca de $80 \mu\text{s}$ para as condições da nossa descarga (7). Este tempo é similar ao período das oscilações. Esta inércia dos íons aparece como um componente indutivo L_d na representação da impedância da descarga.

Baseados nas considerações acima podemos representar o circuito elétrico de nosso experimento como mostrado na figura 4.7, onde a descarga é representada por um circuito equivalente dentro do retângulo tracejado. É interessante notar que no presente modelo contribuições à forma do sinal optogalvânico devido ao circuito externo são explicitamente consideradas. Levando em conta que para a frequência do sinal as reatâncias capacitivas de C_C e C_B são muito pequenas, $R_I \ll R_C$, que a resistência dos diodos de silício é da ordem de muitos $\text{M}\Omega$ e que a resistência de entrada do osciloscópio R_1 é $1 \text{ M}\Omega$, podemos simplificar este circuito como mostrado na figura 4.8, onde C_t é a combinação em paralelo de C_d , da capacitância dos diodos e da capacitância de entrada do osciloscópio C_1 .

Agora podemos descrever matematicamente a interação do pulso óptico do laser com o circuito da figura 4.8. Assumindo uma função excitação delta para i_p , a resposta do circuito será conhecida resolvendo a equação diferencial obtida aplicando as leis de

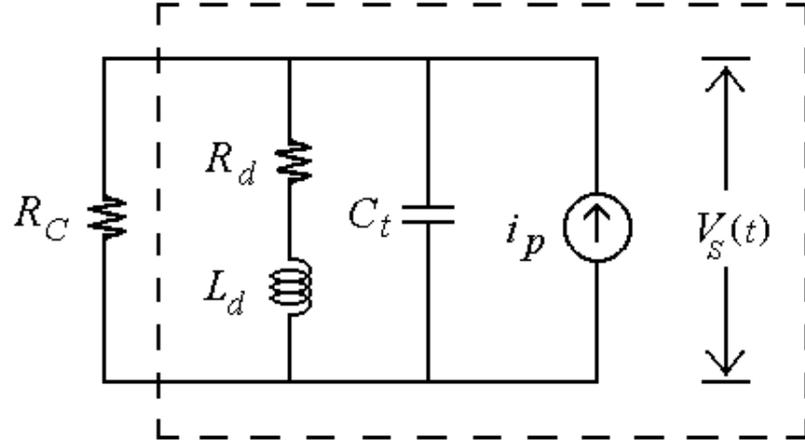


Fig. 4.8: Representação simplificada do circuito da figura 4.7.

Kirchoff ao circuito da figura 4.8. Como resultado temos que

$$V_S(t) = V_0 e^{-\alpha t} \text{sen}(\omega t), \quad (4.4)$$

onde V_0 depende da amplitude da excitação,

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_C C_t} + \frac{R_d}{L_d} \right), \quad (4.5)$$

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2} \quad (4.6)$$

com

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L_d C_t} \left(1 + \frac{R_d}{R_C} \right)}. \quad (4.7)$$

A modulação na amplitude é dada por (79)²

$$A(t) = \pm V_0 e^{-\alpha t_n} \text{sen} \left[\arctan \left(\frac{\omega}{\alpha} \right) \right], \quad (4.8)$$

onde

$$t_n = \frac{1}{\omega} \left[\arctan \left(\frac{\omega}{\alpha} \right) \pm n\pi \right], n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.9)$$

Quando o sinal optogalvânico não oscila (figuras 4.3a e 4.4a) consideramos que o sistema esteja sobreamortecido, isto é, supomos $\alpha > \omega_0$ e substituímos $\text{sen} \omega t \rightarrow \text{senh} \beta t$

² A questão da amplitude no SOG está detalhada no apêndice 7.1.

com $\omega = i\beta$. A suposição de uma função delta para i_p está baseada na curta duração da população transiente induzida pelos pulsos do laser quando comparada com o tempo característico de evolução do sinal observado. De fato, o pulso de 4 ns do laser de corante causa uma perturbação quase instantânea na população dos dois níveis envolvidos na transição. Esta população relaxa para uma população estacionária em um tempo que leva em conta todos os possíveis processos radiativos e não radiativos. O tempo de vida radiativo do nível superior de energia excitado em nosso experimento pode ser calculado das probabilidades de transição do argônio (80). O valor máximo calculado é 1,1 μ s que é muito menor que o período das oscilações amortecidas. Salientamos que processos não radiativos não foram incluídos nos cálculos, portanto o tempo de relaxação efetivo da população transiente é certamente menor que 1,1 μ s.

Nas figuras 4.9a-b apresentamos os parâmetros α e ω_0 obtidos ajustando os sinais optogalvânicos para as linhas 420,07 e 419,83 nm pela equação (4.4). Nas figuras 4.3 e 4.4 os pontos representam os valores calculados pela equação (4.4) usando os parâmetros V_0 , α e ω_0 obtidos do ajuste. Também na figura 4.6 os pontos foram calculados da equação (4.4). Fica claro que para o regime subnormal ($I \leq 60 \mu$ A) a frequência ω_0 e a constante de amortecimento α são muito similares para as duas linhas, o que confirma a independência dos sinais com o tipo de transição excitada. Para confirmar a consistência desses resultados com o nosso modelo, calculamos a regressão linear de α e ω_0^2 contra R_d . A dependência de α e ω_0^2 com R_d é prevista nas equações (4.5) e (4.7) como sendo linear. O resultado está apresentado nas figuras 4.10a-b. As linhas obtidas por regressão linear para as duas transições (420,07 e 419,83 nm) são quase idênticas e estão representadas nas figuras 4.10a-b pela linha reta que está em boa concordância com os pontos. Dos parâmetros da regressão calculamos um valor de 60,54 pF para C_t e 0,95 H para L_d . Este valor elevado de L_d é realista pois esta indutância não é devido somente a energia armazenada no campo magnético da descarga. Sua principal contribuição está relacionada com a inércia dos íons, como mencionamos acima. Descontando cerca de 3 pF devido a capacitância dos diodos e dos cabos e 30 pF devido a capacitância de entrada do osciloscópio, podemos dizer que C_d deve ser em torno de 30 pF. Em princípio, L_d e C_d devem também ser função do ponto de operação na curva $V \times I$. Entretanto nossos resultados mostram que no regime subnormal a variação em R_d é a mais importante. O deslocamento do ponto associado com a medida na região normal (em $I = 80 \mu$ A) da dependência linear com R_d pode ser um resultado do fato de não se ter considerado mudanças em L_d e C_d . Neste caso também a diferença nos valores de ω_0 e α obtidos para as duas linhas pode ser atribuída a já mencionada dependência da forma do SOG com as propriedades dos níveis de energia em uma descarga normal.

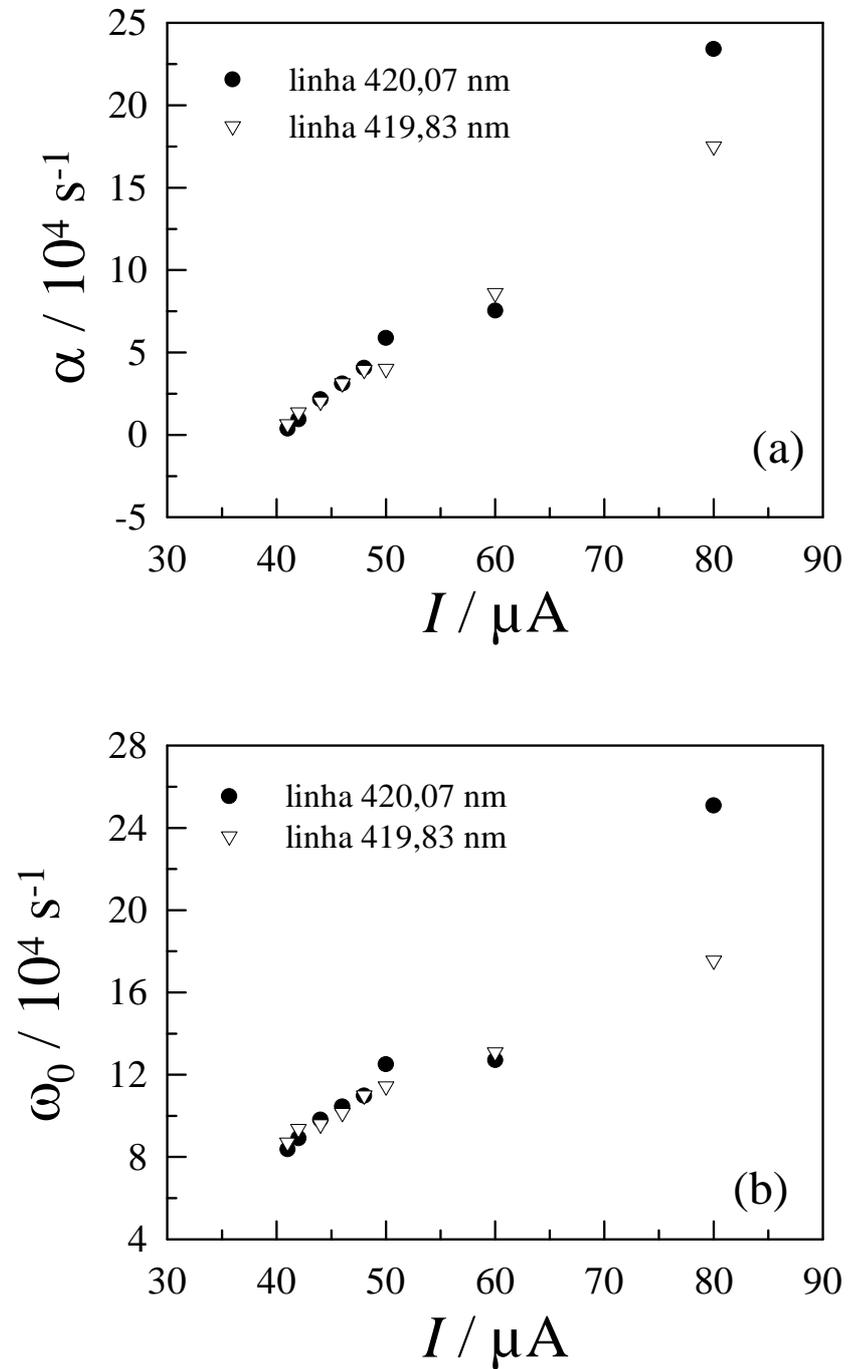


Fig. 4.9: Constante de amortecimento α (a) e a frequência angular ω_0 (b) obtidos ajustando os sinais das figuras 4.3 e 4.4 pela equação (4.4).

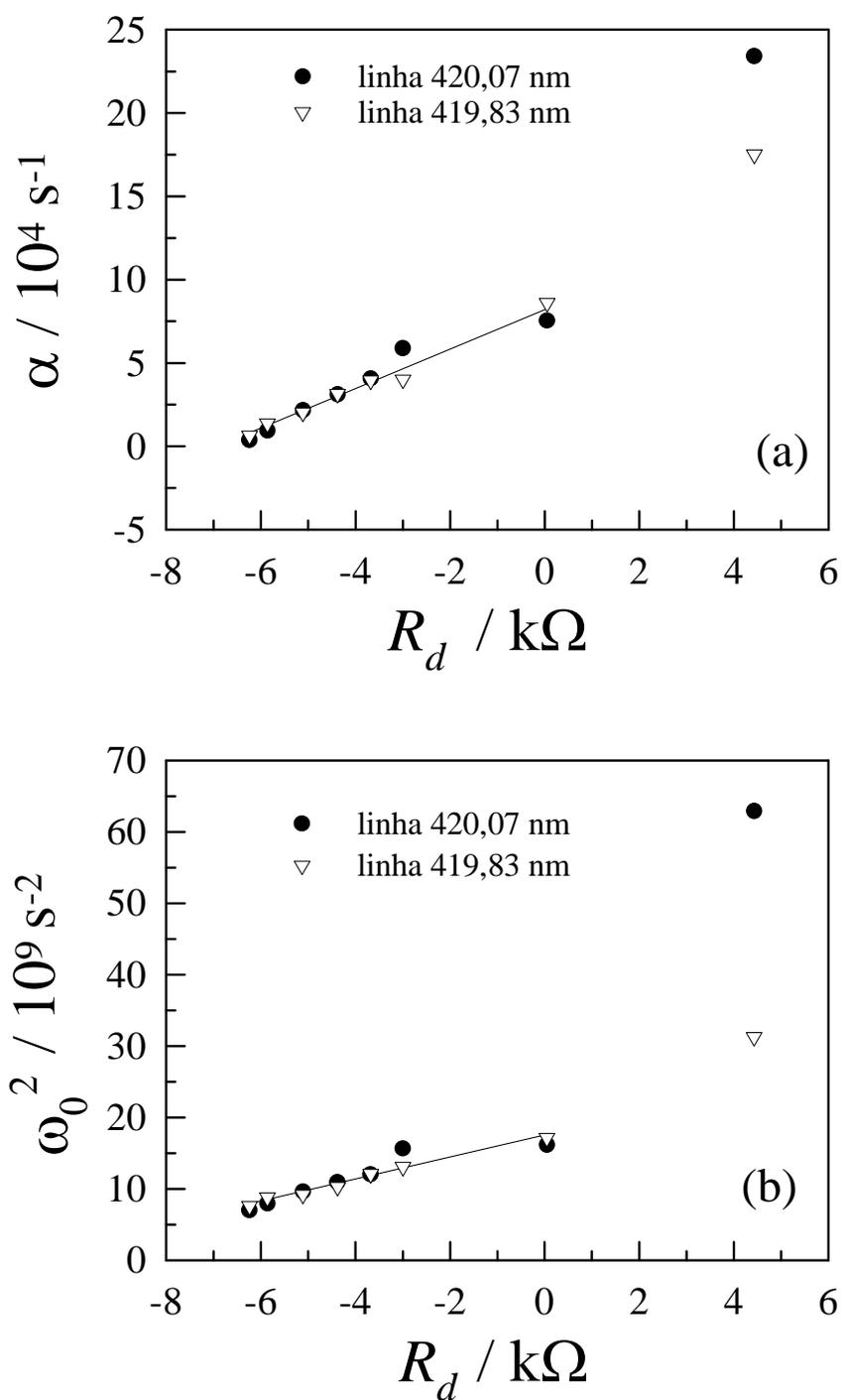


Fig. 4.10: Regressão linear de: a) α e b) ω_0^2 contra R_d .

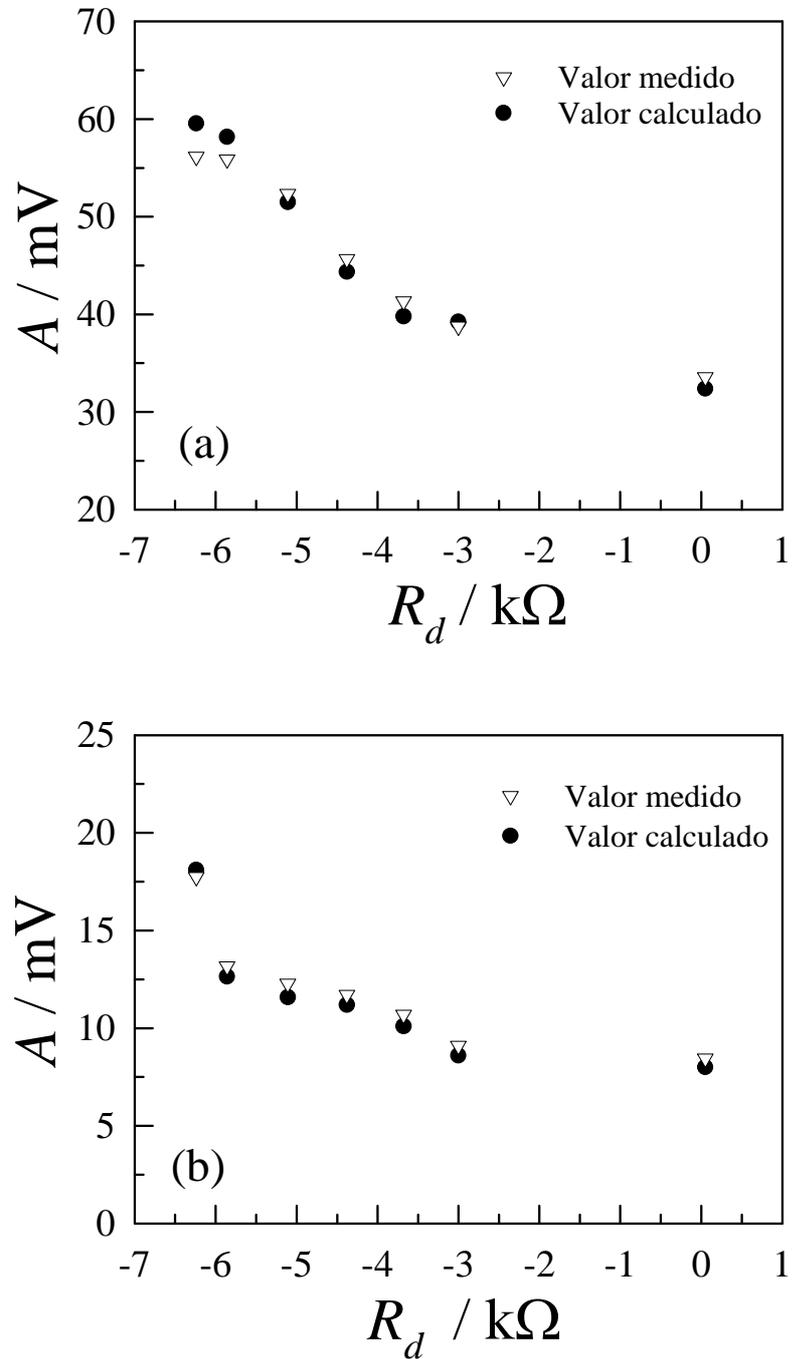


Fig. 4.11: Amplitude máxima do SOG contra R_d para as linhas: a) 420,07 nm e b) 419,83 nm.

Nas figuras 4.11a-b mostramos a amplitude máxima do SOG contra R_d para as linhas 420,07 e 419,83 nm. A amplitude A é calculada pela equação (4.8) usando $n = 0$ e os parâmetros V_0 , α e ω obtidos do ajuste. Como podemos ver dessas figuras a sensibilidade da detecção optogalvânica é grandemente aumentada quando o ponto de operação na curva $V \times I$ se desloca de valores grandes para valores pequenos de corrente no intervalo de R_d negativo.

As oscilações auto-sustentadas observadas um pouco antes da descarga apagar podem ser explicadas no nosso modelo considerando que quando R_d é negativo e $\left| \frac{R_d}{L_d} \right| > \frac{1}{R_C C_t}$, α se torna negativo, o que significa que as oscilações são amplificadas. No nosso experimento a amplitude das auto-oscilações é limitada a 0,6 V pelo par de diodos.

5. O SINAL OPTOGALVÂNICO INTERMODULADO NA DESCARGA DE CATODO OCO

Neste capítulo apresentamos as medidas do sinal optogalvânico na descarga de catodo oco (81). Estes sinais são gerados pela absorção seqüencial de fótons provenientes de um trem de par de pulsos lasers ultracurtos, variando-se o atraso relativo entre os pulsos do par para diferentes valores da duração temporal dos pulsos. Começaremos apresentando o arranjo experimental e os procedimentos que foram empregados na obtenção dos sinais optogalvânicos intermodulados resolvidos no tempo. Por fim, utilizando um modelo de um átomo de três níveis, propomos uma explicação para as nossas medidas.

5.1 Arranjo experimental para observação dos sinais optogalvânicos intermodulados resolvidos no tempo

A figura 5.1 mostra o arranjo experimental utilizado na obtenção das medidas. Nesta montagem, sinais optogalvânicos intermodulados SOGIM, resolvidos no tempo, excitados no intervalo de 760 a 776 nm, são obtidos pela incidência de dois feixes laser pulsados pelo interior do catodo oco da célula descrita na montagem II (seção 2.1.2). Os pulsos de luz se originam de um laser de titânio-safira (Ti:Safira) (modelo Mira 900, da companhia Coherent) sintonizável com 76 MHz de taxa de repetição, entregando no intervalo de 760 a 780 nm cerca de 200 - 300 mW de potência média com uma duração T_p que varia entre 120 a 300 fs. O laser de Ti:Safira é bombeado por um laser contínuo, da mesma companhia, modelo Verdi V5, baseado num cristal de Neodímio-Vanadato (Nd:YVO₄). O feixe que sai do sistema laser Ti:Safira atinge

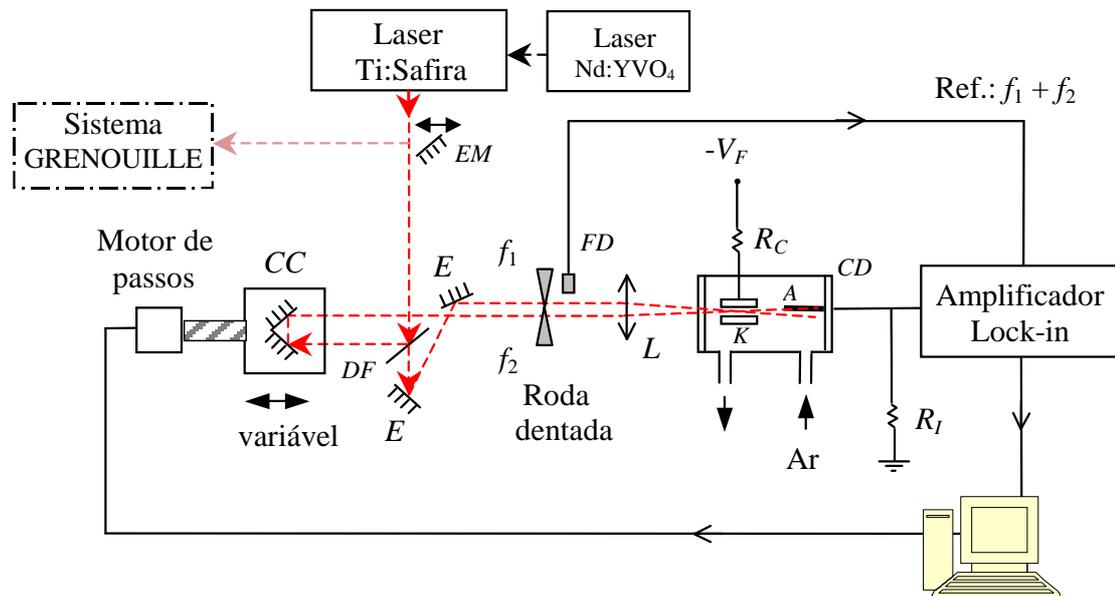


Fig. 5.1: Esquema experimental da montagem para observação e medição dos SOGIM resolvidos no tempo. *EM*: espelho móvel; *CC*: canto de cubo; *DF*: divisor de feixe; *E*: espelho; f_1 e f_2 : frequências da roda dentada; *FD*: fotodiodo; *L*: lente; *CD*: célula de descarga; *K*: catodo oco; *A*: anodo; Ref.: referência.

o divisor de feixe *DF*¹. Pares de pulsos de aproximadamente mesma intensidade são obtidos pela passagem por este divisor de feixe. O atraso relativo entre eles pode ser variado pelo movimento de um canto de cubo *CC* espelhado acoplado a um motor de passos que é controlado pelo computador. Após a linha de atraso, os feixes passam por uma roda dentada que intercepta-os com frequências diferentes ($f_1 \simeq 1,4$ kHz e $f_2 \simeq 1,1$ kHz). Os dois feixes são focalizados por uma lente *L* de comprimento focal de 200 mm na ZLN do catodo oco, sendo a cintura w_o dos feixes na região de cruzamento em torno de $30 \mu\text{m}$. Como já mencionamos na seção 2.2.3, nas condições de operação da descarga, ela apresentava o efeito catodo oco, concentrando a ZLN numa região de aproximadamente 0,1 mm de diâmetro ao longo do eixo da descarga. Como a ZLN é muito estreita, o ajuste do cruzamento dos feixes exatamente dentro desta região é obtido movendo-se a descarga perpendicularmente aos dois feixes laser, ao mesmo tempo em que se monitora a variação da amplitude do SOGIM. Quando o SOGIM atinge um máximo, tem-se a garantia da passagem dos feixes pela ZLN. O volume de interação entre o plasma e a radiação é um elipsóide com semi-eixos $a = c \approx w_o/2$ e $b \approx 20w_o$ (veja fig. 5.2). O ângulo de cruzamento dos feixes é de $\approx 3^\circ$. O sinal optogalvânico induzido pelos dois lasers que consiste na variação de tensão

¹ O sistema GRENOUILLE será apresentado em detalhes na seção 5.1.1.

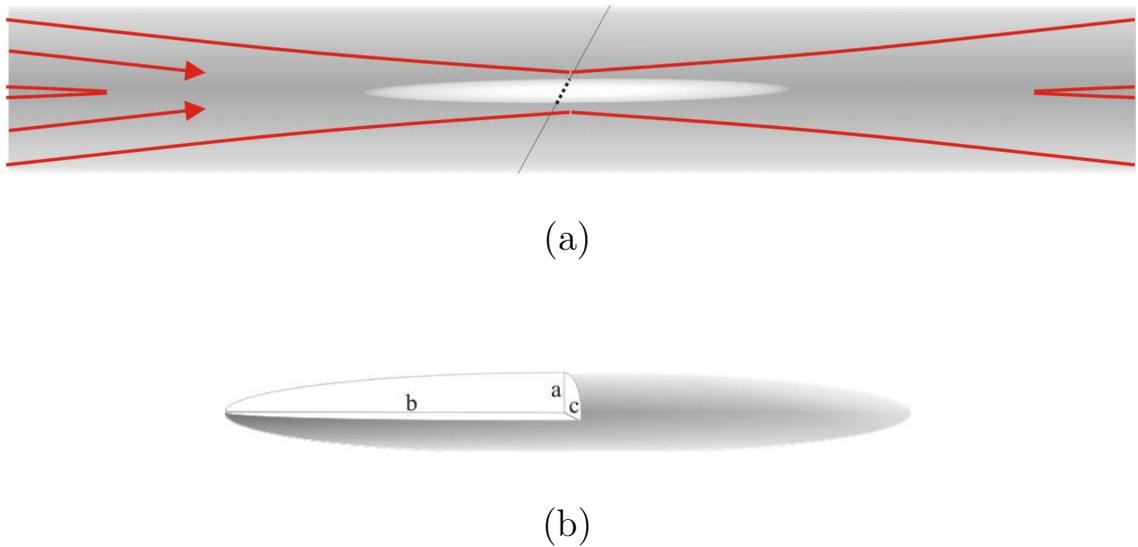


Fig. 5.2: a) Superposição dos feixes laser no plasma. O ângulo de cruzamento entre eles é de aproximadamente 3° . A região clara representa o volume de interação dos feixes com o plasma. A linha diagonal representa a trajetória de um átomo pela região de interação laser-plasma. b) Detalhe reforçando que o volume de interação entre o laser e a descarga é um elipsóide com semi-eixos $a = c \approx w_o/2$ e $b \approx 20w_o$, sendo $w_o \approx 30 \mu\text{m}$ a cintura dos feixes.

sobre R_I (sendo, portanto, um sinal proporcional à variação de corrente pela descarga) é detectado na frequência de intermodulação $f_1 + f_2 = 2,5 \text{ kHz}$ por um amplificador *lock-in* e seu valor, em função do retardo entre os pulsos, é digitalizado e armazenado no computador.

A dependência do SOGIM com a intensidade do laser sintonizado na frequência central de $767,0 \text{ nm}$ é apresentada na figura 5.3. Essa medida foi obtida atenuando-se o laser, antes da sua passagem pelo divisor de feixe DF, com filtros neutros de densidades ópticas diferentes, mantendo-se T_p fixo. Nesta figura, a linha vermelha representa o ajuste obtido utilizando-se uma função linear. Apesar da aparente linearidade da linha do ajuste, a linha que liga os pontos mostra a complexidade do sinal. Esta medida não é elucidativa pois não evidencia o mecanismo não-linear que dá origem ao sinal. Além disso, ao atenuar o laser com os filtros estamos alterando não só a potência média do pulso mas também sua potência de pico. A fim de manter um desses parâmetros fixos, utilizamos o ajuste intracavidade do laser para variar a largura temporal do pulso, pois assim variamos só a sua potência de pico, mantendo a potência média por pulso fixa.

As nossas medidas consistem em registrar sinais optogalvânicos intermodulados, na região de 760 a 776 nm , em função do atraso relativo entre os pulsos de excitação

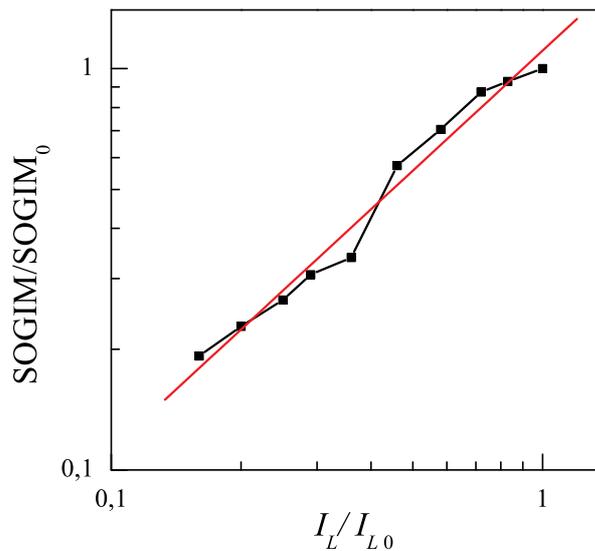


Fig. 5.3: SOGIM em função da atenuação da intensidade do laser. A linha contínua representa o ajuste obtido com uma função linear (inclinação = 0,9931).

para diferentes valores da duração temporal dos pulsos. Uma vez que as medidas dependem também da duração dos pulsos, foi necessário caracterizá-los, determinando sua largura temporal e espectral. Na seção que se segue, passaremos a descrever a técnica empregada na caracterização dos pulsos de femtossegundos.

5.1.1 Medida da largura temporal e espectral dos pulsos ultracurtos

Nesta seção apresentaremos a técnica utilizada neste trabalho para caracterização dos pulsos ultracurtos. Os princípios básicos para geração de pulsos ultracurtos em um laser de Ti:Safira se encontram bem descritos na literatura (82, 83) e, portanto, não serão tratados nesta tese.

O perfil temporal e espectral dos pulsos ópticos ultracurtos foi obtido usando uma versão modificada do método GRENOUILLE (acrônimo para GRating-Eliminated Nononsense Observation of Ultrafast Incident Laser Light E-fields) (84). Esta versão modificada foi idealizada por Heisler e colaboradores (85) que a implementaram no nosso laboratório. Mediante a introdução de um espelho móvel EM na saída do sistema laser (veja fig. 5.1), o feixe é desviado para o sistema GRENOUILLE. A figura 5.4 apresenta a montagem do método GRENOUILLE modificado.

O laser desviado pelo espelho móvel EM , após ser refletido pelo espelho $E1$,

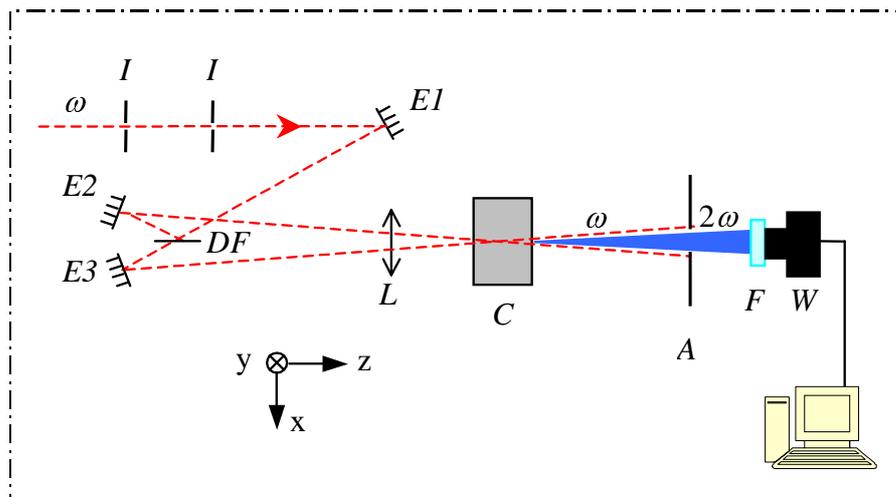


Fig. 5.4: SISTEMA GRENOUILLE - Vista superior da montagem da técnica GRENOUILLE modificada. *I*: íris; *E1* – 3: espelhos; *DF*: divisor de feixe; *L*: lente cilíndrica; *C*: cristal GSH; *A*: filtro espacial; *F*: filtro de cor; *W*: webcam.

atinge um divisor de feixe *DF* que o divide em duas partes de aproximadamente mesma intensidade. Cada feixe, após percorrer caminhos diferentes, é direcionado para uma lente cilíndrica *L*, que os focaliza sobre um cristal *C* tipo BBO² espesso gerador de segundo harmônico (GSH). Este cristal GSH, através de um processo não-linear de mistura de campos, gera um novo pulso de frequência 2ω a partir dos dois pulsos incidentes de frequência ω . Após um alinhamento cuidadoso, os dois feixes são espacialmente sobrepostos no centro do cristal sob um pequeno ângulo que resulta em um atraso variável, ao longo do eixo *x*, dado pelo ângulo de cruzamento e pelo diâmetro dos feixes (veja figura 5.5). O ângulo de cruzamento entre os dois feixes (que define a extensão do atraso entre os feixes que se superpõem no cristal) pode ser nesta montagem alterado movendo o espelho *E2*. A intensidade do segundo harmônico gerado será uma função do atraso entre as frentes de onda, logo ela varia ao longo do eixo *x*.

O espesso cristal tem uma largura de banda de casamento de fase relativamente pequena, então o comprimento de onda para o qual ocorre o casamento de fase varia sensivelmente com o ângulo de incidência em *y* e, conseqüentemente, o 2º harmônico gerado também tem esta dependência em ângulo. Ao longo deste eixo ocorre a focalização dos feixes pela lente cilíndrica ($f=120$ mm), que se dá com um ângulo de convergência grande o suficiente para casar a fase de todos os comprimentos de onda que constituem o pulso. Então, o cristal, além de gerar o segundo harmônico, atua também como um espectrômetro não-linear em 2ω (veja figura 5.6) pois para um pulso

² β -BaB₂O₄ com dimensões $L \times A \times P = 5 \times 6 \times 8$ mm, cortado à 29º para 800 nm.

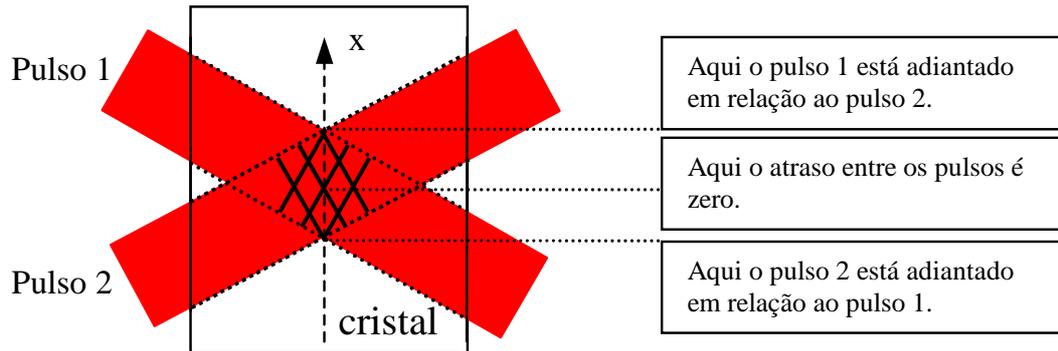


Fig. 5.5: Cruzamento das frentes de onda (linhas contínuas) no cristal.

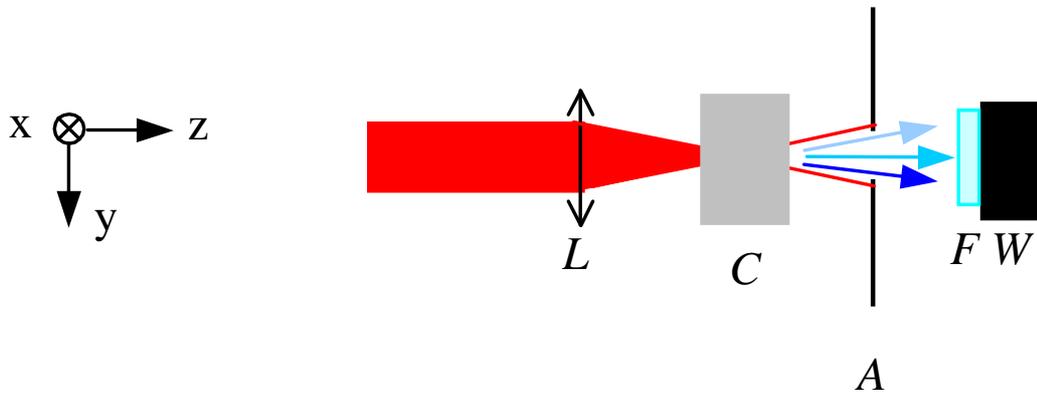


Fig. 5.6: Vista lateral mostrando a dispersão dos comprimentos de onda gerada pelo cristal GSH. L : lente; C : cristal GSH; A : filtro espacial; F : filtro de cor; W : webcam.

de banda larga ocorrerá uma dispersão dos comprimentos de onda na direção y .

O sinal gerado pelo cristal é gravado por uma câmera para internet (webcam) W (resolução de 288 x 352 pixels) que tem um conversor analógico-digital de 8-bit (tecnologia CMOS OmniVision OV7610). Um filtro espacial A colocado após o cristal bloqueia grande parte da passagem da frequência fundamental ω . Na frente da webcam é colocado um filtro de cor F que transmite somente o 2º harmônico 2ω , bloqueando o resíduo da frequência fundamental ω por um fator de 10^5 , abaixo do nível de ruído da webcam. A imagem fornecida pela webcam, chamada espectrograma, é um traçado bidimensional que mostra a composição em frequência ω (na direção y) do 2º harmônico para cada atraso τ (na direção x) entre os dois pulsos incidentes. As figuras 5.7a-b mostram dois espectrogramas típicos obtidos pela webcam para dois pulsos centrados

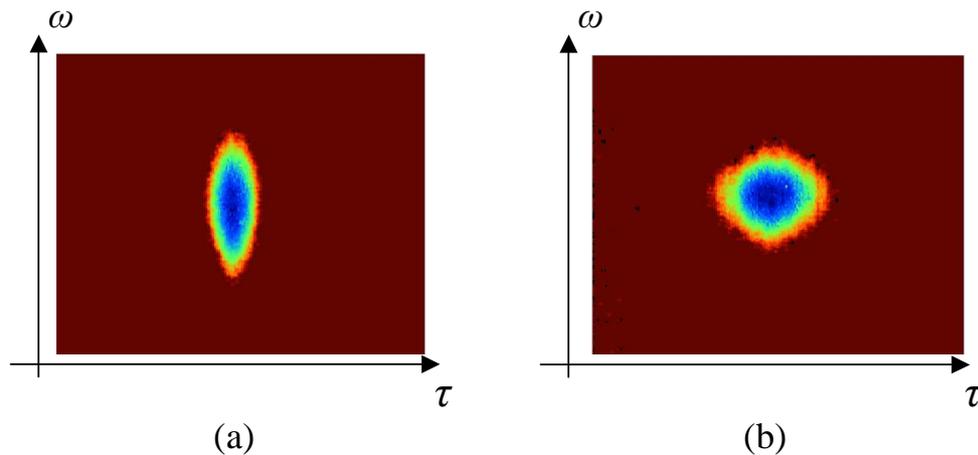


Fig. 5.7: Espectrogramas típicos obtidos pela webcam. a) Pulso temporalmente curto. b) Pulso temporalmente largo.

em 767,0 nm mas com durações diferentes³ (fig. 5.7a para um pulso temporalmente curto e 5.7b para um pulso temporalmente largo). O espectrograma obtido é processado por um programa livre⁴ que recupera o envelope do campo elétrico. Desta maneira conseguimos recuperar o pulso no domínio do tempo e da frequência e, deste modo, além de determinar sua largura temporal e espectral, recuperar a evolução da fase. As intensidades temporal $I_L(\tau)$ e espectral $I_L(\lambda)$ do campo elétrico recuperadas pelo programa iterativo para os pulsos da figura 5.7 estão apresentadas na figura 5.8 (linhas contínuas). As figuras 5.8a-b são para o pulso temporalmente curto e as figuras 5.8c-d, para o pulso temporalmente largo. A duração T_p e a largura de banda espectral $\Delta\lambda_p$ dos pulsos medidos à FWHM estão indicadas nestas figuras. As fases temporal $\phi(\tau)$ e espectral $\phi(\lambda)$ dos pulsos estão apresentadas nestas figuras pelas linhas pontilhadas. Constatamos que as fases espectrais são aproximadamente lineares na região onde o espectro ainda apresenta amplitude considerável. Isto indica que os pulsos gerados pelo laser apresentam muito pouca varredura de frequência (*chirp*), ou seja, são aproximadamente limitados por transformada de Fourier, correspondentes ao TBP (*time bandwidth product*) mínimo de um pulso com perfil temporal secante hiperbólica. O espectro óptico de cada pulso é também medido independentemente por um analisador óptico multicanal usando um espectrômetro Jarrel-Ash de 25 cm que tem uma resolução de 0,3 nm. Esse espectro é usado para verificar a qualidade do espectro recuperado pelo método GRENOUILLE modificado.

³ A duração dos pulsos é alterada no nosso sistema laser inserindo um prisma intracavidade.

⁴ Programa FroGUI, que é o acrônimo para: *Phase retrieval for Frequency-resolved optical gating using genetic algorithms and generalized projections*. Este software foi desenvolvido por Jeff Nicholson, jwn@ofsoptics.com.

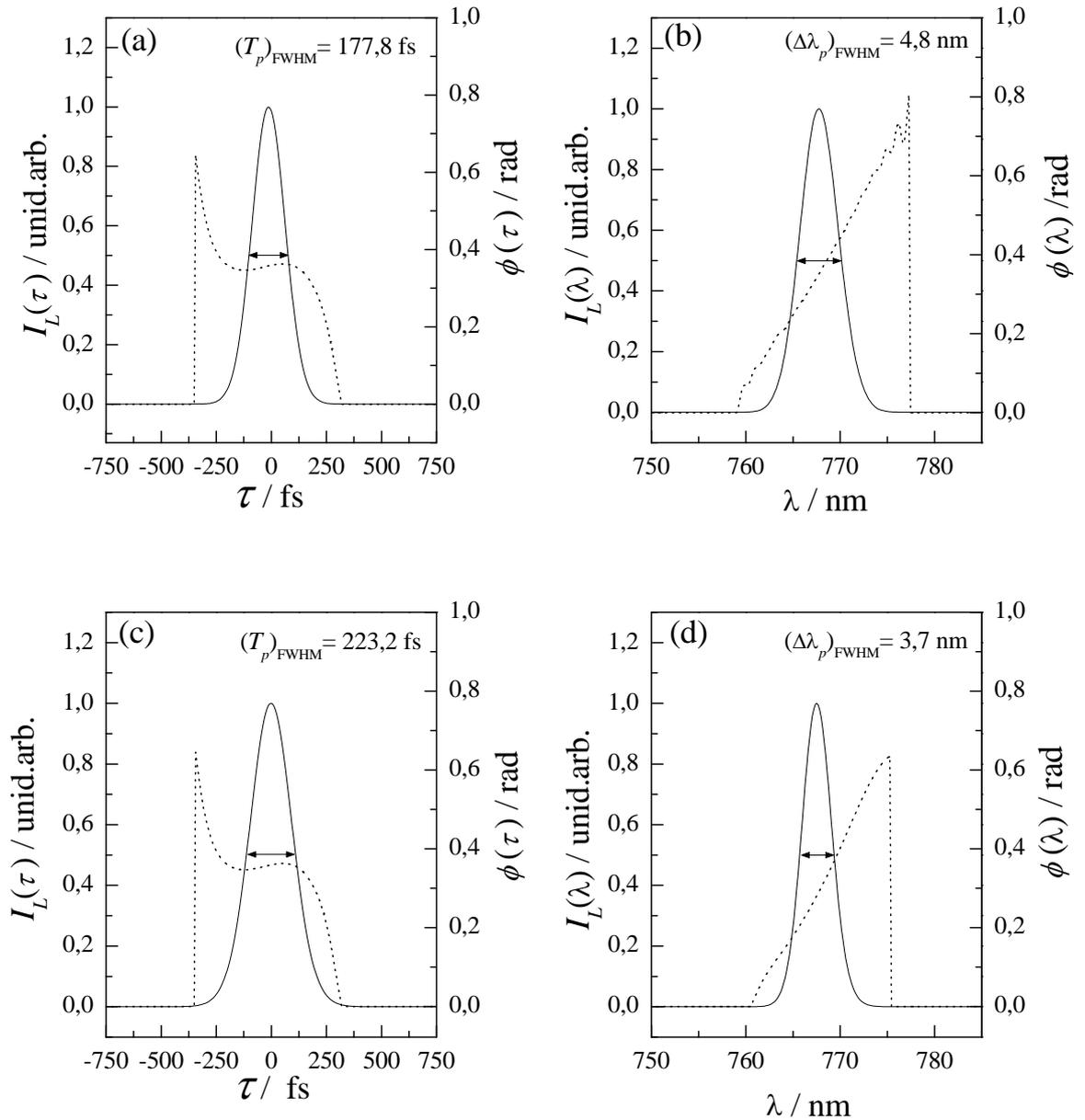


Fig. 5.8: As linhas contínuas indicam as intensidades temporal (a, c) e espectral (b, d) do campo elétrico recuperadas pelo programa iterativo para dois valores da duração temporal do pulso laser centrado em 767,0 nm. As linhas pontilhadas indicam as fases temporal e espectral.

5.2 Resultados obtidos

Com a montagem da figura 5.1 levantamos os SOGIM. Nessas medidas a modulação na tensão através do resistor R_I foi monitorada em função do atraso τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. Nosso trabalho aqui envolveu medidas onde a frequência central ω_L do laser estava ressonante ou quase ressonante com transições de um fóton e de dois fótons. Na tabela 5.1 listamos as transições ressonantes de um fóton (1F) e de dois fótons (2F) para o argônio na região espectral de 751 a 780 nm. Como já mencionado no capítulo 4, a estrutura dos níveis de energia do Ar é descrito pelo esquema de acoplamento $j_c - K$ (72). As transições de 2F podem ser obtidas dos termos para o argônio usando as seguintes regras de seleção: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ e $\Delta l = 0, \pm 2$ ($s \rightarrow s, s \rightarrow d$). A fig. 5.9 é um “panorama” que dá uma visão global das transições ressonantes de 1F e de 2F existentes dentro do intervalo de 751 a 780 nm e de onde a excitação do laser foi centrada. As transições de 1F seguidas pelo símbolo (i), nesta figura, indicam que a absorção de um segundo fóton com esta energia fotoioniza o átomo.

Os sinais medidos estão apresentados nas figuras 5.10 a 5.14. De forma geral, T_p variou de ≈ 120 a 300 fs. Os sinais medidos serão discutidos para duas regiões de atrasos. Na região de atrasos grandes, correspondendo a valores de $|\tau| > 500$ fs, discute-se a dependência da magnitude do SOGIM com o comprimento de onda central e com a largura temporal do pulso laser. Para região em torno do retardo zero ($|\tau| < 500$ fs) analisa-se o seu perfil temporal.

Um exame cuidadoso das medidas revela que na região espectral trabalhada (ver tabela 5.1) há três transições de 1F que determinam a altura do nível de fundo dos sinais, ou seja, a magnitude do SOGIM na região de atrasos grandes. As referidas transições de 1F são em 763,51, 772,37 e 772,42 nm. Essas transições partem de níveis metaestáveis $4s$ que são os estados excitados de mais baixa energia no Ar sendo, portanto, os mais populados da descarga (65). É apontado em muitos artigos na literatura sobre o efeito optogalvânico, o papel relevante que a variação de população dos átomos metaestáveis tem na geração do sinal optogalvânico (1, 29, 30, 86–88). Uma vez que estes átomos de vida longa (tempo de vida da ordem de até milisegundos (89)) têm uma importante participação na ionização de uma descarga gasosa (90), processos que afetam a sua concentração levam a profundas mudanças nos valores de corrente e de tensão da descarga⁵. Da análise das medidas verificamos que a altura do nível de

⁵ De fato, o SOG gerado por um único trem de pulsos que pode ser facilmente obtido com a nossa configuração experimental apresentava, nestes comprimentos de onda, magnitudes da ordem de mV para uma tensão entre os eletrodos de cerca de 284 V.

Tab. 5.1: Transições ressonantes de 1F e de 2F para o Ar na região do infravermelho próximo (76). O * indica transições que partem de níveis metaestáveis.

| λ (nm) | E_i (cm^{-1}) | E_f (cm^{-1}) | Configuração | Tipo de transição |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------------|
| 751,46 | 93750,59 | 107054,27 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 4p \left[\frac{3}{2} \right]_0$ | 1F |
| 751,66* | 94553,66 | 121161,31 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 2F |
| 753,50* | 94553,66 | 121096,60 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | 2F |
| 753,60* | 93143,76 | 119683,08 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 6s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 2F |
| 753,78 | 95399,83 | 121932,85 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 5d \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | 2F |
| 755,91* | 94553,66 | 121011,92 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 4d' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 2F |
| 756,94* | 93143,76 | 119566,03 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{3}{2} \right]_3$ | 2F |
| 757,74 | 95399,83 | 121794,10 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 5d \left[\frac{3}{2} \right]_0$ | 2F |
| 760,43* | 93143,76 | 119444,83 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ | 2F |
| 761,83 | 107496,42 | 120619,02 | $3p^5 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2$ | 1F |
| 762,88 | 107496,42 | 120600,89 | $3p^5 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 1F |
| 763,51* | 93143,76 | 106237,55 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 1F |
| 766,37 | 93750,59 | 119847,77 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 4d \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | 2F |
| 767,01 | 105617,27 | 118651,39 | $3p^5 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 1F |
| 767,19* | 93143,76 | 119212,87 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ | 2F |
| 767,30* | 94553,66 | 120619,02 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2$ | 2F |
| 767,84* | 94553,66 | 120600,89 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 2F |
| 768,95 | 93750,59 | 119760,17 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 6s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | 2F |
| 770,48 | 106237,55 | 119212,87 | $3p^5 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ | 1F |
| 771,25 | 93750,59 | 119683,08 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 6s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 2F |
| 772,37* | 93143,76 | 106087,26 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | 1F |
| 772,42* | 94553,66 | 107496,42 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 3p^5 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 1F |
| 772,80* | 93143,76 | 119023,65 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{7}{2} \right]_4$ | 2F |
| 776,31* | 93143,76 | 118906,61 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 3p^5 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 2F |
| 776,35 | 95399,83 | 121161,32 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 2F |
| 778,31 | 95399,83 | 121096,60 | $3p^5 4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 3p^5 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | 2F |
| 778,38 | 93750,59 | 119444,83 | $3p^5 4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ | 2F |
| 779,86 | 106087,26 | 118906,61 | $3p^5 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 3p^5 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 1F |

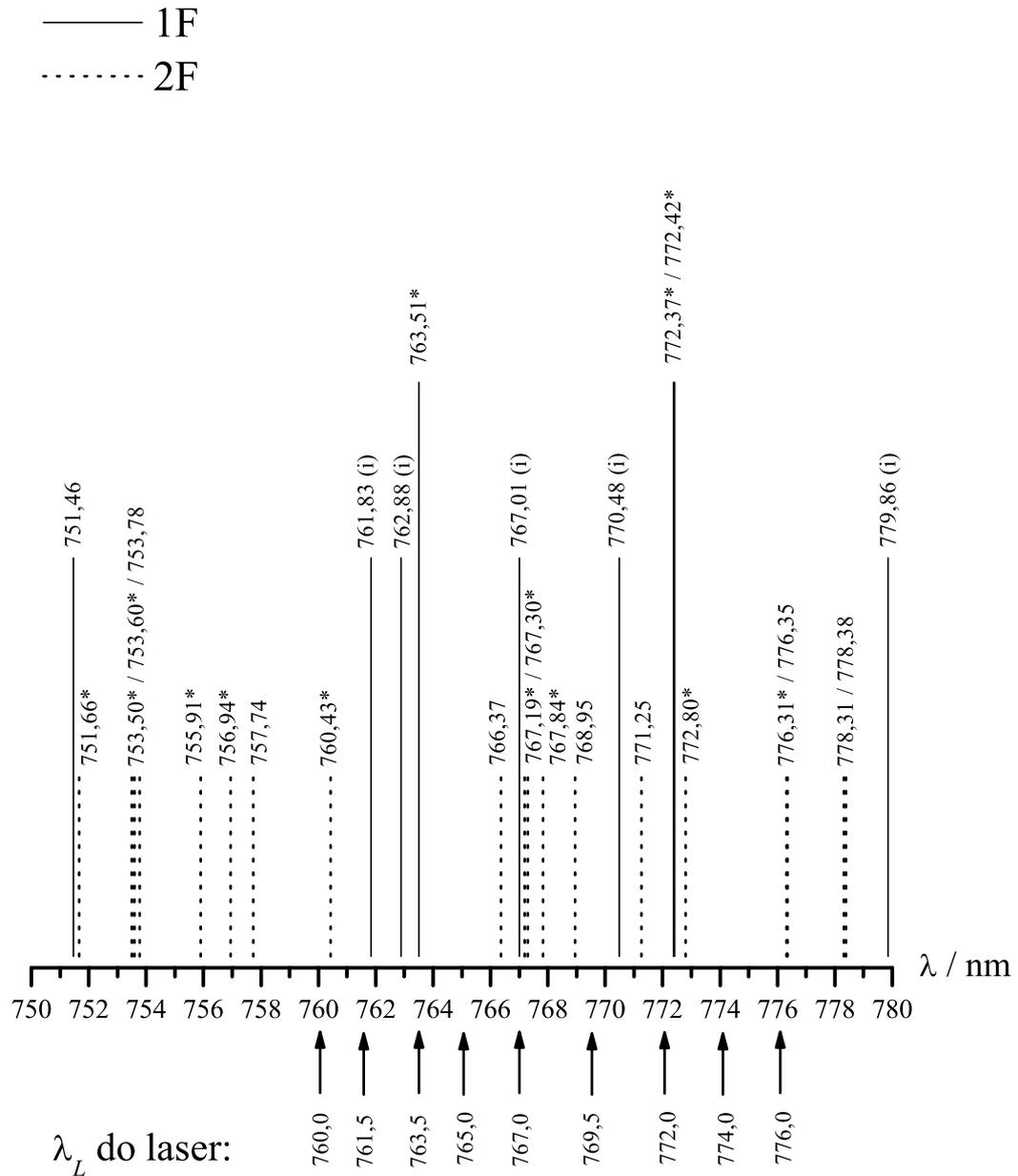


Fig. 5.9: Esquema mostrando as transições ressonantes de 1F e 2F no intervalo de 751 a 780 nm e onde a excitação do laser foi centrada. O símbolo (i) indica que a absorção de um segundo fóton com esta energia fotoioniza o átomo. O * indica transições que partem de níveis metaestáveis.

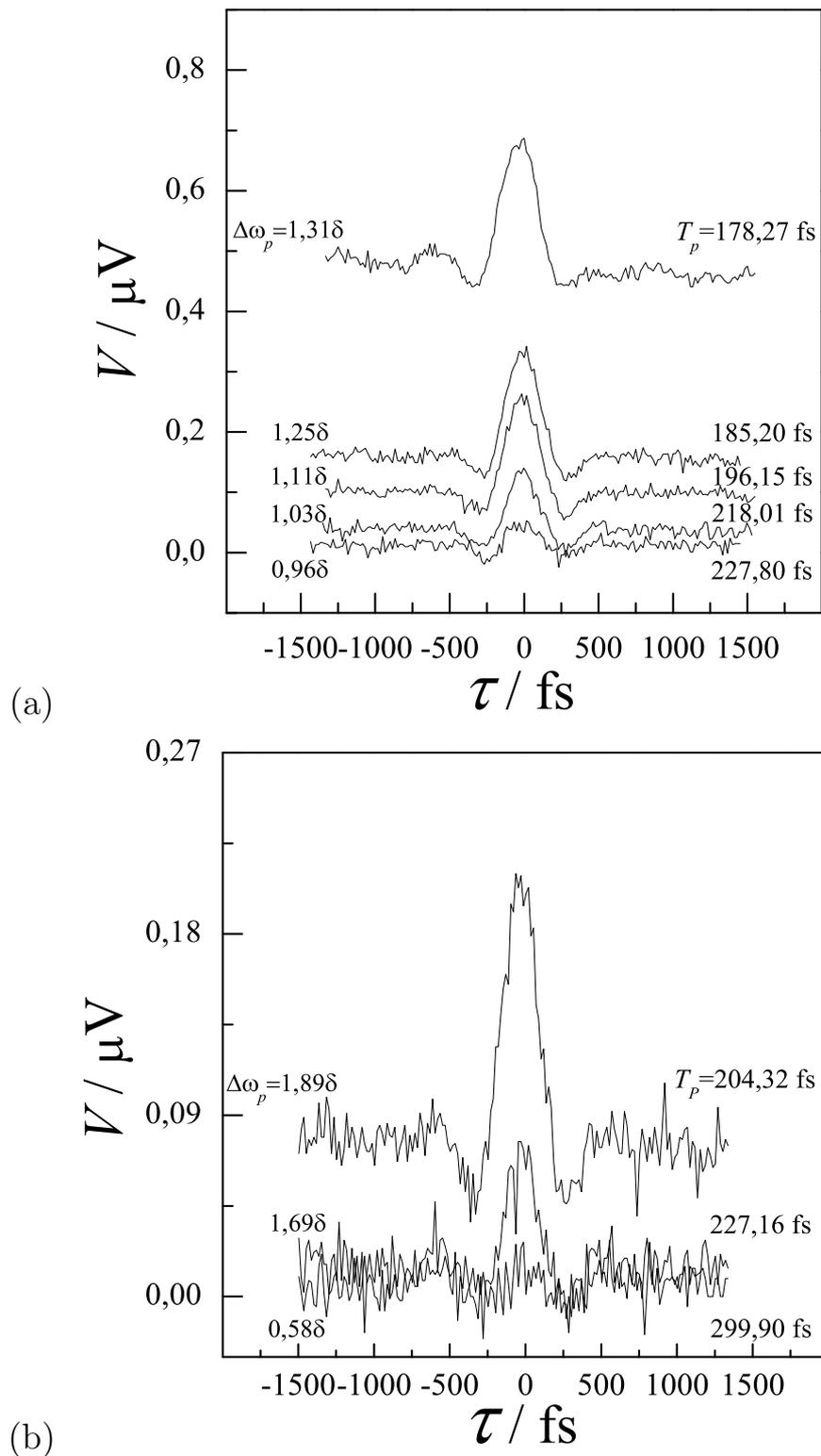


Fig. 5.10: SOGIM excitados em: a) $\lambda_L = 760,0$ nm e b) $\lambda_L = 761,5$ nm em função do atraso temporal τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. A largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ dos pulsos está expressa em função da dessintonia δ entre o laser e a transição de 1F em 763,51 nm.

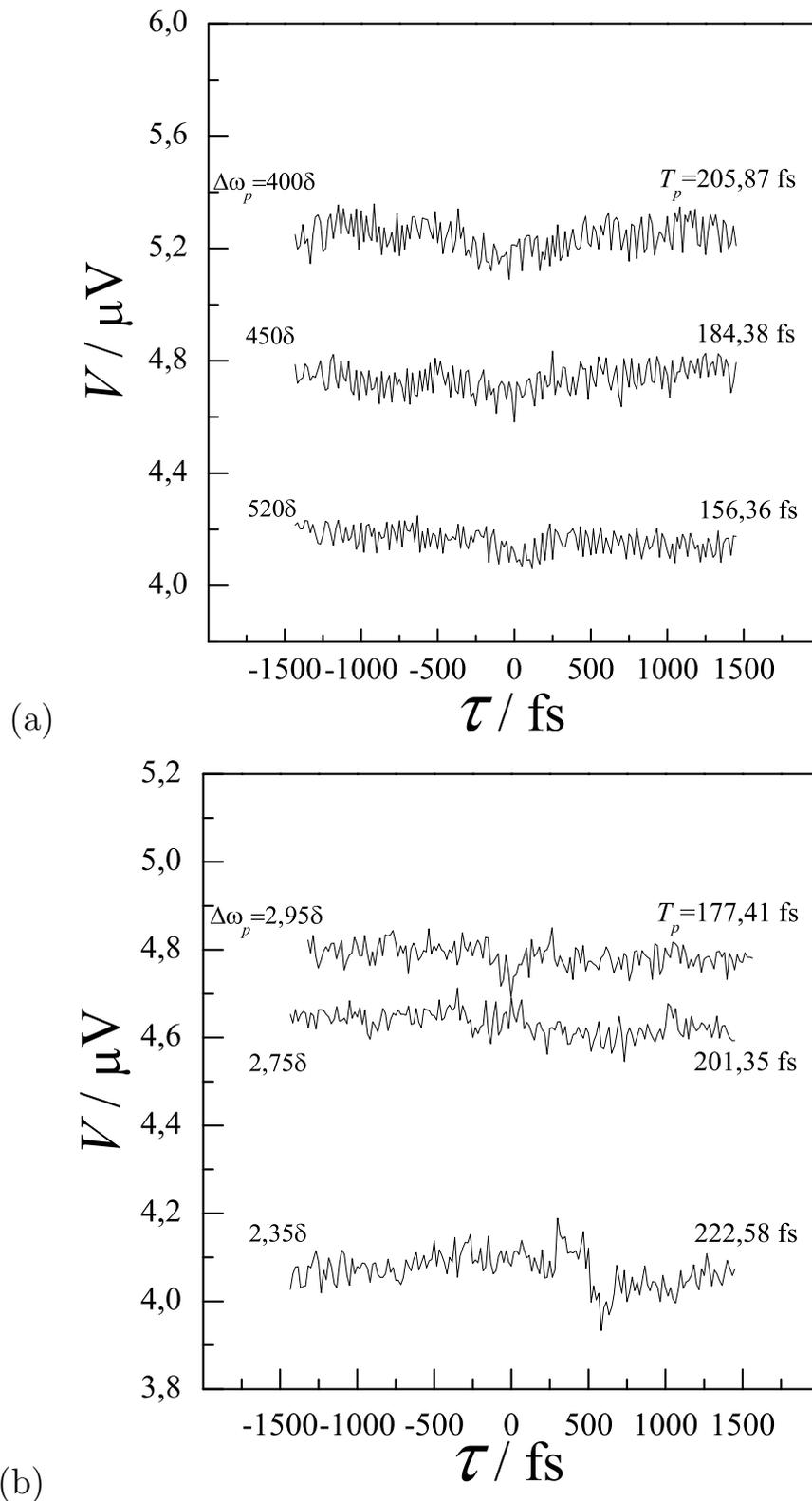


Fig. 5.11: SOGIM excitados em: a) $\lambda_L = 763,5 \text{ nm}$ e b) $\lambda_L = 765,0 \text{ nm}$ em função do atraso temporal τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. A largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ dos pulsos está expressa em função da dessintonia δ entre o laser e a transição de 1F em $763,51 \text{ nm}$.

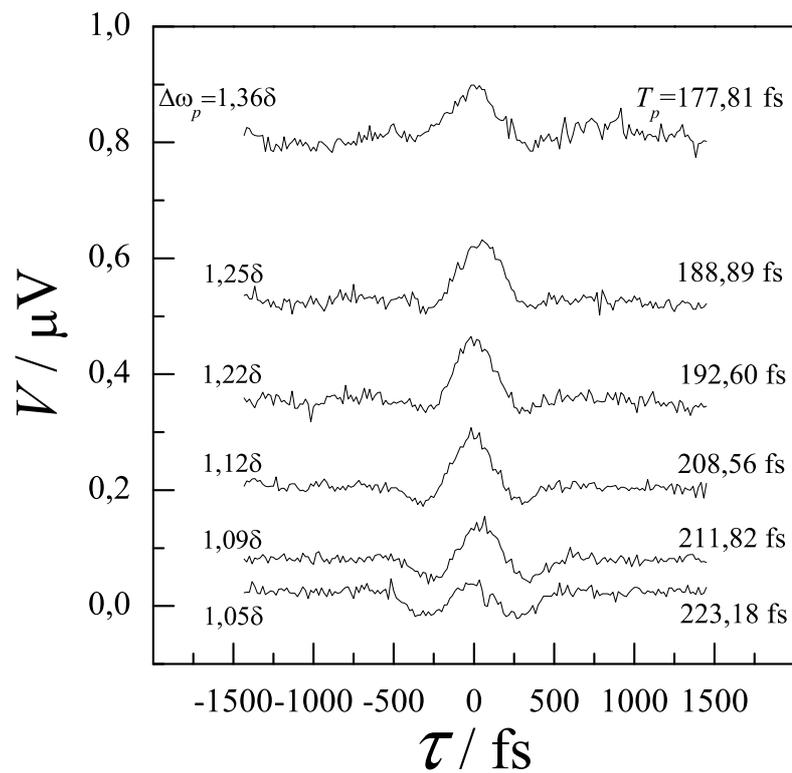


Fig. 5.12: SOGIM excitados em $\lambda_L = 767,0$ nm em função do atraso temporal τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. A largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ dos pulsos está expressa em função da dessintonia δ entre o laser e a transição de 1F em 763,51 nm.

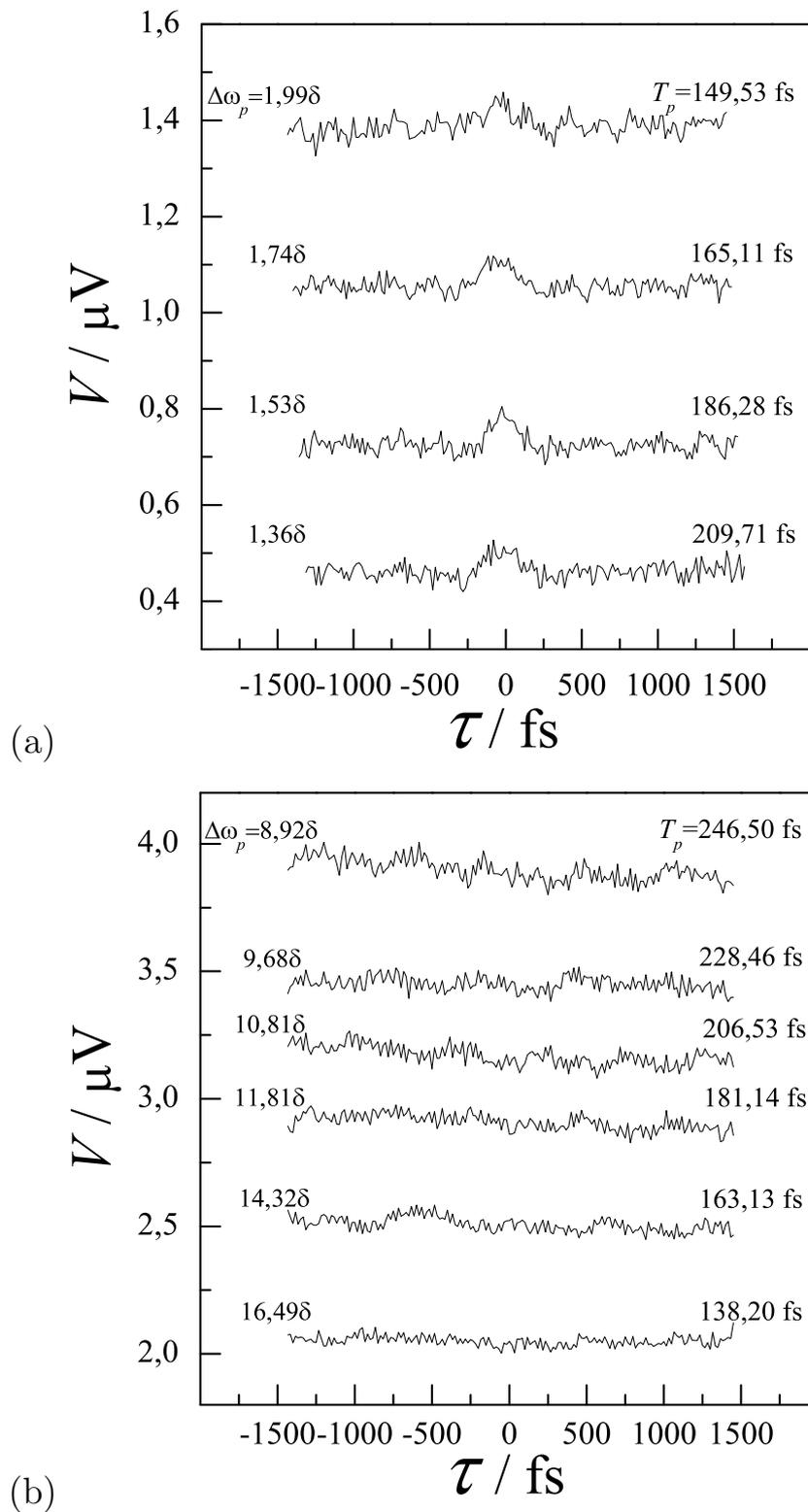


Fig. 5.13: SOGIM excitados em: a) $\lambda_L = 769,5$ nm e b) $\lambda_L = 772,0$ nm em função do atraso temporal τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. A largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ dos pulsos está expressa em função da dessintonia δ entre o laser e a transição de 1F em $772,37$ nm.

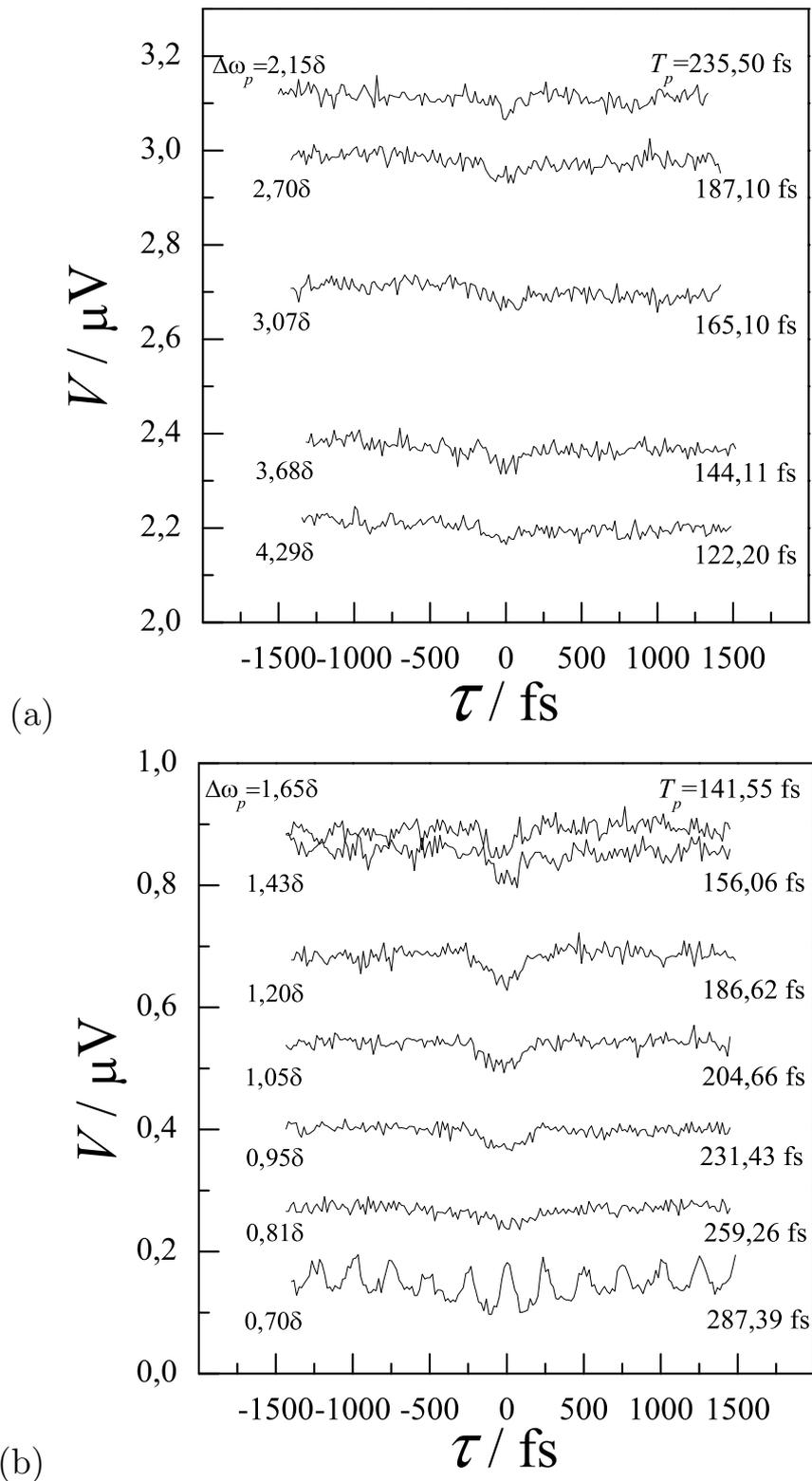


Fig. 5.14: SOGIM excitados em: a) $\lambda_L = 774,0$ nm e b) $\lambda_L = 776,0$ nm em função do atraso temporal τ entre os dois pulsos do laser para diferentes valores da duração temporal T_p dos pulsos. A largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ dos pulsos está expressa em função da dessintonia δ entre o laser e a transição de 1F em 772,37 nm.

fundo dos sinais medidos depende do quão ressonante a excitação laser está de uma dessas transições de 1F e do valor da largura espectral do pulso. Ou seja, a magnitude do SOGIM para $|\tau| > 500$ fs é proporcional à convolução entre o espectro do laser $I_L(\omega - \omega_L)$ e uma dessas transições de 1F de frequência ω_0 com um perfil de linha $L(\omega - \omega_0)$:

$$\text{SOGIM} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_L(\omega - \omega_L) L(\omega - \omega_0) d\omega.$$

Podemos reescrever esta expressão em termos da dessintonia $\delta = \omega_L - \omega_0$ entre o laser e uma das transições de 1F citadas anteriormente como

$$\text{SOGIM}(\Delta\omega_p, \delta) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_L\left(\frac{\omega - \delta}{\Delta\omega_p}\right) L(\omega) d\omega,$$

sendo $\Delta\omega_p$ a largura espectral do pulso laser. Quando a dessintonia δ diminui, a magnitude do nível de fundo dos sinais cresce. Por sua vez, a alteração na duração T_p dos pulsos também influencia o valor do nível de fundo. Como os pulsos são aproximadamente limitados por transformada de Fourier, o efeito de alargar temporalmente o pulso, implica em torná-lo espectralmente mais curto. Então, o estreitamento espectral do pulso, dependendo do valor da dessintonia δ , pode favorecer ou não a convolução entre as duas funções I_L e L . Ou seja, a magnitude do nível de fundo depende se δ é menor ou maior que $\frac{1}{T_p}$.

A figura 5.15 resume as considerações anteriores sobre a dependência do nível de fundo dos sinais com T_p e λ_L . Esse gráfico foi construído tomando-se apenas os valores de SOGIM para $\tau = 1500$ fs. Nele observa-se com facilidade que a altura do nível de fundo dos sinais cresce (decrece) quando o λ_L do laser se aproxima (afasta) das transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm. Nota-se também que a magnitude do nível de fundo aumenta à medida que T_p se alarga (neste caso, $\Delta\omega_p$ diminui) nas medidas onde λ_L do laser se encontrava ressonante ou quase ressonante com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm. Para medidas longe dessas ressonâncias, a magnitude do nível de fundo decresce quando T_p se alarga.

O SOGIM excitado em $\lambda_L = 776,0$ nm apresenta para $T_p = 287,39$ fs um batimento com um período de cerca de 250 fs (veja fig. 5.14b). Este batimento surge do fato de existir duas frequências de 1F dentro da largura de banda do laser: a da 1ª transição em 772,37 nm e a da 2ª transição em 779,86 nm (conforme indicado na tabela 5.1), o que dá uma diferença entre elas equivalente a um período de 268 fs.

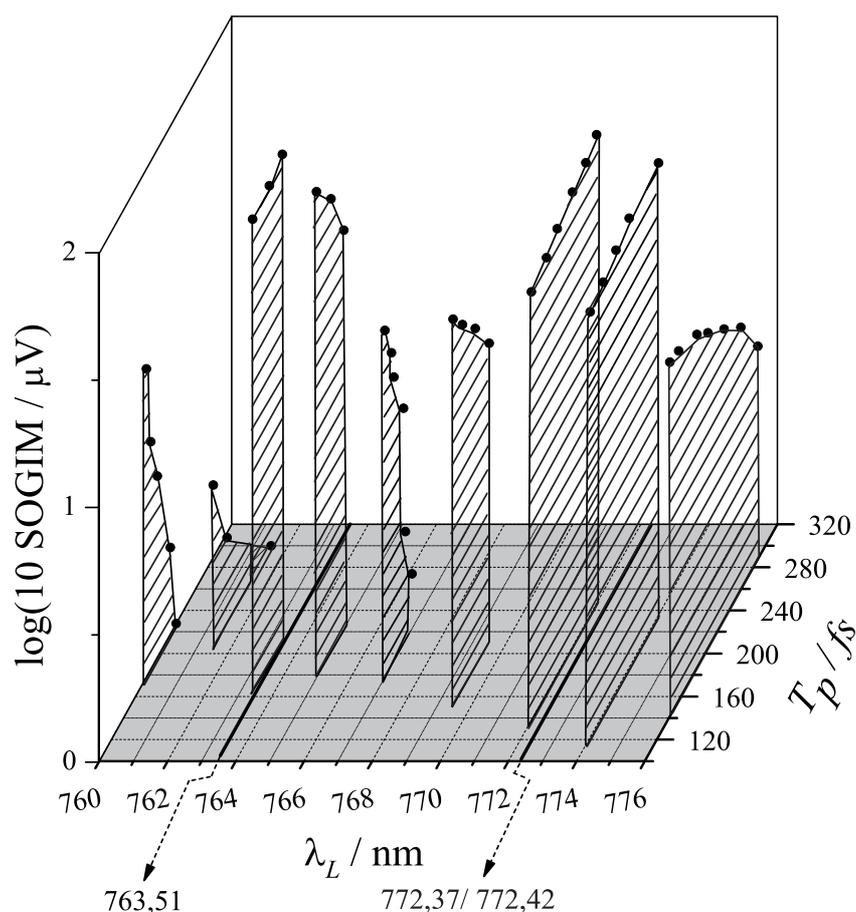


Fig. 5.15: Dependências do nível de fundo do SOGIM com λ_L e T_p para $\tau=1500$ fs.

Outra característica a examinar é o perfil temporal dos sinais em torno do atraso zero. Para $|\tau| \leq T_p$ é esperado que os efeitos de coerência entre os dois fótons se manifestem. A análise que faremos a seguir se baseará nos processos de absorção de dois fótons entre os sistemas tipo Xi (Ξ) apresentados na figura 5.16: (a) absorção de 2F ressonante, (b) absorção de 2F não-ressonante e (c) ionização ressonante de 2F. Os sistemas Vê (\hat{V}) e Lambda (Λ) estão descartados.

Os esquemas que envolvem absorção de dois fótons em sistemas tipo Xi são os processos mais prováveis para explicarem os sinais medidos pois eles levam a variações de população em níveis de alta energia devido a sua configuração em escada. Uma vez que a seção de choque de ionização por colisão com um elétron σ_i e a seção de choque de fotoionização σ_{fi} aumentam com a energia do nível (91–93), popular níveis próximos do limite de ionização implica numa maior contribuição para a geração de pares elétron-íon e, assim, do SOGIM. Esta idéia é reforçada pelo fato dos sinais medidos corresponderem a valores positivos de tensão, isto é, um acréscimo de corrente. Ou

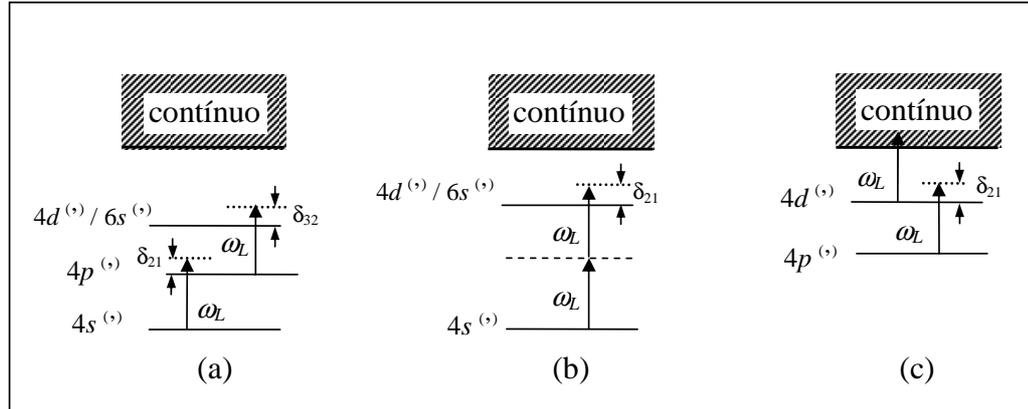


Fig. 5.16: Esquema simplificado dos níveis de energia apresentando os três principais processos de absorção de dois fótons envolvidos nas medidas: (a) absorção de 2F ressonante, (b) absorção de 2F não-ressonante e (c) ionização ressonante de 2F. ω_L é a frequência central do laser. δ_{21} e δ_{32} são as dessintonias entre o laser e a 1ª e da 2ª transição, respectivamente.

seja, novos portadores de carga foram criados após a absorção dos dois fótons. Além disso, a configuração em escada produz uma variação de população para o último nível maior que a produzida pelo sistema V, uma vez que a variação de população do terceiro nível é proporcional a variação de população do primeiro nível. Por sua vez, transições em sistemas tipo Λ , passando ou não pelo contínuo, não ocorrem dentro do nosso intervalo de medida pois a separação entre o primeiro e o terceiro nível, para as transições que obedecem as regras de seleção de 2F, é maior que a largura de banda espectral dos pulsos. As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as possíveis transições de 2F existentes dentro da largura de banda do laser para o pulso temporalmente mais curto.

Avaliando nas tabelas 5.2 e 5.3 as transições excitadas dentro da largura de banda do laser para cada valor de λ_L , percebemos que os SOGIM podem ser classificados espectralmente em apenas dois conjuntos: o conjunto dos sinais que não envolve o processo de fotoionização (isto é: $\lambda_L = 774,0$ e $776,0$ nm) e o conjunto dos sinais que envolve a fotoionização (todos os demais). Dentre os SOGIM onde a fotoionização está presente temos os sinais que são ressonantes ou quase ressonantes com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm ($\lambda_L = 763,5$, 765,0 e 772,0 nm) e os que não são ressonantes com elas ($\lambda_L = 760,0$, 761,5, 767,0 e 769,5 nm). É interessante constatar que os SOGIM do conjunto livre de fotoionização apresentam uma depressão em $\tau = 0$ ⁶. Por sua vez, para o conjunto onde há fotoionização, temos uma estrutura

⁶ A depressão que aparece no sinal excitado em $\lambda_L = 765,0$ nm para $T_p = 222,58$ fs em torno de $\tau = 600$ fs resultou de uma variação brusca na pressão da célula de descarga provocada por um transiente no funcionamento da bomba de vácuo.

Tab. 5.2: Transições de 2F existentes dentro da largura de banda do laser para cada valor de λ_L .

| λ_L (nm) | E_1 (cm^{-1}) | E_2 (cm^{-1}) | E_3 (cm^{-1}) | Identificação da transição |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 760,0 | 93143,76* | 105617,27 | 119444,83 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 107496,42 | 120619,02 | 133776,92 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 107496,42 | 120600,89 | 133758,79 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 106237,55 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| 761,5 | 93143,76* | 105617,27 | 119444,83 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 107496,42 | 120619,02 | 133751,00 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 107496,42 | 120600,89 | 133732,87 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 106237,55 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| 763,5 | 93143,76* | 105617,27 | 119444,83 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 107496,42 | 120619,02 | 133716,60 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 107496,42 | 120600,89 | 133698,47 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 106237,55 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 93750,59 | 106087,26 | 119847,77 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| 765,0 | 107496,42 | 120600,89 | 133672,79 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 106237,55 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 93750,59 | 106087,26 | 119847,77 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| | 105617,27 | 118651,39 | 131723,29 | $4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{1}{2} \right]_1 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 105617,27 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 94553,66* | 107131,71 | 120619,02 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| 767,0 | 93143,76* | 106237,55 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 93750,59 | 106087,26 | 119847,77 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| | 105617,27 | 118651,39 | 131689,20 | $4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{1}{2} \right]_1 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 105617,27 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 94553,66* | 107131,71 | 120619,02 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 93750,59 | 106237,55 | 119760,17 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |

Tab. 5.3: Continuação da Tabela 5.2.

| λ_L (nm) | E_1 (cm^{-1}) | E_2 (cm^{-1}) | E_3 (cm^{-1}) | Identificação da transição |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--|
| 769,5 | 93143,76* | 106087,26 | 118906,61 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 105617,27 | 118651,39 | 131646,74 | $4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{1}{2} \right]_1 - \text{contínuo}$ |
| | 93143,76* | 105617,27 | 119212,87 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3$ |
| | 94553,66* | 107131,71 | 120619,02 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 93750,59 | 106237,55 | 119760,17 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| | 106237,55 | 119212,87 | 132208,32 | $4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3 - \text{contínuo}$ |
| 93750,59 | 106237,55 | 119683,08 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | |
| 772,0 | 93750,59 | 106237,55 | 119760,17 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ |
| | 106237,55 | 119212,87 | 132166,24 | $4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_3 - \text{contínuo}$ |
| | 93750,59 | 106237,55 | 119683,08 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 93143,76* | 106087,26 | 118906,61 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 93143,76* | 105462,76 | 119023,65 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_3 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_4$ |
| 774,0 | 93750,59 | 106237,55 | 119683,08 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 6s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 93143,76* | 105462,76 | 119023,65 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_3 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_4$ |
| | 93143,76* | 106087,26 | 118906,61 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 95399,83 | 108722,62 | 121161,32 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ |
| 776,0 | 93143,76* | 105462,76 | 119023,65 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{5}{2} \right]_3 - 4d \left[\frac{7}{2} \right]_4$ |
| | 93143,76* | 106087,26 | 118906,61 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 94553,66* | 107496,42 | 120600,89 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4d' \left[\frac{3}{2} \right]_2$ |
| | 95399,83 | 108722,62 | 121161,32 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_0 - 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ |
| | 95399,83 | 107496,42 | 121096,60 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1 - 6s' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ |
| | 93750,59 | 106087,26 | 119444,83 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4p \left[\frac{3}{2} \right]_1 - 4d \left[\frac{5}{2} \right]_2$ |

de “W” com um pico coerente em torno do atraso zero para os sinais não-ressonantes com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm e, para os sinais ressonantes ou quase ressonantes com essas transições de 1F, nenhum tipo de estrutura aparece em torno do $\tau = 0$.

As considerações apresentadas aqui explicam em parte as características dos sinais, como por exemplo, o comportamento da linha de base em função da dessintonia δ do laser e da largura temporal T_p dos pulsos. Entretanto, o seu perfil em torno do atraso zero entre os pulsos ainda não foi esclarecido. Para ajudar-nos a entender as características dos SOGIM recorreremos a uma simulação numérica, baseada num modelo de um átomo de 3 níveis interagindo com um trem de par de pulsos ultracurtos. Este modelamento teórico e a simulação serão apresentados nas próximas seções.

5.3 O átomo de três níveis

Nesta seção discutiremos a excitação coerente de um átomo de três níveis, num sistema aberto, pelo campo de um par de pulsos do laser e a sua posterior relaxação parcial na ausência de campo. A escolha de um sistema com apenas três níveis para o átomo de argônio tem como motivo exclusivo a simplificação do nosso trabalho teórico. Primeiramente, iremos obter expressões para o problema quando os três níveis de energia são discretos e, em seguida, quando dois níveis são discretos e o terceiro está no contínuo, incluindo a ocorrência de fotoionização. Essas expressões serão empregadas na simulação dos resultados experimentais obtidos com a descarga de catodo oco. Neste tratamento teórico não foi necessário considerar os efeitos relacionados à propagação do pulso (efeitos de absorção e dispersão) por um meio ressonante (94, 95), pois constatamos ser o meio opticamente fino⁷. No desenvolvimento que se segue utilizaremos o formalismo de amplitudes de probabilidade e não o formalismo baseado na matriz densidade e nas equações de Bloch correspondentes. Isto se justifica apesar de os campos elétricos dos pulsos seqüenciais que saem da cavidade do laser manterem uma relação de fase constante entre si. Segundo Xu e colaboradores (96) um laser de Ti:Safira pode gerar trens de pulsos contendo mais de 10^3 pulsos com fases relativas fixas (o que corresponde a uma duração de alguns microsegundos). O motivo fundamental para o uso do formalismo de amplitudes de probabilidade é que as coerências associadas aos dipolos atômicos relaxam antes da chegada do próximo par de pulsos do laser. O processo de decoerência é devido às colisões com átomos de argônio no estado fundamental

⁷ No nosso experimento obtemos, para o maior coeficiente de absorção α_o calculado, o produto $\alpha_o z \cong 10^{-2} \ll 1$ (z é a distância de propagação do laser pelo meio).

(97) (para a pressão de Ar utilizada na DCO, o tempo de relaxação T_2 da coerência dos dipolos atômicos é cerca de 1 ns ⁸). Isso exclui, portanto, a necessidade de um acompanhamento da relaxação das coerências fazendo uso da matriz densidade. Esta randomização das fases dos dipolos atômicos, a cada nova interação do átomo com o laser, impede a acumulação de coerência (98). Uma vez que o átomo de argônio, que aqui consideramos um sistema de três níveis, se encontra imerso num meio junto com vários outros estados de energia populados pelos processos da descarga e com canais de relaxação entre eles, a evolução temporal das populações dos seus três estados, entre pares de pulsos consecutivos do laser, é analisada através de equações de taxa.

5.3.1 Três níveis discretos

Consideramos um átomo de três níveis não degenerados (99) (veja figura 5.17) numa configuração de escada com estados $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ tendo respectivamente energias E_1 , E_2 e E_3 ($E_3 > E_2 > E_1$). A frequência da transição atômica entre o estado fundamental $|1\rangle$ e o estado intermediário $|2\rangle$ é ω_{12} e, entre o estado fundamental $|1\rangle$ e o estado mais excitado $|3\rangle$ é ω_{13} , onde $\hbar\omega_{ik} = E_k - E_i$.

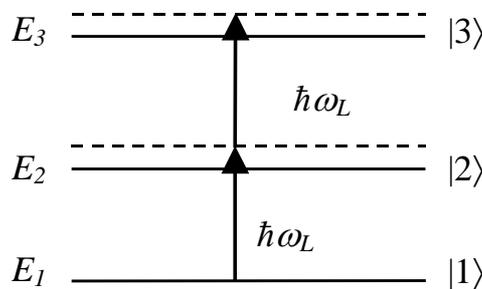


Fig. 5.17: Átomo de três níveis não degenerados.

Vamos definir a energia do estado fundamental como sendo zero. Portanto, segue que as energias dos autoestados são $E_2 = \hbar\omega_{12}$ e $E_3 = \hbar\omega_{13}$. Se o hamiltoniano do átomo opera no estado fundamental, ou no intermediário, ou no mais excitado,

⁸ Usando uma descarga de rádio-freqüência em Ar, Baer (97) mediu um valor para T_2 igual a $(2,5 \pm 0,5)$ ns. Torr.

então

$$H_0|1\rangle = E_1|1\rangle = 0|1\rangle, \quad (5.1a)$$

$$H_0|2\rangle = E_2|2\rangle = \hbar\omega_{12}|2\rangle, \quad (5.1b)$$

$$H_0|3\rangle = E_3|3\rangle = \hbar\omega_{13}|3\rangle. \quad (5.1c)$$

Um estado quântico arbitrário para um sistema é definido como uma combinação linear de todos os possíveis estados multiplicado por um coeficiente dependente do tempo, $|\Psi\rangle = \sum_k a_k(t)|k\rangle$.

Assumimos que $|\Psi\rangle$ é normalizada. Assim, multiplicando $|\Psi\rangle$ por seu conjugado hermitiano, obtemos a equação

$$a_1(t)a_1(t)^\dagger + a_2(t)a_2(t)^\dagger + a_3(t)a_3(t)^\dagger = 1. \quad (5.2)$$

$|a_1|^2$, $|a_2|^2$ e $|a_3|^2$ são as probabilidades de se encontrar o átomo no estado fundamental, intermediário e mais excitado, respectivamente, no instante t . Estes $a_k(t)$ são as amplitudes de probabilidade. É entendendo como estas funções variam no tempo que saberemos como variam os estados e, portanto, como o átomo é afetado pelo campo.

O hamiltoniano total do sistema é dado por $H = H_0 + V$, onde H_0 é o operador hamiltoniano do átomo livre e V é o potencial dependente do tempo que descreve a interação com o campo. Na aproximação em que o átomo é considerado um dipolo elétrico, o hamiltoniano de interação entre o átomo e o campo externo é

$$V = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (5.3)$$

onde e é a carga do elétron, \vec{r} é o vetor posição que localiza o átomo no espaço e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. Considerando que o campo elétrico do pulso de laser de Ti:Safira é plano-polarizado, assumimos que a direção do campo determina a orientação do eixo z no espaço. Assim, o campo elétrico do laser pode ser escrito como

$$\vec{E}_L(\vec{r}, t) = E_L(\vec{k}, \vec{r}, t) \hat{z}, \quad (5.4)$$

sendo \hat{z} um vetor unitário na direção z . Escrevemos $E_L(\vec{k}, \vec{r}, t)$ como uma oscilação harmônica, com frequência igual a frequência central do laser (ω_L), modulada em amplitude por uma função ε que se propaga no mesmo sentido do vetor de propagação \vec{k}

do pulso e com velocidade de grupo v_g :

$$E_L(\vec{k}, \vec{r}, t) = E_0 \left(\frac{\varepsilon\left(t - \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{kv_g}\right) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_L t)}}{2} + c.c. \right). \quad (5.5)$$

Consideramos que a envoltória do pulso ε varia lentamente quando comparada com ω_L e que ela é uma quantidade real ($\varepsilon(t) = \varepsilon^*(t)$) de amplitude máxima unitária. No nosso caso, o meio de propagação é um gás rarefeito e fino e, portanto, mesmo na ressonância, a dispersão é desprezível para o comprimento de propagação. Deste modo, a velocidade de grupo é igual à velocidade de fase. Podemos então reescrever a expressão anterior como

$$E_L(\vec{k}, \vec{r}, t) = E_0 \left(\frac{\varepsilon\left(t - \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{\omega_L}\right) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_L t)}}{2} + c.c. \right). \quad (5.6)$$

Estamos interessados na atuação de um par de pulsos sobre um átomo no meio da descarga. Este par de pulsos se origina da passagem de um único pulso do laser por um divisor de feixes, o qual separa o pulso em duas componentes de mesma amplitude com vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 . Uma das componentes segue por uma linha de atraso antes de se superpor com a outra componente dentro do plasma. O campo elétrico referente a um par de pulsos com atraso temporal relativo τ , propagando-se com pequeno ângulo entre eles, pode ser escrito como

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E(\vec{r}, t) \hat{z} = [E_L(\vec{k}_1, \vec{r}, t) + E_L(\vec{k}_2, \vec{r}, t - \tau)] \hat{z}. \quad (5.7)$$

Entrando com a equação (5.6) na expressão acima vem

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \left[\frac{\varepsilon\left(t - \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{\omega_L}\right) e^{-i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_L t)} + \varepsilon\left(t - \tau - \frac{\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{\omega_L}\right) e^{-i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_L(t - \tau))}}{2} + c.c. \right] \hat{z}. \quad (5.8)$$

Introduzindo as mudanças de variáveis $s = t - \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{\omega_L}$ e $\tau_r = \tau + \frac{\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}}{\omega_L}$, com $\Delta \vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$, temos

$$\vec{E}(s, \tau_r) = E_0 \left[\frac{e^{i\omega_L s} \varepsilon(s) + \varepsilon(s - \tau_r) e^{-i\omega_L \tau_r}}{2} + c.c. \right] \hat{z}. \quad (5.9)$$

Note que na equação anterior o primeiro termo é uma fase comum aos dois pulsos que independe de posição. Agora, para dar conta que os campos elétricos dos pulsos seqüenciais que saem da cavidade do laser podem manter uma relação de fase constante entre si, somamos àquela fase uma fase ϕ ($0 \leq \phi \leq 2\pi$) que representa a fase que os campos do próximo par de pulsos tem em relação ao anterior dentro do trem de pares de pulsos. Também, por conveniência, renomeamos s por t . Assim a expressão (5.9)

fica

$$\vec{E}(t, \tau_r) = E(t, \tau_r) \hat{z} = E_0 \left[e^{i\phi} e^{i\omega_L t} \frac{\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r) e^{-i\omega_L \tau_r}}{2} + c.c. \right] \hat{z}. \quad (5.10)$$

Finalmente, o hamiltoniano de interação do átomo com pares de pulsos consecutivos de laser, que possuem fases relativas diferentes, pode agora ser reescrito como

$$V = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(t, \tau_r) = -e\vec{r} \cdot \hat{z} E_0 \left[e^{i\phi} e^{i\omega_L t} \frac{\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r) e^{-i\omega_L \tau_r}}{2} + c.c. \right]. \quad (5.11)$$

Então, a equação de Schrödinger dependente do tempo fica

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle = (H_0 + V) |\Psi\rangle. \quad (5.12)$$

Escrevendo $|\Psi\rangle$ como $\sum_{k=1}^3 a_k(t) |k\rangle$ e substituindo este resultado na equação (5.12) vem

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{k=1}^3 a_k(t) |k\rangle &= (H_0 + V) \sum_{k=1}^3 a_k(t) |k\rangle, \\ i\hbar \sum_{k=1}^3 \dot{a}_k(t) |k\rangle &= \sum_{k=1}^3 a_k(t) (E_k + V) |k\rangle. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Multiplicando a equação (5.13) por um $\langle i|$ arbitrário temos

$$i\hbar \sum_{k=1}^3 \dot{a}_k(t) \langle i|k\rangle = \sum_{k=1}^3 a_k(t) (E_k \langle i|k\rangle + \langle i|V|k\rangle). \quad (5.14)$$

O termo ainda não definido nestas equações é $\langle i|V|k\rangle$, que é um elemento de matriz para o hamiltoniano de interação

$$\langle i|V|k\rangle = \langle i|(-e\vec{r} \cdot \vec{E}(t, \tau_r))|k\rangle. \quad (5.15)$$

O único operador é o vetor posição. Esta expressão pode então ser reescrita como

$$\begin{aligned} \langle i|V|k\rangle &= -\langle i|e\vec{r}|k\rangle \cdot \vec{E}(t, \tau_r) \\ &= -\vec{\mu}_{ik} \cdot \vec{E}(t, \tau_r), \end{aligned} \quad (5.16)$$

onde $\langle i|e\vec{r}|k\rangle \equiv \vec{\mu}_{ik}$ é o elemento de matriz para o momento de dipolo elétrico.

O elemento de matriz do momento de dipolo determina se uma particular

transição é ou não é permitida. $1 \rightarrow 2$ ou $2 \rightarrow 1$ e $2 \rightarrow 3$ ou $3 \rightarrow 2$ são transições possíveis. Como $\langle 1|V|2 \rangle = \langle 2|V|1 \rangle$ e $\langle 2|V|3 \rangle = \langle 3|V|2 \rangle$ podemos escrever a equação (5.14)

$$i\hbar\dot{a}_1(t) = E_1 a_1(t) - a_2(t)(\vec{\mu}_{12} \cdot E(t, \tau_r)\hat{z}), \quad (5.17a)$$

$$i\hbar\dot{a}_2(t) = E_2 a_2(t) - a_1(t)(\vec{\mu}_{12} \cdot E(t, \tau_r)\hat{z}) - a_3(t)(\vec{\mu}_{23} \cdot E(t, \tau_r)\hat{z}), \quad (5.17b)$$

$$i\hbar\dot{a}_3(t) = E_3 a_3(t) - a_2(t)(\vec{\mu}_{23} \cdot E(t, \tau_r)\hat{z}). \quad (5.17c)$$

Procuramos soluções da forma

$$\begin{aligned} a_1(t) &= c_1(t), \\ a_2(t) &= c_2(t)e^{-i\omega_L t}, \\ a_3(t) &= c_3(t)e^{-2i\omega_L t}. \end{aligned}$$

Esta transformação define um sistema chamado de onda girante que gira na frequência do campo eletromagnético. No sistema de onda girante, as equações (5.17a-c) ficam

$$\dot{c}_1(t) = ic_2(t) \left[\frac{\vec{\mu}_{12} \cdot \hat{z} E(t, \tau_r)}{\hbar} \right] e^{-i\omega_L t}, \quad (5.18a)$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_2(t) &= ic_2(t)(\omega_L - \omega_{12}) + ic_1(t) \left[\frac{\vec{\mu}_{12} \cdot \hat{z} E(t, \tau_r)}{\hbar} \right] e^{i\omega_L t} + \\ &ic_3(t) \left[\frac{\vec{\mu}_{23} \cdot \hat{z} E(t, \tau_r)}{\hbar} \right] e^{-i\omega_L t}, \end{aligned} \quad (5.18b)$$

$$\dot{c}_3(t) = ic_3(t)(2\omega_L - \omega_{13}) + ic_2(t) \left[\frac{\vec{\mu}_{23} \cdot \hat{z} E(t, \tau_r)}{\hbar} \right] e^{i\omega_L t}, \quad (5.18c)$$

Devemos agora substituir a expressão (5.10) para o campo elétrico nas equações (5.18a-c). Note que estas últimas equações envolvem a multiplicação do campo elétrico $E(t, \tau_r)$ com as exponenciais $e^{i\omega_L t}$ e $e^{-i\omega_L t}$. Fazendo estas multiplicações separadamente encontramos

$$E(t, \tau_r)e^{i\omega_L t} = E_0 e^{i\phi} \left(\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{i\omega_L \tau_r} \right), \quad (5.19)$$

$$E(t, \tau_r)e^{-i\omega_L t} = E_0 e^{i\phi} \left(\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{-i\omega_L \tau_r} \right), \quad (5.20)$$

onde fizemos o uso da aproximação da onda girante (que consiste em desprezar as oscilações com o dobro da frequência do laser). Agora podemos substituir as equações

acima nas expressões (5.18a-c) que ficam

$$\dot{c}_1(t) = ie^{i\phi} \frac{\vec{\mu}_{12} \cdot \hat{z}}{\hbar} \left[\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{-i\omega_L \tau_r} \right] c_2(t) E_0, \quad (5.21a)$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_2(t) = & i(\omega_L - \omega_{12})c_2(t) + ie^{i\phi} \frac{\vec{\mu}_{12} \cdot \hat{z}}{\hbar} \left[\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{i\omega_L \tau_r} \right] c_1(t) E_0 + \\ & ie^{i\phi} \frac{\vec{\mu}_{23} \cdot \hat{z}}{\hbar} \left[\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{-i\omega_L \tau_r} \right] c_3(t) E_0, \end{aligned} \quad (5.21b)$$

$$\dot{c}_3(t) = i(2\omega_L - \omega_{13})c_3(t) + ie^{i\phi} \frac{\vec{\mu}_{23} \cdot \hat{z}}{\hbar} \left[\frac{\varepsilon(t)}{2} + \frac{\varepsilon(t - \tau_r)}{2} e^{i\omega_L \tau_r} \right] c_2(t) E_0. \quad (5.21c)$$

Resolvendo estas equações encontraremos c_1 , c_2 e c_3 . A população ρ_n dos níveis, logo após a passagem do par de pulsos, será $\rho_1 = |c_1|^2$, $\rho_2 = |c_2|^2$ e $\rho_3 = |c_3|^2$ ⁹. Para obter a solução das equações (5.21a-c) precisamos dos momentos de dipolo das transições.

O momento de dipolo $\vec{\mu}_{ik} \equiv \langle i | e\vec{r} | k \rangle$ entre dois níveis não degenerados i e k (onde $E_i < E_k$) está relacionado com a probabilidade de emissão espontânea A_{ki} através da expressão (100)

$$A_{ki} = \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \vec{r} | k \rangle|^2 \quad [\text{s}^{-1}], \quad (5.22)$$

sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo e c a velocidade da luz no vácuo.

Uma questão que devemos considerar agora é como a análise feita até aqui pode ser adaptada ao caso em que as transições acontecem entre níveis degenerados como ocorre no argônio. Um átomo que se encontra em um nível de energia caracterizado pelo número quântico momento angular total J pode existir em qualquer uma das $2J+1$ possíveis orientações com respeito a qualquer eixo de referência, tal como o vetor campo elétrico do laser. Cada orientação, identificada pelo número quântico magnético M , tem um valor diferente para o ângulo entre o momento de dipolo atômico e o vetor campo elétrico na expressão $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$. Portanto a nossa descrição quântica do átomo deve ser adaptada, incorporando novos números quânticos: J e M . Isto não altera a obtenção das equações (5.21a-c), mas influi na determinação do momento de dipolo de cada transição pois agora a probabilidade de emissão espontânea A_{ki} leva em conta que pode existir mais de um caminho entre os estados $|k\rangle$ e $|i\rangle$. Quando apenas o nível de baixo é degenerado, a taxa total de decaimento espontâneo será a soma das probabilidades de transição de todos os possíveis canais de decaimento para o nível inferior, então

$$A_{ki} = \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \sum_{M_i} |\langle i J_i M_i | \vec{r} | k \rangle|^2 \quad [\text{s}^{-1}], \quad (5.23)$$

⁹ Cada c_n abre em parte real e imaginária levando a uma duplicação das equações (5.21a-c).

onde J_i e M_i são os números quânticos atrelados ao número quântico i . Se agora o nível superior é também degenerado esperamos intuitivamente que os diferentes estados degenerados $|kJ_kM_k\rangle$ irão decair todos com a mesma taxa. Se isto não fosse verdade, existiria uma direção preferencial no espaço e a polarização da radiação emitida mudaria com o tempo. A eq. (5.23) também dá, então, a taxa de decaimento radiativo entre dois níveis degenerados k e i . Vamos porém reescrevê-la introduzindo uma soma adicional sobre M_k e, dividindo-a pela degenerescência $g_k = 2J_k + 1$ do nível superior, temos

$$A_{ki} = \frac{e^2\omega_{ik}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3 g_k} \sum_{M_i M_k} |\langle iJ_i M_i | \vec{r} | kJ_k M_k \rangle|^2 \quad [\text{s}^{-1}]. \quad (5.24)$$

Nós precisamos saber avaliar o elemento de matriz associado ao operador \vec{r} na equação anterior. Quando o momento angular é conservado, então as autofunções correspondentes aos possíveis estados de nosso sistema também são autofunções de J^2 e J_z . Esta situação impõe vínculos sobre a dinâmica do sistema e tiramos vantagem disso através do formalismo de tensores irredutíveis. Para um tensor irredutível de ordem k , T^k , há um conjunto de $q = 2k + 1$ ($q = -k, -k + 1, \dots, +k$) operadores $T_q^{(k)}$ que devem se transformar frente a uma rotação seguindo as regras que governam os esféricos harmônicos de ordem k . Um vetor é um tensor irredutível de ordem $k = 1$ e, assim, no nosso caso \vec{r} está associado a 3 tensores $r_q^{(1)}$ com $q = -1, 0, 1$. Nesse contexto podemos reescrever a equação (5.24) como (99)

$$A_{ki} = \frac{e^2\omega_{ik}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3 g_k} \sum_{M_i M_k} \sum_q |\langle iJ_i M_i | r_q^{(1)} | kJ_k M_k \rangle|^2 \quad [\text{s}^{-1}], \quad (5.25)$$

onde os possíveis valores de q indicam as três polarizações que o fóton gerado no decaimento espontâneo pode assumir.

Empregando a teoria quântica do momento angular (99), fazemos uso do teorema de Wigner-Eckart para extrair do elemento de matriz da equação (5.25) a dependência em relação aos números quânticos magnéticos. Segundo esse teorema, na equação anterior, o elemento de matriz formado por autofunções de J^2 e J_z pode ser escrito como

$$\langle iJ_i M_i | r_q^{(1)} | kJ_k M_k \rangle = (-1)^{J_k - M_k} \begin{pmatrix} J_k & 1 & J_i \\ -M_k & q & M_i \end{pmatrix} \langle iJ_i || \vec{r} || kJ_k \rangle. \quad (5.26)$$

O fator entre parênteses é o símbolo de Wigner 3- j : na primeira linha escrevemos na seqüência o momento angular total J_k do nível superior, o índice $k = 1$ do tensor $r_q^{(1)}$ e o momento angular total J_i do nível inferior; na seqüência da segunda linha temos

o número quântico magnético do nível superior negativo $-M_k$, o índice q do tensor $r_q^{(1)}$ e o número quântico magnético do nível inferior M_i . O elemento de matriz após o símbolo de Wigner 3- j é denominado de elemento de matriz reduzido; note que ele agora não depende mais de q e nem de M_i ou M_k .

A finalidade da equação (5.26) é agrupar a informação contida no elemento de matriz de uma forma diferente. Fatora-se toda a dependência angular em termos do símbolo de Wigner 3- j ; ele contém toda dependência geométrica ou rotacional do elemento de matriz $\langle iJ_i M_i | r_q^{(1)} | kJ_k M_k \rangle$. O elemento de matriz reduzido, por sua vez, não depende da escolha da orientação do sistema de referência. De fato ele só depende das propriedades dinâmicas do sistema. Com essa formatação será mais fácil obter uma expressão para o momento de dipolo elétrico.

O somatório na equação (5.25) pode agora ser escrito como

$$\begin{aligned} \sum_{q, M_i, M_k} |\langle iJ_i M_i | r_q^{(1)} | kJ_k M_k \rangle|^2 &= \sum_{q, M_i, M_k} \begin{pmatrix} J_k & 1 & J_i \\ -M_k & q & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_k & 1 & J_i \\ -M_k & q & M_i \end{pmatrix} \times \\ &\times |\langle iJ_i || \vec{r} || kJ_k \rangle|^2 \\ &= \sum_q \frac{1}{3} |\langle iJ_i || \vec{r} || kJ_k \rangle|^2 = |\langle iJ_i || \vec{r} || kJ_k \rangle|^2. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Para obter a expressão anterior fizemos uso do seguinte resultado para a soma finita de dois símbolos de Wigner-3 j

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_4 & j_3 \\ m_1 & m_4 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j_2 j_4} \delta_{m_2 m_4}}{2j_2 + 1}, \quad (5.28)$$

onde $j_1 = J_k$, $j_2 = j_4 = 1$, $j_3 = J_i$, $m_1 = -M_k$, $m_2 = m_4 = q$ e $m_3 = M_i$ sendo $q = 0, \pm 1$.

Definindo $e^2 |\langle iJ_i || \vec{r} || kJ_k \rangle|^2 \equiv \mu_{ik}^2$, obtemos das equações (5.25) e (5.27)

$$\mu_{ik} = \sqrt{\frac{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_{ik}^3} g_k A_{ki}} \quad [\text{C.m}], \quad (5.29)$$

que é a expressão usada para o momento de dipolo na resolução das equações (5.21a-c).

Tendo em mente as considerações anteriores, voltamos a analisar as equações (5.21a-c). Usando a notação de tensores irredutíveis, podemos escrever o produto

$\vec{\mu}_{ik} \cdot \hat{z}$ nessas equações como sendo $\langle iJ_iM_i|er_0^{(1)}|kJ_kM_k\rangle$. Tomando E_0 como a amplitude máxima do campo elétrico (eq. (5.10)), é usual definir a quantidade

$$\frac{\langle iJ_iM_i|er_0^{(1)}|kJ_kM_k\rangle E_0}{2\hbar} \equiv \Omega_{ik}$$

como sendo a freqüência de Rabi da transição $i \leftrightarrow k$; ela é a freqüência com que o átomo faz a transição.

Empregando o teorema de Wigner-Eckart (eq. (5.26)) reescrevemos a freqüência de Rabi como

$$\Omega_{ik} = \frac{E_0}{2\hbar} (-1)^{J_k - M_k} \begin{pmatrix} J_k & 1 & J_i \\ -M_k & 0 & M_i \end{pmatrix} \langle iJ_i || e\vec{r} || kJ_k \rangle, \quad (5.30)$$

onde, ao fazer $q=0$, explicitamente levamos em conta que o campo é plano-polarizado e que a direção do campo determina \hat{z} . Assim, fica evidenciado que a freqüência de Rabi depende, através de um símbolo de Wigner 3- j , dos números quânticos magnéticos. Isto implica que, quando consideramos uma transição entre níveis degenerados, na verdade há várias possibilidades de efetuar a transição. Todas elas são compatíveis com as regras de seleção permitidas entre os subníveis e cada uma delas, em função do respectivo símbolo de Wigner 3- j , tem uma freqüência de Rabi distinta. Portanto, conclui-se que não há uma única freqüência de Rabi apropriada para uma transição entre níveis degenerados. Em vista disso, adota-se uma freqüência quadrática média dada por (99)

$$\bar{\Omega}_{ik} = \sqrt{\sum_{M_i M_k} (\Omega_{ik})^2}. \quad (5.31)$$

Combinando os resultados das equações (5.28) e (5.30) com a equação (5.31) vem

$$\bar{\Omega}_{ik} = \sqrt{\frac{1}{3} |\langle iJ_i || e\vec{r} || kJ_k \rangle|^2 \left| \frac{E_0}{2\hbar} \right|^2}, \quad (5.32)$$

ou seja,

$$\bar{\Omega}_{ik} = \sqrt{\frac{1}{3} \mu_{ik}^2 \left| \frac{E_0}{2\hbar} \right|^2}, \quad (5.33)$$

e usando μ_{ik} dado pela eq. (5.29)

$$\bar{\Omega}_{ik} = \frac{E_0}{2\hbar} \sqrt{\frac{g_k \pi \epsilon_0 \hbar c^3 A_{ki}}{\omega_{ik}^3}} \quad [\text{s}^{-1}]. \quad (5.34)$$

Finalmente reescrevemos as equações (5.21a-c) empregando as frequências de Rabi média correspondentes às transições

$$\dot{c}_1(t) = ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{12} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{-i\omega_L\tau_r}] c_2(t), \quad (5.35a)$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_2(t) = & i(\omega_L - \omega_{12})c_2(t) + ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{12} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{i\omega_L\tau_r}] c_1(t) + \\ & ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{23} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{-i\omega_L\tau_r}] c_3(t), \end{aligned} \quad (5.35b)$$

$$\dot{c}_3(t) = i(2\omega_L - \omega_{13})c_3(t) + ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{23} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{i\omega_L\tau_r}] c_2(t). \quad (5.35c)$$

Devemos resolver essas equações para se obter a população ρ_n dos níveis logo após a passagem do par de pulsos do laser pelo meio da descarga. Agora, a seguir, analisamos como se comportam essas populações até a chegada do próximo par de pulsos.

Mantendo fixas as condições de operação da descarga, o plasma possui uma distribuição de população estacionária. A absorção do par de pulsos do laser pelo plasma, provoca uma alteração nesta distribuição de população. Esta redistribuição de população evolui no tempo e deve voltar, para um tempo suficientemente longo, à distribuição de equilíbrio induzida pela descarga. Só que antes disso, um novo par de pulsos do laser interage com o sistema (tempo de repetição do laser T_R é de 13,16 ns). Então, resta avaliar que fração da redistribuição de população, provocada pelo par de pulsos anterior, sobrevive até o próximo par de pulsos.

Os principais processos que alteram a redistribuição de população induzida pelo par de pulsos do laser são a repopulação promovida pela descarga, o decaimento radiativo dos níveis e a saída do átomo excitado do volume de interação do laser com a descarga. Os processos de colisão que alteram as populações dos níveis envolvem uma escala de tempo muito maior, portanto, implicam numa contribuição muito pequena para uma alteração da população, logo, a taxa de colisão entre o átomo excitado e qualquer outra partícula é praticamente zero¹⁰. Há, porém, as colisões que alteram a fase dos dipolos atômicos. Segundo Baer (97) a coerência dos átomos metaestáveis de argônio é destruída em um tempo menor que 10^{-9} ns, devido às colisões com átomos no estado fundamental. Logo, o efeito destas colisões, entre pares de pulsos consecutivos do laser, é a não acumulação das coerências. Assim, quando implementarmos o cálculo computacional do modelo, a expressão do campo elétrico será adaptada para esta situação.

¹⁰ Nas condições de operação da nossa descarga que correspondem a uma pressão de cerca de 600 Pa e a uma temperatura de equilíbrio térmico em torno de 4600 K (101) (na ZLN), o tempo médio entre colisões t_c para o par $\text{Ar}^* + e^-$ é $t_c \sim \text{ms}$ e para o par $\text{Ar}^* + \text{Ar}$ é $t_c \sim \mu\text{s}$ (7).

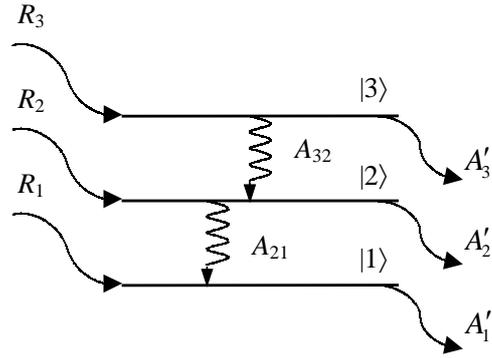


Fig. 5.18: Diagrama mostrando as taxas de ganho e perda de população dos níveis conforme descrito no texto.

Vamos agora analisar a evolução temporal das populações, ρ_n , dos três níveis após a interação de um par de pulsos do laser com o átomo de argônio. As taxas de relaxação das populações dos níveis são

$$\dot{\rho}_1(t) = R_1 + A_{21}\rho_2 - A'_1\rho_1, \quad (5.36a)$$

$$\dot{\rho}_2(t) = R_2 + A_{32}\rho_3 - (A'_2 + A_{21})\rho_2, \quad (5.36b)$$

$$\dot{\rho}_3(t) = R_3 - (A'_3 + A_{32})\rho_3, \quad (5.36c)$$

onde R_n é a taxa de reposição de população do nível n , A_{nm} é a taxa de perda de população do nível n e também é a taxa de acréscimo de população do nível m por decaimento radiativo e A'_n é o somatório das taxas de perda de população do nível n por decaimento radiativo para níveis que estão fora do sistema considerado (veja figura 5.18) e por escape do átomo da frente dos pulsos do laser. No equilíbrio temos

$$R_1 = A'_1\rho_1^t - A_{21}\rho_2^t, \quad (5.37a)$$

$$R_2 = (A'_2 + A_{21})\rho_2^t - A_{32}\rho_3^t, \quad (5.37b)$$

$$R_3 = (A'_3 + A_{32})\rho_3^t, \quad (5.37c)$$

onde ρ_n^t é a população térmica do nível n no equilíbrio. Reescrevendo as equações (5.36a-c) em termos da variação de população, $\Delta\rho_n = \rho_n - \rho_n^t$, lembrando que $\dot{\rho}_n^t = 0$ vem

$$\Delta\dot{\rho}_1(t) = A_{21}\Delta\rho_2 - A'_1\Delta\rho_1, \quad (5.38a)$$

$$\Delta\dot{\rho}_2(t) = A_{32}\Delta\rho_3 - (A'_2 + A_{21})\Delta\rho_2, \quad (5.38b)$$

$$\Delta\dot{\rho}_3(t) = -(A'_3 + A_{32})\Delta\rho_3. \quad (5.38c)$$

Resolvendo estas equações diferenciais temos

$$\Delta\rho_1(t) = \frac{A_{21}A_{32}\Delta\rho_3^0}{(\bar{A}_2 - \bar{A}_3)(\bar{A}_1 - \bar{A}_3)} \left(e^{-\bar{A}_3 t} - e^{-\bar{A}_1 t} \right) + \frac{A_{21}}{(\bar{A}_1 - \bar{A}_2)} \left[\Delta\rho_2^0 - \frac{A_{32}\Delta\rho_3^0}{(\bar{A}_2 - \bar{A}_3)} \right] \left(e^{-\bar{A}_2 t} - e^{-\bar{A}_1 t} \right) + \Delta\rho_1^0 e^{-\bar{A}_1 t}, \quad (5.39a)$$

$$\Delta\rho_2(t) = \frac{A_{32}\Delta\rho_3^0}{(\bar{A}_2 - \bar{A}_3)} \left(e^{-\bar{A}_3 t} - e^{-\bar{A}_2 t} \right) + \Delta\rho_2^0 e^{-\bar{A}_2 t}, \quad (5.39b)$$

$$\Delta\rho_3(t) = \Delta\rho_3^0 e^{-\bar{A}_3 t}, \quad (5.39c)$$

onde $\bar{A}_n = A'_n + A_{nm}$ e $\Delta\rho_n^0 = \rho_n^0 - \rho_n^t$ é a variação de população logo depois do par de pulsos. As expressões (5.39a-c) fornecem para $t = T_R$ as variações de população dos níveis provocadas pelos processos de relaxação, antes da chegada do par de pulsos seguinte ($\Delta\rho_n(t = T_R) = \Delta\rho_n^{T_R}$). Assim a população dos níveis quando atua o próximo par de pulsos será $\rho_n^{T_R} = \rho_n^t + \Delta\rho_n^{T_R}$.

5.3.2 Dois níveis discretos mais um no contínuo

Agora o último nível do átomo de três níveis se encontra no contínuo, podendo ter portanto qualquer valor de energia E_3 . Um diagrama dessa nova configuração é ilustrado na figura 5.19. Assumimos que o laser está sintonizado muito próximo da ressonância entre os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ e que um segundo fóton de mesma energia $\hbar\omega_L$ ioniza o átomo. O tratamento que aplicaremos aqui é o mesmo que foi empregado antes para o átomo com três estados discretos, só que devido a fotoionização, incluiremos

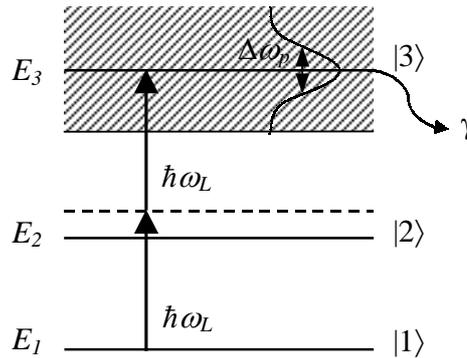


Fig. 5.19: Átomo de três níveis com o terceiro nível no contínuo. γ é a taxa de perda de população do estado $|3\rangle$ devido a fotoionização.

uma perda de população do terceiro nível durante o tempo em que o campo do laser

está atuando (102). Para esta nova situação, as equações (5.35a-c) ficam

$$\dot{c}_1(t) = ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{12} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{-i\omega_L\tau_r}] c_2(t), \quad (5.40a)$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_2(t) = & i(\omega_L - \omega_{12})c_2(t) + ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{12} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{i\omega_L\tau_r}] c_1(t) + \\ & ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{23} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau_r)e^{-i\omega_L\tau_r}] c_3(t), \end{aligned} \quad (5.40b)$$

$$\dot{c}_3(t) = i(2\omega_L - \omega_{13})c_3(t) + ie^{i\phi}\bar{\Omega}_{23} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau)e^{i\omega_L\tau_r}] c_2(t) - \gamma c_3(t), \quad (5.40c)$$

sendo γ a taxa de perda de população do estado $|3\rangle$. $\gamma = \frac{1}{t_r}$, onde t_r é o tempo que o elétron ainda permanece vinculado ao átomo (em outras palavras, é o tempo de vida da população do nível $|3\rangle$). Vários processos podem desfazer este vínculo, como por exemplo, colisões do elétron ou do íon com um átomo de argônio, ou mesmo a saída do elétron da região de interação com o laser. Estes tempos de colisão, nas condições de operação da nossa descarga, para um elétron que chega no contínuo com energia cinética de 0,5 eV (o que corresponde ao processo de ionização ressonante de 2F em $\lambda_L = 767,0$ nm na tabela 5.2), são cerca de 10 ns ($e^- + \text{Ar}$) (103) e 7 μs ($\text{Ar}^+ + \text{Ar}$) (16). Por sua vez, o tempo médio \bar{t} ($= \frac{2}{3}(\frac{w_o}{v_e}) + \frac{1}{3}(\frac{40w_o}{v_e})$) de permanência deste elétron no volume de interação do plasma com o laser é cerca de 1000 ps. Então como este último é o tempo mais curto, assumimos que $\gamma = 0,001/\text{ps}$. Devemos lembrar que $\bar{\Omega}_{ik}$ é proporcional a μ_{ik} (veja eq.(5.33)) e, portanto, precisamos saber o valor do momento de dipolo. μ_{12} é obtido através da equação (5.29), mas a determinação de μ_{23} segue outro raciocínio que passaremos a apresentar.

Estamos considerando $|2\rangle$ ser um estado ligado e $|3\rangle$ ser um estado imerso numa distribuição contínua e “homogênea”¹¹ de estados. Levando em conta que o laser tem uma dada largura de banda espectral $\Delta\omega_p$ não só o estado $|3\rangle$ no contínuo ($E_3 = E_2 + \hbar\omega_L$) vai ser populado mas também um conjunto infinito de níveis vizinhos a $|3\rangle$ com energias entre $E_3 - \hbar\Delta\omega_p$ e $E_3 + \hbar\Delta\omega_p$. Portanto há uma infinidade de possibilidades para a transição $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ e a cada uma delas corresponde uma frequência de Rabi distinta. Adotamos a seguinte simplificação: consideramos ser possível definir uma frequência de Rabi média $\bar{\Omega}_{ik}$ que só dependa de ω_{23} e não de $\Delta\omega_p$ (102) cuja derivação apresentamos a seguir.

A “segunda regra de ouro” de Fermi dá a taxa total com que ocorre a transição $i \rightarrow k$ através da expressão (99)

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{\omega} |\langle i|V|k\rangle|^2 \quad (5.41)$$

¹¹ Com isso queremos dizer que não há singularidades nessa distribuição como a presença de estados autoionizantes.

onde $\bar{\omega} = 4\pi\epsilon_0 a_0/e^2$ é a densidade de estados por intervalo de unidade de energia próximo a E_k (a_0 é o raio de Bohr e k é um estado no contínuo) e V é o potencial que descreve a interação entre o átomo e o campo externo (ver expressão (5.3)). No nosso caso

$$\begin{aligned} |\langle i|V|k\rangle|^2 &= |\vec{\mu}_{ik} \cdot \hat{z}E_0|^2 \\ &= |2\hbar\bar{\Omega}_{ik}|^2 \\ &= 4\hbar^2\bar{\Omega}_{ik}^2. \end{aligned}$$

Assim, a eq. (5.41) fica

$$\mathfrak{R} = 8\pi\hbar\bar{\omega}\bar{\Omega}_{ik}^2. \quad (5.42)$$

Por sua vez, a taxa de fotoionização se relaciona com a seção de choque de fotoionização σ_{fi} e com o fluxo de fótons F da seguinte forma

$$\mathfrak{R} = \sigma_{fi}F. \quad (5.43)$$

Sabendo que $F = I/\hbar\omega$ onde $I = \epsilon_0 c E_0^2/2$ é a intensidade do campo elétrico aplicado, então

$$\mathfrak{R} = \sigma_{fi} \frac{\epsilon_0 c E_0^2}{2\hbar\omega}. \quad (5.44)$$

Igualando as expressões (5.42) e (5.44), lembrando que $\omega = 2\pi c/\lambda$, vem

$$\bar{\Omega}_{ik} = \sqrt{\frac{\sigma_{fi}\lambda_{ik}e^2}{32\pi^3 a_0} \frac{E_0}{2\hbar}}. \quad (5.45)$$

Nesta última expressão é fácil identificar que

$$\mu_{ik} = \sqrt{\frac{\sigma_{fi}\lambda_{ik}e^2}{32\pi^3 a_0}} \text{ [C.m]}. \quad (5.46)$$

Essa é a expressão utilizada na determinação do momento de dipolo para uma transição onde o nível superior se encontra no contínuo (isto é, μ_{23}). Na equação anterior usamos para a seção de choque de fotoionização do átomo de Ar excitado o valor $\sigma_{fi} = 10^{-21} \text{ m}^2$. Este valor foi calculado usando-se o programa TOPbase¹² (104) que pode ser acessado via Internet (105).

Seguindo o desenvolvimento da sub-seção 5.3.1 devemos avaliar a relaxação par-

¹² O programa TOPbase, estabelecido no Centre de Données Astronomiques de Strasbourg (França), calcula, entre outras quantidades físicas úteis para a comunidade astronômica, a seção de choque de fotoionização das espécies astrofísicas mais abundantes.

cial das populações dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ até a chegada do próximo par de pulsos. Entre pares de pulsos consecutivos, as variações de população para estes estados ficam

$$\Delta\rho_1(t) = \frac{A_{21}\Delta\rho_2^0}{(\bar{A}_1 - \bar{A}_2)} \left(e^{-\bar{A}_2 t} - e^{-\bar{A}_1 t} \right) + \Delta\rho_1^0 e^{-\bar{A}_1 t}, \quad (5.47a)$$

$$\Delta\rho_2(t) = \Delta\rho_2^0 e^{-\bar{A}_2 t}, \quad (5.47b)$$

onde eles agora não mais recebem população do estado $|3\rangle$. Assim, as populações dos níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$ quando atua o próximo par de pulsos (ou seja, em $t = T_R$) serão $\rho_1^{T_R} = \rho_1^t + \Delta\rho_1^{T_R}$ e $\rho_2^{T_R} = \rho_2^t + \Delta\rho_2^{T_R}$.

5.4 Simulação

Antes de descrevermos em detalhes a simulação, é importante relembrar que no experimento medimos variações de tensão V sobre o resistor R_I (veja figura 5.1) e que são, portanto, proporcionais às variações de corrente I . Estas variações de corrente são resultantes da produção de novos pares elétron-íon na descarga induzida pela interação com o laser. Essas cargas adicionais podem ser geradas diretamente através de fotoionização e indiretamente através de colisões ionizantes entre os elétrons e as populações alteradas pelo laser. O sinal optogalvânico, então, está relacionado com a quantidade de pares elétron-íon (e^- -íon) gerados após a interação do plasma com a radiação laser.

Deste modo, na simulação, quando ocorre a absorção do trem de par de pulsos do laser pelo nosso átomo de três níveis, além de uma variação de população nos níveis discretos, consideramos também a possibilidade da ocorrência de fotoionização. Quando não há fotoionização, temos três níveis discretos e o sinal optogalvânico que queremos simular será, então, proporcional à seguinte expressão (7):

$$\text{SOGIM} \propto (1 + \beta) \sum_{n=1}^3 \Delta^{2T} \rho_n^0 \rho_e \int v_e \sigma_{i_n}(n', E) g(E) dE, \quad (5.48)$$

onde $\Delta^{2T} \rho_n^0$ é a variação de população do nível n induzida pelo laser após a passagem de um trem de par de pulsos, ρ_e é a densidade de elétrons, v_e é a velocidade dos elétrons ($=\sqrt{2E/m_e}$, sendo m_e a massa do elétron e E a sua energia), $\sigma_{i_n}(E)$ é a seção de choque de ionização por colisão com um elétron para o correspondente nível efetivo n' , em função da energia eletrônica E e $g(E)$ é a função que dá a distribuição de elétrons em função da sua energia E . O termo $(1 + \beta)$ é o fator de multiplicação de

elétrons da região de operação subnormal da descarga¹³ cujo valor experimental não se tem conhecimento, mas é razoável esperar que seja um pouco maior do que um. Essa equação se refere à produção de pares elétron-íon via colisões entre os elétrons e os átomos excitados pelo laser e o resultado apresenta uma unidade de portadores de carga/(m³s).

No caso de ocorrer fotoionização, o terceiro nível está no contínuo. Agora o sinal optogalvânico simulado será:

$$\text{SOGIM} \propto (1 + \beta) \left(n_{fi} + \sum_{n=1}^2 \Delta^{2T} \rho_n^0 \rho_e \int v_e \sigma_{i_n}(n', E) g(E) dE \right), \quad (5.49)$$

sendo $n_{fi} = \Delta^{2T} \rho_3^0 / T_R$ o número de pares elétron-íon gerados por fotoionização.

As expressões anteriores se aplicam quando apenas uma transição é excitada. Mas, no nosso experimento, empregamos um laser ultracurto, o que significa que ele possui uma largura de banda espectral grande. Para o pulso mais curto utilizado no experimento, que foi da ordem de 122 fs, tem-se $\Delta\lambda_p \approx 7$ nm. Devido a esta propriedade intrínseca do laser, o SOGIM que medimos é, portanto, proporcional à excitação das várias transições existentes dentro da largura de banda espectral do laser. Então o SOGIM simulado fica:

$$\begin{aligned} \text{SOGIM} \propto (1 + \beta) \sum_{n^{\text{o}} \text{ trans}} \left(n_{fi} + \sum_{n=1}^2 \Delta^{2T} \rho_n^0 \rho_e \int v_e \sigma_{i_n}(n', E) g(E) dE \right) + \\ (1 + \beta) \sum_{n^{\text{o}} \text{ trans}} \left(\sum_{n=1}^3 \Delta^{2T} \rho_n^0 \rho_e \int v_e \sigma_{i_n}(n', E) g(E) dE \right). \end{aligned} \quad (5.50)$$

Como o período de repetição T_R do laser (cerca de 13 ns), é menor que os tempos de relaxação da população do sistema, a amostra nunca relaxa completamente entre dois pares de pulsos consecutivos do laser: há uma fração das populações induzidas pelo laser que sobrevive (98). Nesta situação, o meio passa a acumular população nos estados excitados, à medida que a seqüência de pares de pulsos o atinge. O sinal de fundo que aparece nas nossas medidas tem sua origem neste acúmulo de população. Por sua vez, a acumulação das coerências não ocorre já que elas não sobrevivem (97) entre pulsos consecutivos do laser de Ti:Safira.

Na simulação consideramos um trem de par de pulsos tipo secante hiperbólica

¹³ A questão da amplificação do SOG na região de operação subnormal é discutida no apêndice 7.3.

interagindo com o átomo de três níveis. A função envoltória é então

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \operatorname{sech}(1,763t/T_p),$$

onde ε_0 é a amplitude de pico do pulso e T_p é a sua largura temporal à meia altura. A população inicial considerada para os níveis foi a população térmica (sendo computado a degenerescência dos níveis no cálculo da distribuição térmica). Os níveis metaestáveis, entretanto, não seguem esta distribuição. A população destes níveis é maior que a térmica pois eles não podem decair radiativamente para o estado fundamental. Para esses níveis, uma população 10 vezes maior que a térmica foi adotada. O fator 10 foi obtido da comparação de uma distribuição totalmente térmica para a população dos níveis metaestáveis com a distribuição de população dada na referência (65) para os mesmos níveis. As probabilidades de transição A_{ki} para o argônio foram obtidas da ref. (72).

A função adotada para $g(E)$ foi a de Maxwell-Boltzmann normalizada, uma vez que os átomos de argônio no estado fundamental e em estados excitados, os íons e também os elétrons lentos existentes na ZLN estão em equilíbrio térmico com o campo elétrico (106). Segundo Bogaerts (101), na ZLN, os elétrons não ganham mais energia do já fraco campo elétrico (veja fig. 2.10) mas eles perdem muito eficientemente sua energia devido às colisões. Assim, a função distribuição de energia dos elétrons se desloca para baixos valores de energia e um pico pronunciado aparece em torno de 0,4 – 2 eV. Quando os elétrons alcançam energias de poucos eV, eles têm grande probabilidade de sofrer espalhamento coulombiano elétron-elétron e assim trocarem sua energia muito eficientemente com outros elétrons, levando a uma distribuição quase Maxwelliana para baixas energias. A função distribuição de energia é similar em toda a ZLN porque os elétrons são espalhados nesta região. Como nossas medidas ocorreram incidindo o laser na ZLN do plasma e na falta de um dado experimental mais compatível com as nossas condições de operação da descarga, assumimos nos cálculos da distribuição térmica dos átomos e da distribuição de energia dos elétrons a temperatura que corresponde a uma energia de 0,4 eV para estas espécies presentes nesta região da descarga. No cálculo de $g(E)$ consideramos os elétrons com energias que variam entre o valor mínimo para ionizar os átomos e o valor máximo de 284 eV, pois as medidas foram todas realizadas com a descarga operando com uma tensão entre catodo e anodo em torno de 284 V (veja figura 2.7).

A expressão utilizada para calcular a seção de choque de ionização por impacto com elétron $\sigma_{i_n}(n', E)$ foi tomada da ref. (107). As seções de choque empíricas fornecidas por ela para os estados 4s e 4p estão em satisfatório acordo com os valores

experimentais apresentados por Hyman (91). Para estados mais excitados, não se tem conhecimento de dados experimentais. Apesar dela fornecer as seções de choque para diferentes níveis efetivos n' , resolvemos adotá-la mesmo assim, devido à falta de dados para as nossas condições experimentais. A referida expressão é a seguinte:

$$\sigma_{i_n}(n', E) = 4\pi a_0^2 \left[\frac{\epsilon_1^H}{\Delta E_i(n')} \right]^2 \xi_{n'} \alpha_{n'} \left[\frac{E}{\Delta E_i(n')} \right]^{-2} \left[\frac{E}{\Delta E_i(n')} - 1 \right] \ln \left[1, 25 \beta_{n'} \frac{E}{\Delta E_i(n')} \right], \quad (5.51)$$

sendo

$a_0 = 5,29 \times 10^{-11}$ m, o primeiro raio de Bohr;

$\epsilon_1^H = 13,5984$ eV, a energia de ionização do átomo de hidrogênio;

$\Delta E_i(n') = E_i - E_{exc}(n')$, a energia que falta para o átomo, com energia de excitação $E_{exc}(n')$ [eV], atingir a energia de ionização E_i [eV];

$\xi_{n'}$ = o número de elétrons energeticamente equivalentes na camada n' ($\xi_{n'} = 6$ para $n' = 1$ e $\xi_{n'} = 1$ para $n' > 1$);

$\alpha_{n'}$ e $\beta_{n'}$ = parâmetros dependentes do nível efetivo n' ($\alpha_1 = 0,51$; $\alpha_{n'} = 0,35$ para $2 \leq n' \leq 5$; $\alpha_{n'} = 0,45$ para $n' = 6$; $\alpha_{n'} = 0,39$ para $7 \leq n' \leq 9$; $\alpha_{n'} = 0,32$ para $n' = 10$ e 11 ; $\alpha_{n'} = 0,67$ para $n' \geq 12$; $\beta_1 = 1$; $\beta_{n'} = 4$ para $2 \leq n' \leq 11$ e $\beta_{n'} = 1$ para $n' \geq 12$).

Na tabela 5.4 são apresentadas as energias de excitação dos níveis efetivos e suas designações para o átomo de argônio. Para o argônio há dois possíveis números quânticos j_c ($1/2$ ou $3/2$), o que resulta em dois níveis fundamentais de energia $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$ para o Ar(II) com valores de 15,9381 e 15,7606 eV, respectivamente. Na última coluna desta tabela apresentamos o resultado da integral que aparece na eq. (5.50) apenas para os níveis efetivos envolvidos nas nossas medidas. Na figura 5.20 são mostradas as curvas para σ_{i_n} em função da energia dos elétrons para os níveis efetivos de interesse, obtidas aplicando a expressão (5.51).

Tab. 5.4: Número do nível efetivo n' de energia para o átomo de argônio, junto com a sua designação e energia de excitação efetiva (107). A última coluna dá o valor da integral que aparece na eq. (5.50) para os níveis efetivos envolvidos na nossa simulação.

| n' | Designação do nível efetivo | E_{exc} (eV) | $\int v_e \sigma_{in}(n', E)g(E)dE$ (m ³ /s) |
|------|--|----------------|---|
| 2 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | 11,548 | $8,609 \times 10^{-21}$ |
| 3 | $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | 11,624 | $1,228 \times 10^{-20}$ |
| 4 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | 11,723 | $8,588 \times 10^{-21}$ |
| 5 | $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 11,828 | $1,334 \times 10^{-20}$ |
| 6 | $4p \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 12,907 | $3,890 \times 10^{-18}$ |
| 7 | $4p \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2} + \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}$ | 13,116 | $8,621 \times 10^{-18}$ |
| 8 | $4p' \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}$ | 13,295 | $8,639 \times 10^{-18}$ |
| 9 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | 13,328 | $1,007 \times 10^{-17}$ |
| 10 | $4p \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | 13,273 | $1,439 \times 10^{-17}$ |
| 11 | $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | 13,480 | $1,651 \times 10^{-17}$ |
| 20 | $4d + 6s$ | 14,792 | $1,615 \times 10^{-14}$ |
| 21 | $4d' + 6s'$ | 14,976 | $1,686 \times 10^{-14}$ |

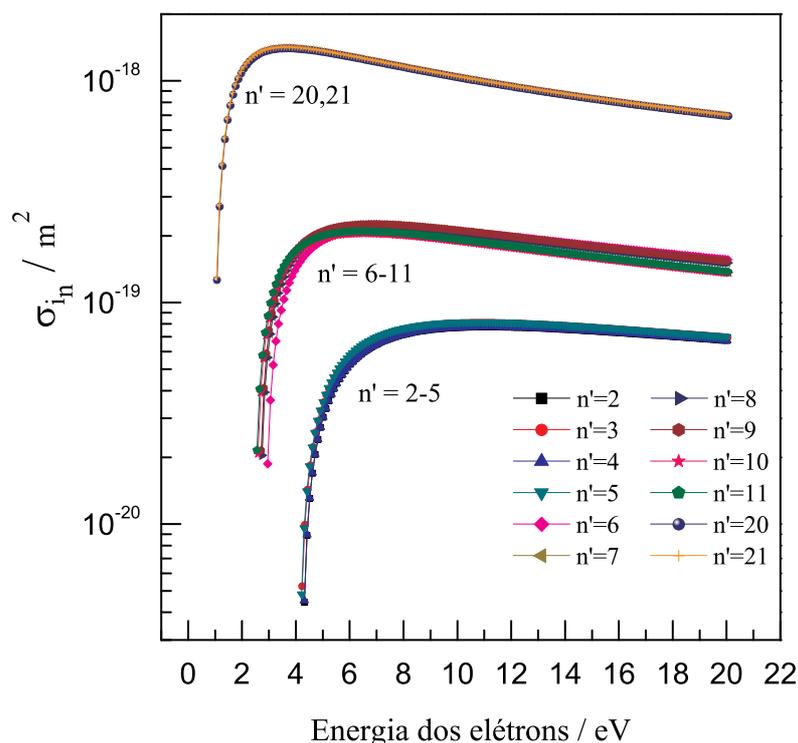


Fig. 5.20: Seções de choque de ionização do átomo de Ar em função da energia dos elétrons para os níveis efetivos n' de interesse, calculadas da eq. (5.51).

5.4.1 Desenvolvimento computacional

Na tentativa de explicar as medidas obtidas na descarga de catodo oco, construímos um modelo para a situação física do experimento que considera as características essenciais para a sua reprodução via cálculos computacionais. Assim, supomos o átomo de argônio um sistema de três níveis interagindo com um trem de pulsos cujo período de repetição é menor que os tempos de vida das populações dos níveis atômicos. Na implementação da simulação, tomamos o cuidado de incorporar os processos da descarga que julgamos serem dominantes na geração do sinal optogalvânico e na sequência temporal com que eles acontecem.

Vamos agora descrever sucintamente o programa desenvolvido para calcular as variações de população $\Delta^{2T} \rho_n^0$ dos níveis alteradas pelo laser com a ajuda da fig. 5.21. Partindo da população térmica correspondente a uma temperatura de 0,4 eV, o programa calcula primeiramente a variação de população provocada pela interação de um único trem de pulsos $(1T)^{14}$ que segundo a fig. 5.21, teve início em t' . Na ausência

¹⁴ Isto se faz necessário porque a roda dentada não libera imediatamente a sobreposição dos dois

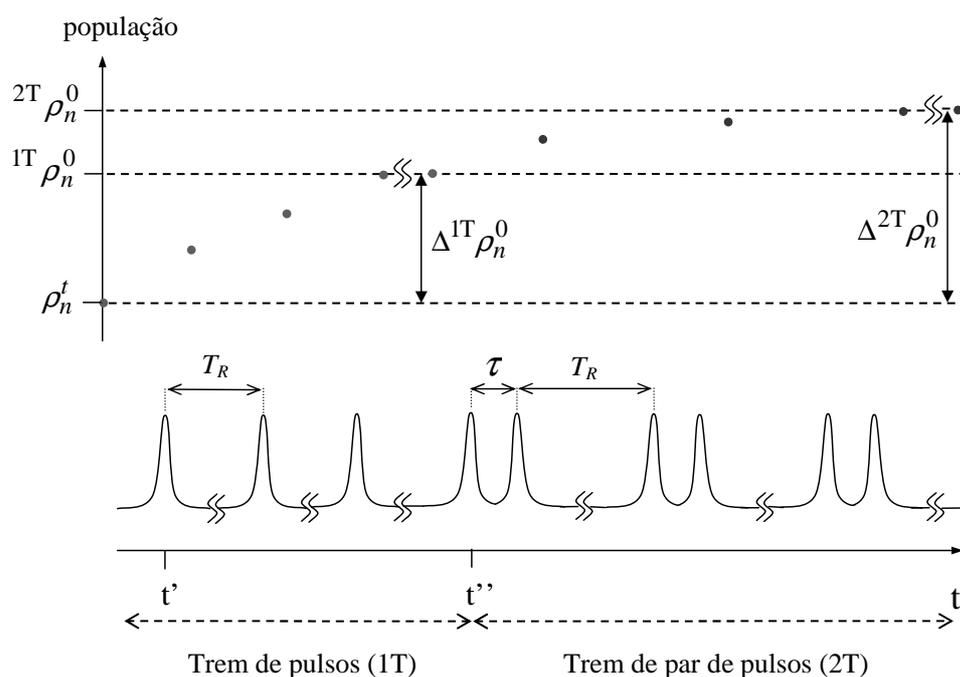


Fig. 5.21: Diagrama mostrando a ordem temporal de interação dos trens de pulsos com a amostra e o acúmulo das variações de população dos níveis.

do laser, até a chegada do próximo pulso, separado do anterior de um período T_R , ocorre a relaxação parcial das populações. O segundo pulso irá agora interagir com a população remanescente, provocando uma nova variação de população que acabará também por relaxar parcialmente até a chegada do terceiro pulso. Esta seqüência se repete várias vezes até convergir para uma situação onde os processos de ganho e perda de população dos níveis atingem um equilíbrio de forma que a variação de população mantenha-se estacionária. Nessa condição é dito que houve a acumulação da população dos níveis e $\Delta^{1T} \rho_n^0$, na fig. 5.21, é o valor acumulado da variação de população após a incidência do trem de pulsos 1T. A seqüência é interrompida antes se o número de pulsos for maior que 70, o que, de acordo com as condições da descarga, implica que o átomo já saiu do volume de interação do plasma com o laser ¹⁵.

Quando o segundo trem de pulsos é também liberado (no instante t'' da fig. 5.21), começamos a analisar o efeito de um retardo τ crescente entre os pulsos do par no trem de par de pulsos (2T). Para cada valor de τ , o primeiro par de pulsos do trem 2T não encontra mais a distribuição térmica para a população dos três níveis, mas as populações que foram acumuladas pelo trem de pulsos 1T anterior. Após a passagem do

trens de pulsos.

¹⁵ Para maiores detalhes, leia o apêndice 7.2.

par de pulsos, o sistema relaxa parcialmente. Salientamos que desprezamos a relaxação da população entre os pulsos do par. O par de pulsos seguinte chega, interagindo com a população remanescente e todo o procedimento se repete. Depois de vários pares de pulsos, a população acumula. Como antes, se o número de pares de pulsos for maior que 70 interrompemos a seqüência e preservamos o resultado obtido para 70 pares de pulsos. Agora $\Delta^{2T} \rho_n^0$ é o valor para o qual converge a variação de população após a incidência do trem de par de pulsos conforme sinalizamos na fig. 5.21. Quando há fotoionização, a simulação leva em conta os efeitos da perda de população do terceiro nível, uma vez que ele se encontra no contínuo e, portanto, um elétron nesse nível pode se desvincular do átomo.

É oportuno mencionar que utilizamos um artifício para dar conta da ausência dos efeitos interferométricos na zona de superposição dos dois trens de pulsos. Se considerarmos uma seção transversal da zona de interação dos dois feixes (ou seja: uma área que contém $\Delta \vec{k}$) e levando em conta o tempo de coerência dos pulsos, deveríamos observar variações de intensidade devido à interferência dos dois pulsos. Note que essa interferência tem uma dependência temporal em função do atraso τ entre os pulsos do par e uma dependência espacial em termos da posição que se considera na referida seção transversal. Ambas contribuições estão contempladas na expressão de τ_r que usamos na obtenção da equação (5.10). Em relação a dependência espacial, argumentamos que sobre uma seção transversal da região de superposição dos dois feixes, devido ao ângulo de cruzamento deles, temos um padrão de intensidade variável para o campo resultante. Deste modo, os átomos espalhados pela região de interação experimentam condições interferométricas diferentes. Portanto, o sistema de detecção mede uma média sobre o padrão de interferência. Em vista disso, a fim de facilitar a resolução numérica, adotamos o seguinte estratagema: ao invés da situação real de dois trens de pulsos propagando-se com pequeno ângulo entre eles, consideramos os dois trens como sendo colineares. Obviamente que agora $\tau_r = \tau$, situação que é mais simples de solucionar. A média sobre o padrão de interferência obtemos calculando uma média sobre a oscilação interferométrica de período T tal que $e^{-i\omega_L \tau} = e^{-i\omega_L(\tau+T)}$ na equação (5.10). Esse resultado corresponde no caso real à situação de um átomo excitado pelo campo elétrico no cruzamento dos eixos dos dois feixes que formam um pequeno ângulo entre si. A partir desse valor para um átomo, calcula-se depois o efeito considerando-se todos os átomos dentro da zona de interação da superposição dos dois feixes com a descarga elétrica. O procedimento adotado para obter a média sobre o padrão de interferência faz lembrar da hipótese ergódica segundo a qual uma média espacial sobre o conjunto de configurações de interferência possíveis equivale à média temporal de uma configuração de interferência (no nosso caso, aquela para qual

$\tau_r = \tau$). Na tabela 5.5 são fornecidos os parâmetros da descarga elétrica usados no programa obtidos da referência (65).

Tab. 5.5: Parâmetros da descarga elétrica usados no programa obtidos da ref. (65).

| | |
|--|-----------------------------------|
| Temperatura média dos elétrons na ZLN | $T_e = 0,4 \text{ eV}$ |
| Temperatura de equilíbrio térmico na ZLN | $T = 0,4 \text{ eV}$ |
| Densidade de elétrons | $\rho_e = 10^{17} / \text{m}^3$ |
| Densidade de átomos de Ar | $10^{22} / \text{m}^3$ |
| Densidade de átomos no nível: | |
| $4s \left[\frac{3}{2} \right]_2$ | $3,8 \times 10^{18} / \text{m}^3$ |
| $4s \left[\frac{3}{2} \right]_1$ | $0,2 \times 10^{18} / \text{m}^3$ |
| $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | $2,4 \times 10^{18} / \text{m}^3$ |
| $4s' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | $0,1 \times 10^{18} / \text{m}^3$ |
| $4p \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | $0,2 \times 10^{15} / \text{m}^3$ |
| $4p \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2} + \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}$ | $0,6 \times 10^{15} / \text{m}^3$ |
| $4p' \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}$ | $0,2 \times 10^{15} / \text{m}^3$ |
| $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_1$ | $0,6 \times 10^{14} / \text{m}^3$ |
| $4p \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | $0,2 \times 10^{14} / \text{m}^3$ |
| $4p' \left[\frac{1}{2} \right]_0$ | $0,4 \times 10^{14} / \text{m}^3$ |
| $4d + 6s$ | $1,0 \times 10^{14} / \text{m}^3$ |
| $4d' + 6s'$ | $1,0 \times 10^{14} / \text{m}^3$ |

5.4.2 Resultados

De posse das $\Delta^{2T} \rho_n^0$ dos níveis nas transições excitadas utilizamos a expressão (5.50) para obtermos a quantidade de pares elétron-íon gerados após a interação do laser com o plasma da descarga elétrica, em função do atraso entre os pulsos do par. Assim, partindo da classificação espectral para as medidas apresentada na seção 5.2, escolhemos três valores de λ_L que representam esses grupos de medidas para simularmos. A seguir, apresentamos as simulações obtidas para $\lambda_L = 776,0, 772,0$ e $767,0 \text{ nm}$. Tal como foi feito para os resultados experimentais, analisaremos, para atrasos grandes, a dependência da magnitude do nível de fundo dos sinais simulados com a largura temporal T_p dos pulsos e com a ressonância entre as transições de 1F em $763,51, 772,37$ e $772,42 \text{ nm}$ e, para atrasos pequenos, o seu perfil temporal. Também discutiremos a

dependência dos sinais simulados com a proporção entre os valores dos momentos de dipolo da 1^a e 2^a transições, com o valor de λ_L e com a intensidade do laser.

I. Sinal sem fotoionização: simulação para $\lambda_L = 776,0$ nm

A fig. 5.22 corresponde à simulação da medida feita para $\lambda_L = 776,0$ nm para dois valores de T_p . Neste conjunto de medidas, onde não está presente o processo de fotoionização, o resultado da simulação indica que os processos de absorção de 2F ressonante e não-ressonante (processos (a) e (b) respectivamente da fig. 5.16) parecem explicar os SOGIM. Inicialmente fizemos uma sondagem calculando as variações

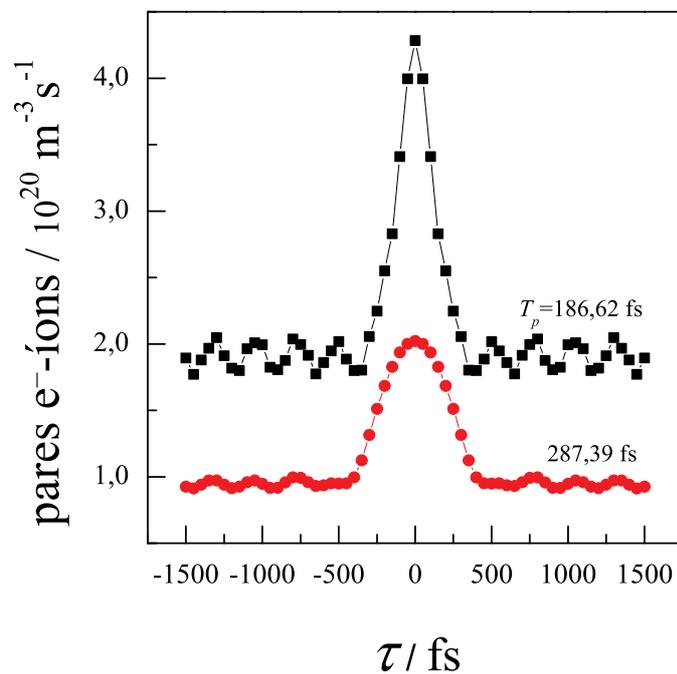


Fig. 5.22: Número de pares e⁻-íons obtidos aplicando a equação (5.50) para $\lambda_L = 776,0$ nm em função do atraso τ .

de população dos níveis envolvidos em cada uma das seis transições de 2F indicadas na tabela 5.3 para $\lambda_L = 776,0$ nm. Este levantamento preliminar evidenciou que as transições que partiam de estados metaestáveis geravam uma variação de população expressivamente maior para o 2^o e 3^o níveis do que aquelas que partiam de estados não-metaestáveis. Este resultado já era esperado, conforme discutimos na seção 5.2, uma vez que os níveis metaestáveis são os mais populosos da descarga. Com base nesta sondagem prévia, optamos por excluir das simulações (inclusive para $\lambda_L = 767,0$ e $772,0$ nm) as transições que partiam de níveis não-metaestáveis cujos terceiros níveis eram estados ligados. Em geral, verificamos que as variações de população dos três níveis das três transições de 2F originárias de níveis metaestáveis exibiram a seguinte

tendência: o primeiro nível apresentou uma variação de população negativa, enquanto que o segundo e o terceiro níveis apresentaram variações de população positivas. Ao se aplicar a expressão (5.50), verificou-se que a principal contribuição para a produção de portadores de carga vem do último nível de cada transição devido ao grande “peso” que a integral que aparece na tabela 5.4 tem para os estados próximos do contínuo.

Semelhante à medida apresentada na fig. 5.14b, para $|\tau| > 500$ fs a magnitude do nível de fundo é maior para o T_p mais curto. Este resultado reforça que a duração temporal dos pulsos é um dos fatores determinantes na convolução entre o laser e as transições de 1F em 772,37 e 772,42 nm. Como já tínhamos discutido na seção 5.2, uma vez que os pulsos são aproximadamente limitados por transformada de Fourier, estreitar temporalmente o pulso, resulta em alargá-lo espectralmente. Assim, para λ_L longe da ressonância com as transições de 1F em 772,37 e 772,42 nm, a referida convolução aumenta para T_p curto.

Também constatamos a ocorrência de batimentos para os dois valores de T_p , com um período de aproximadamente 270 fs, coincidindo com o período dos batimentos entre a 1^a (772,37 nm: 93143,76→106087,26 cm^{-1}) e a 2^a (779,86 nm: 106087,26→118906,61 cm^{-1}) transições de 1F existentes dentro da largura de banda do laser (veja a tabela 5.1), cujo valor é de 268 fs. Além disso, percebemos que a amplitude destes batimentos cresce com a diminuição de T_p e que, em $\tau = 0$, temos um pico coerente. As outras duas transições de 2F simuladas para $\lambda_L = 776,0$ nm não apresentaram batimentos. Nos sinais experimentais, os batimentos só ocorreram para o T_p mais longo ($T_p = 287,39$ fs). Não sabemos o real motivo da não ocorrência destes batimentos nas medidas para T_p curtos, mas talvez seja devido a perda da coerência espacial. Quando a duração do pulso diminui, sua largura de banda espectral aumenta e isso pode borrar a coerência dos dipolos atômicos dentro da região de excitação.

II. Sinal com fotoionização:

A. Não-ressonante com transições de 1F: simulação para $\lambda_L = 767,0$ nm

Representando os sinais onde o processo de fotoionização está presente e que não está ressonante com nenhuma das transições de 1F em 763,51 nm, 772,37 e 772,42 nm, tomamos $\lambda_L = 767,0$ nm, cuja simulação pode ser vista na fig. 5.23. As medidas para este λ_L encontram-se na fig. 5.12. Nosso estudo preliminar sugeriu que os SOGIM que apresentam uma estrutura de “W” em torno do atraso zero, têm a ionização ressonante de 2F (processo (c) na fig. 5.16) como o principal processo responsável pela sua produção. Esse indicativo foi evidenciado de duas formas sondando a variação

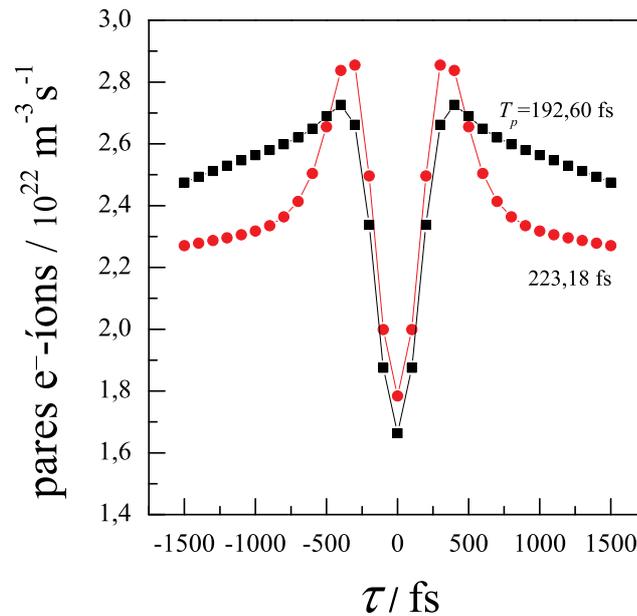


Fig. 5.23: Número de pares e^- -íons obtidos aplicando a equação (5.50) para $\lambda_L = 767,0$ nm em função do atraso τ . Aqui a fotoionização domina sobre a ionização por colisão com elétron.

de população para os terceiros níveis das quatro transições de 2F que partem de níveis metaestáveis e da transição que leva ao contínuo quando $\lambda_L = 767,0$ nm (veja tabela 5.2). Primeiro, observando a dependência da variação de população em função do atraso τ para essas transições, verificamos que apenas a transição correspondente a ionização ressonante de 2F produzia uma estrutura que pode ser associada a um “W” (na verdade a estrutura era tipo “M”, lembrando um “W” invertido). Em segundo lugar, comparando o número de pares e^- -íons produzidos, a ionização ressonante de 2F predominava sobre as outras transições.

Embora o sinal simulado tenha a forma de um “M” em torno do atraso zero e não a de um “W” como nas medidas, é interessante notar que os pontos de máximo da curva simulada e os pontos de mínimo da curva experimental ocorrem aproximadamente para os mesmos valores de τ .

Tal como na medida, na simulação a magnitude do nível de fundo para $|\tau| > 500$ ns tem a mesma dependência com o valor de T_p , corroborando com a tese que a duração temporal dos pulsos é um dos fatores determinantes na convolução entre o laser e a transição de 1F em 763,51 nm. Aqui, as simulações para os dois valores de T_p estão quase que totalmente sobrepostas em torno de $\tau = 0$.

A escolha de $\lambda_L = 767,0$ nm não foi fortuita. Como foi explicado na seção 5.3.2,

assumimos que o laser está sintonizado muito próximo da ressonância entre os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ e que a energia do estado $|3\rangle$ seja dada por $E_3 = E_2 + \hbar\omega_L$. Uma consequência disso é que as frequências ω_{12} e ω_{23} são invariavelmente muito próximas e, portanto, a combinação delas deve dar origem a batimentos. Os resultados experimentais que envolvem fotoionização não evidenciaram batimentos na linha de fundo do sinal. Como não registramos, neste conjunto de sinais, um sinal para um T_p próximo a 300 fs, é possível que aqui tenhamos o mesmo comportamento observado para $\lambda_L = 776,0$ nm, ou seja, os batimentos não são evidenciados para T_p curtos. Por sua vez, na simulação dos sinais com fotoionização, os batimentos sempre estão presentes. Isso gera uma grande dificuldade para comparar os resultados da simulação com os correspondentes experimentais, pois as oscilações geradas pelo batimento mascaram a estrutura do sinal perto do atraso nulo (o “W”) e o comportamento da linha de base (para $|\tau| > 500$ fs). Isso ainda ficaria pior quando para um dado λ_L teríamos que considerar a superposição dos efeitos de duas transições de 2F levando a fotoionização (veja, por exemplo, na tabela 5.2 para $\lambda_L = 760,0$ nm). Por sua vez, para $\lambda_L = 767,0$ nm, temos a situação favorável de uma transição de 2F com fotoionização em que ω_{12} é praticamente idêntico a ω_{23} e, portanto, o período do batimento é muito grande. As asas pendentes na fig. 5.23 são um reflexo disso. Só para efeito de comparação fizemos uma nova simulação para $\lambda_L = 767,0$ nm em que consideramos um valor de E_3 ligeiramente diferente tal que $\omega_{23} = \omega_{12}$. Nessas condições não há batimento e obtemos a fig. 5.24, muito similar

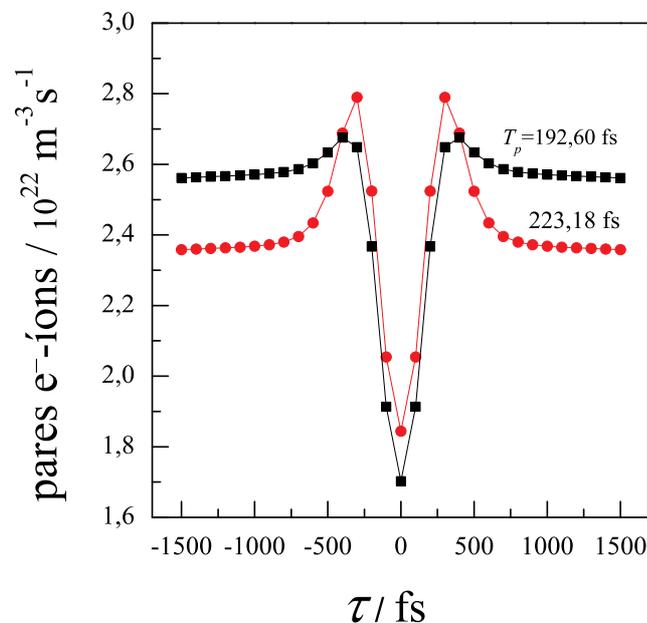


Fig. 5.24: Nova simulação para $\lambda_L = 767,0$ nm agora considerando $\omega_{23} = \omega_{12}$ para eliminar o batimento nas asas da fig. 5.23.

à anterior, diferindo apenas nas asas onde se evidencia um patamar. É interessante

salientar que, para essa situação ($\omega_{23} = \omega_{12}$), fizemos simulações para vários valores de γ . Notamos que o patamar nas asas da figura só se apresenta para valores muito pequenos (como o que consideramos que foi de 0,001/ps). Já valores maiores fazem aparecer um decaimento das asas que não está presente no sinal experimental. Assim, essa análise dá suporte às conjecturas e hipóteses feitas na seção 5.3.2 quando se determinou o valor de γ .

Procurando a origem da estrutura em “W” que aparece em torno do atraso zero, fizemos uma investigação teórica adicional. Conforme descrito no início deste capítulo, achamos que essa estrutura era uma assinatura da presença da fotoionização no sinal medido. Acreditávamos que o “W” estava associado à taxa γ de perda da população do terceiro nível nas transições de 2F em que a segunda transição fotoioniza o átomo. Porém, a simulação mostrou que a mudança do valor de γ entre 0 e o valor considerado originalmente não altera a estrutura em “W” invertido no resultado numérico. Assim, ainda procurando relacionar o “W” com a fotoionização, analisamos as diferenças entre as transições de 2F em que não ocorre fotoionização e as transições de 2F em que há fotoionização. A simulação permitiu-nos constatar que nessas últimas $\mu_{23} > \mu_{12}$ ao contrário do outro caso em que $\mu_{12} > \mu_{23}$. A fim de esclarecer essa questão, investigamos o comportamento do sinal calculado para $\lambda_L = 767,0$ nm quando diminuimos o valor de μ_{23} até que $\mu_{23} \approx \mu_{12}$. Conforme mostra a fig. 5.25 quando μ_{23} decresce a estrutura de “W” invertido em torno de $\tau = 0$ vai se desfazendo. Este resultado realmente sugere, dentro da aproximação destas simulações, que o “W” está relacionado com o fato de que $\mu_{23} > \mu_{12}$ e isso só ocorre, no intervalo de medida investigado, para as transições de 2F que terminam no contínuo.

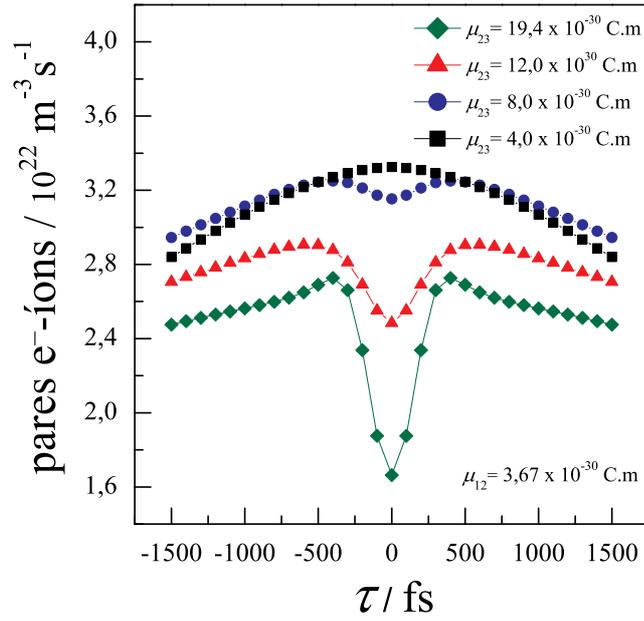


Fig. 5.25: Dependência do número de pares e⁻-íons com μ_{23} para $\lambda_L=767$ nm em função do atraso τ mantendo-se μ_{12} fixo.

B. Ressonante com transições de 1F: simulação para $\lambda_L = 772,0$ nm

Para $\lambda_L = 772,0$ nm temos um sinal com fotoionização, segundo a tabela 5.3, que é praticamente ressonante com as transições de 1F em 772,37 e 772,42 nm. Com a experiência adquirida na simulação do SOGIM para $\lambda_L = 767,0$ nm, já esperávamos que a ionização ressonante de 2F sozinha fosse dar origem à estrutura de “W” invertido como realmente ocorreu. A fim de evidenciarmos no SOGIM a influência da ressonância com as transições de 1F em 772,37 e 772,42 nm e de 2F de 772,80 nm, também calculamos as variações de população dos níveis nas transições de 2F que partiam de estados metaestáveis. Os cálculos nas duas transições de 2F originárias de níveis metaestáveis cuja primeira transição era ressonante com essas transições de 1F forneceram para o segundo nível, como era esperado devido à ressonância, uma variação de população maior do que aquela para o terceiro nível. Entretanto, ao multiplicar essas variações de população pelas respectivas integrais da tabela 5.4, o resultado foi a produção de um número muito baixo de pares e⁻-íons, contribuindo de forma mínima para a composição do SOGIM simulado pela eq. (5.50). Por sua vez, uma contribuição mais significativa para essa composição foi obtida a partir da variação de população do terceiro nível da transição de 2F de 772,80 nm. Na fig. 5.26 apresentamos as contribuições da fotoionização e da ionização decorrente da excitação da transição de 2F de 772,80 nm e sua soma em função do atraso τ . Note que essas contribuições têm a mesma ordem de grandeza e que elas apresentam uma dependência com o atraso entre os pulsos do par

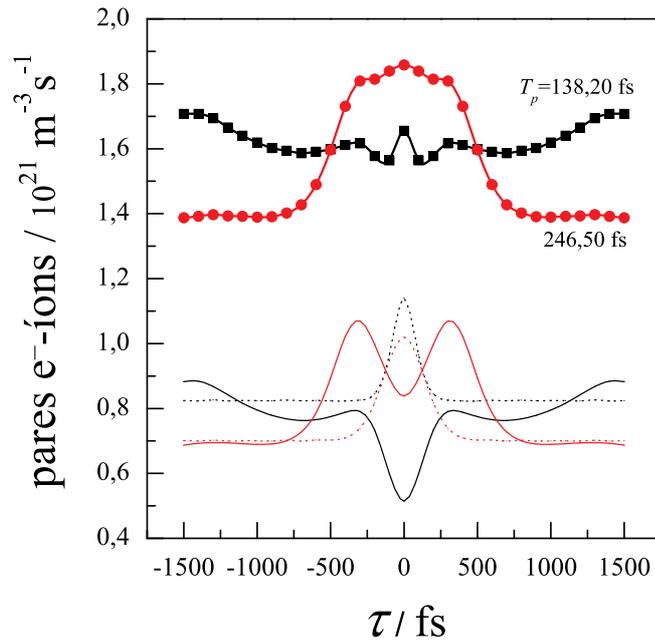


Fig. 5.26: Número de pares e⁻-íons obtidos aplicando a equação (5.50) para $\lambda_L = 772,0 \text{ nm}$ em função do atraso τ . Os traços mais fortes representam a soma das contribuições. Embaixo temos as contribuições da fotoionização (linha contínua) e da transição de 2F de 772,80 nm (linha tracejada); vermelho para $T_p = 246,50 \text{ fs}$ e preto para $T_p = 138,20 \text{ fs}$.

para os dois valores de T_p simulados. A sua soma para $T_p = 138,20 \text{ fs}$ quase cancelou esta dependência com o atraso, mas o mesmo não aconteceu para $T_p = 246,50 \text{ fs}$. O sinal medido em $\lambda_L = 772,0 \text{ nm}$ (fig. 5.13b) não demonstra qualquer forma de dependência com τ . Também se nota na simulação que a magnitude do nível de fundo para o T_p mais longo é menor do que para o T_p mais curto, diferentemente da medida.

5.4.3 Discrepâncias entre experimento e modelo

Algumas discrepâncias entre os sinais medidos e os simulados são evidentes. São vários os parâmetros que devem ser bem ajustados na tentativa de reproduzir as medidas através desta simulação. A falta de dados experimentais para alguns destes parâmetros, nas condições de operação do nosso tipo de descarga, é um dos prováveis motivos para estas diferenças. Por exemplo, as densidades de elétrons e de população dos estados excitados do argônio. Estes valores foram obtidos por Bogaerts (101) para uma descarga de eletrodos planos e paralelos, operando com uma pressão 4,5 vezes menor e sob uma tensão 3,5 vezes maior que as utilizadas na nossa descarga de catodo oco. Outros parâmetros foram por nós medidos e, portanto, podem estar sujeitos a

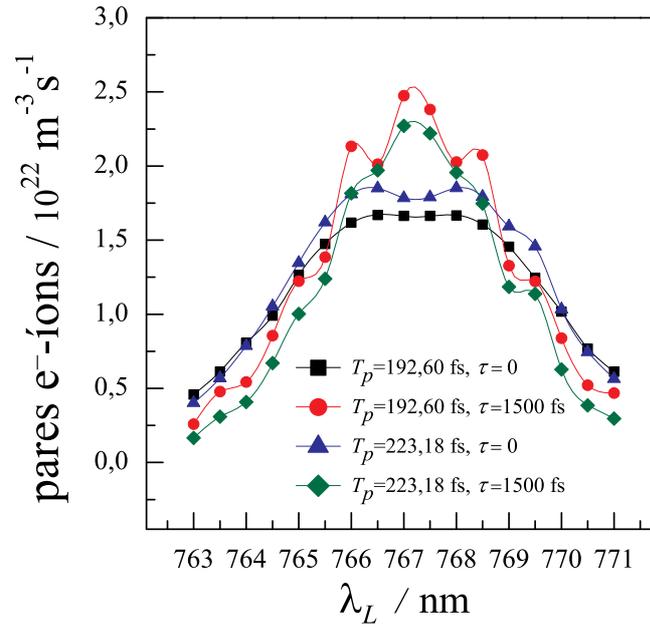


Fig. 5.27: Diagrama mostrando a dependência do número de pares e^- -íons com o comprimento de onda central do pulso do laser para valores de λ_L em torno de 767,0 nm.

erros de medida. Decidimos então investigar como a simulação se comportava se alguns desses últimos parâmetros sofressem pequenas variações nos seus valores.

A diferença mais evidente entre as medidas e as simulações foi a inversão dos picos e buracos em torno do atraso zero, ou seja, o comportamento do valor do sinal para $\tau = 0$ em relação ao valor para $\tau = 1500$ fs. No que se segue exploramos como esse comportamento muda com respeito a dois parâmetros experimentais. O comprimento de onda central do laser λ_L e a frequência de Rabi Ω_{ik} são dois parâmetros experimentais importantes nos cálculos e uma escolha acertada para os seus valores deve se refletir nas simulações. Na fig. 5.27 apresentamos a dependência do número de pares e^- -íons com o comprimento de onda central do pulso do laser para valores de λ_L em torno de 767,0 nm. O número de pares e^- -íons é calculada para dois atrasos ($\tau = 0$ e $\tau = 1500$ fs) uma vez para $T_p = 192,60$ fs e outra vez para $T_p = 223,18$ fs. Assim, verificamos que mudando λ_L , para um dado valor de T_p , o que era um buraco em $\tau = 0$ em relação a $\tau = 1500$ fs pode se converter num pico e vice-versa. Por outro lado, observa-se que tende a manter-se o comportamento do sinal para $\tau = 1500$ fs para os dois valores de T_p quando se altera λ_L . De um modo geral, a fig. 5.27 mostra que quando λ_L se afasta da ressonância ($\omega_L = \omega_{12}$) o sinal calculado tende a diminuir.

A dependência do número de portadores de carga com múltiplos e submúltiplos

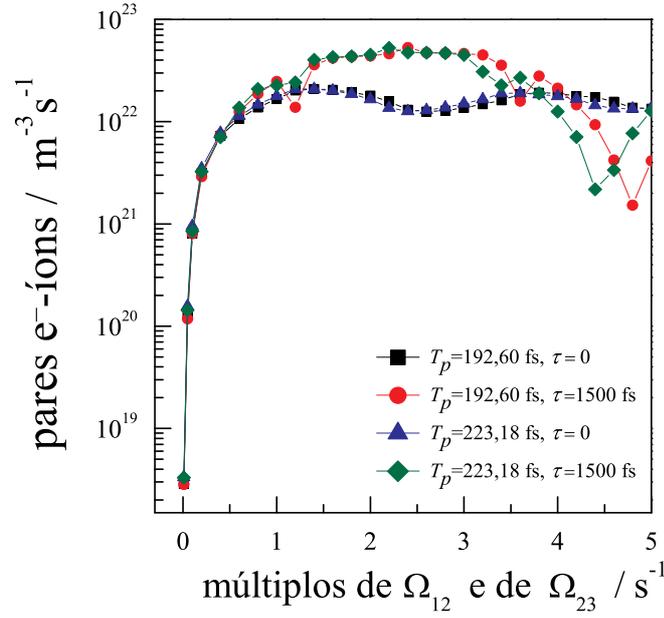


Fig. 5.28: Diagrama mostrando a dependência do número de pares e^- -íons com múltiplos e submúltiplos das frequências de Rabi da 1^a e da 2^a transições para $\lambda_L = 767,0$ nm.

das frequências de Rabi da 1^a e da 2^a transições, Ω_{12} e Ω_{23} respectivamente, para $\lambda_L = 767,0$ nm pode ser vista na fig. 5.28. Como a frequência de Rabi é proporcional ao campo do laser, o que fizemos equivale a alterar o valor do campo do laser incidente. De novo, o número de pares e^- -íons é calculada para dois atrasos ($\tau = 0$ e $\tau = 1500$ fs) uma vez para $T_p = 192,60$ fs e outra vez para $T_p = 223,18$ fs. Agora as variações são mais drásticas em relação à situação anterior no que se refere ao valor calculado para $\tau = 0$ em relação ao calculado para $\tau = 1500$ fs. Nota-se que para os submúltiplos das frequências de Rabi há uma tendência de que o sinal cresça à medida que as frequências de Rabi crescem. Se essas frequências crescem mais (na região de múltiplos das frequências de Rabi), nota-se que há uma tendência à saturação do sinal à qual se sobrepõe uma oscilação. Essa oscilação é muito mais pronunciada para $\tau = 1500$ fs do que para $\tau = 0$.

O que podemos concluir da análise feita acima ¹⁶ é que o resultado da nossa simulação apresenta uma sensível dependência em relação aos valores dos parâmetros usados. Ou seja, uma pequena variação de alguns parâmetros pode alterar bastante o comportamento quantitativo e também qualitativo obtido na simulação, como demonstrado nas figuras 5.27 e 5.28. Desse modo podemos entender e justificar parcialmente

¹⁶ A mesma análise pode ser feita para $\lambda_L = 776,0$ nm e $\lambda_L = 772,0$ nm com resultados similares.

porque a nossa simulação não descreve exatamente o sinal experimental.

5.4.4 Considerações finais

A independência dos sinais medidos para $\lambda_L = 772,0$ nm com o atraso τ entre os pulsos do par sugere que um fenômeno incoerente esteja envolvido. Uma possível origem para esse comportamento incoerente é a presença de outros mecanismos de relaxação das coerências, já que a simulação desses sinais evidenciou uma dependência com o atraso, embora tenhamos considerado explicitamente no modelo teórico o decaimento das populações entre pares de pulsos do laser. Lembramos que a relaxação das populações durante a atuação do campo é desprezível pois ocorre numa escala de tempo muito maior que a duração do pulso.

Comparando os resultados da simulação para $\lambda_L = 776,0$, $767,0$ e $772,0$ nm, verificamos que a ordem de grandeza da magnitude do sinal para $\lambda_L = 772,0$ nm é maior que a obtida para $\lambda_L = 776,0$ nm mas menor que a encontrada para $\lambda_L = 767,0$ nm. No entanto o sinal medido para $\lambda_L = 772,0$ nm é maior que os medidos para os outros comprimentos de onda considerados. Na análise do sinal experimental, atribuímos este comportamento à ressonância entre a excitação e as transições de 1F em $772,37$ e $772,42$ nm. Concluímos, então, que a opção inicial de se considerar na composição do SOGIM simulado a soma das contribuições de transições de 2F desacopladas não evidenciou a dependência do sinal com a ressonância entre o laser e as transições de 1F em $772,37$ e $772,42$ nm. Acreditamos que um sistema de 4 níveis, envolvendo transições de três fótons, onde o primeiro nível é metaestável e o último está no contínuo, deve evidenciar a observada dependência com as citadas ressonâncias. Nesse sistema, o número de portadores de carga gerados pela fotoionização seria maior, uma vez que o seu valor depende das variações de população do segundo e do terceiro níveis que, como foi visto na simulação feita para o sistema de 3 níveis, são significativas pelo fato da primeira transição partir de um nível metaestável. Dessa forma, estaríamos implementando conjuntamente o comportamento relacionado com a fotoionização e o comportamento de uma possível ressonância do laser com as transições de 1F em $772,37$ e $772,42$ nm. A implementação da simulação num sistema de 4 níveis é bem mais trabalhosa; por exemplo, há agora uma riqueza maior nos processos que alteram a redistribuição de população induzida pelo par de pulsos do laser, ou seja, a repopulação promovida pela descarga e o decaimento radiativo dos níveis considerados. Essa investigação está sendo preparada para posteriormente ser submetida para publicação.

Apesar das discrepâncias, a simulação que realizamos trouxe importantes resul-

tados, a saber: reforçou a participação relevante que a alta concentração de população dos níveis metaestáveis tem na geração do sinal optogalvânico, validou a suposição inicial da acumulação de população nos estados excitados, reproduziu a dependência do sinal de fundo com T_p para os sinais não-ressonantes com transições de 1F, confirmou a acertada escolha para a ordem de magnitude do γ e

a viabilidade da fotoionização como um dos processos na geração de determinados SOGIM. A simulação também sugere que o “W” está relacionado com o fato do momento de dipolo μ da 2^a transição ser maior que o da 1^a transição e que a não reprodução via simulação do SOGIM para $\lambda_L = 772,0$ nm pode estar relacionada com a não utilização de um sistema de 4 níveis.

Para finalizarmos este capítulo apresentamos uma comparação entre os números de pares e⁻-íons gerados pelo SOGIM, um obtido a partir da simulação e o outro, a partir de considerações sobre as condições experimentais. Vamos fazer uma estimativa da quantidade de pares e⁻-íons produzida, nas condições de operação da descarga de catodo oco, pelo efeito optogalvânico. Considerando que os sinais optogalvânicos intermodulados são da ordem de $1\mu\text{V}$ para $\lambda_L = 767,0$ nm (veja fig. 5.12), medidos sobre o resistor R_I de $60\ \Omega$, obtemos uma carga eletrônica, por segundo, igual a $1,7 \times 10^{-8}$ C/s. Dividindo esse resultado pela carga de um elétron, obtêm-se cerca de 10^{11} elétrons/s gerados pelo SOGIM. Considerando que o volume de interação do laser com a ZLN da descarga é $5,65 \times 10^{-13}$ m³ obtemos em torno de 10^{23} pares e⁻-íons/(m³s). Por sua vez, o sinal simulado para o mesmo valor de λ_L (veja fig. 5.23) dá cerca de 10^{22} pares e⁻-íons/(m³s). A diferença de apenas uma ordem de magnitude entre os dois valores é mais um importante indicativo da necessidade de se implementar um sistema de 4 níveis para o átomo de argônio, onde o primeiro nível é metaestável e o último está no contínuo.

6. CONCLUSÕES

O sinal optogalvânico SOG consiste na mudança da impedância de uma descarga elétrica gerada pela absorção de radiação pelos átomos ou moléculas do plasma ressonante com uma de suas transições. Nesta tese foram apresentados e discutidos os resultados obtidos investigando o sinal optogalvânico em dois tipos de descargas elétricas luminosas em argônio: a descarga de eletrodos paralelos e a descarga de catodo oco. Ambas operavam no regime subnormal, o qual corresponde a região da curva $V \times I$ onde a resistência dinâmica da descarga é negativa.

No segundo capítulo fizemos uma descrição geral das descargas luminosas utilizadas, apresentando os aspectos fundamentais que as caracterizam, os circuitos elétricos para suas implementações e como obtemos as medidas de V e I . Uma breve discussão sobre os mecanismos físicos para formação do efeito optogalvânico e suas aplicações espectroscópicas foram abordadas no capítulo três.

As medidas do SOG na descarga de eletrodos paralelos em argônio foram tratadas no quarto capítulo. Aqui o sinal optogalvânico foi observado excitando transições de 1F no intervalo de 415 a 434 nm usando um laser de corante tipo Hänsch bombeado por um laser de nitrogênio pulsado de 10 Hz, emitindo pulsos de 50 μJ com uma duração de aproximadamente 4 ns. Observamos que:

1. Na região onde a resistência dinâmica da descarga é negativa, o SOG apresentou a forma de uma oscilação amortecida cujas características (frequência angular, constante de amortecimento e modulação na amplitude) eram independentes do tipo particular de transição excitada e, portanto, não revelaram informações sobre o processo atômico de absorção.
2. O mesmo tipo de oscilação amortecida foi também induzido por um sinal elétrico externo, reforçando a idéia de que elas são um resultado da variação coletiva das características do plasma.
3. As oscilações amortecidas induzidas pela absorção ressonante da radiação laser tinham uma forma bem próxima da solução de uma equação diferencial que des-

crevia a dependência temporal do circuito equivalente que representou o circuito elétrico do nosso experimento.

4. O modelo elétrico desenvolvido prevê a relação entre a frequência angular, a constante de amortecimento e a modulação na amplitude com R_d .
5. A amplificação no SOG, observada quando o ponto de operação da descarga encontrava-se na região de resistência dinâmica negativa, combinada com técnicas de detecção otimizadas para sinais oscilatórios (amplificação em banda estreita, retificação e integração) pode ser usada para melhorar a sensibilidade da detecção optogalvânica.

Assim, em relação à investigação empreendida na descarga de eletrodos paralelos, podemos concluir que a origem das oscilações amortecidas no SOG foi desvendada com sucesso e a respectiva análise originou as publicações das referências (68–71).

Por sua vez, no quinto capítulo deste trabalho, foram apresentados os sinais optogalvânicos medidos na descarga de catodo oco também em argônio. Sinais optogalvânicos intermodulados SOGIM, resolvidos no tempo, foram observados no intervalo de 760 a 776 nm gerados pela incidência de um trem de par de pulsos ultracurtos de um laser de Ti-Safira, em função do atraso τ entre os pulsos do par, para diferentes valores da duração temporal dos pulsos (81). O tempo de repetição do laser foi de 76 MHz, entregando no intervalo de 760 a 780 nm cerca de 200 - 300 mW de potência média com uma duração que variou entre 120 a 300 fs. Os SOGIM medidos foram discutidos para duas regiões de atrasos: a região de atrasos grandes ($|\tau| > 500$ fs) e a região de atrasos pequenos ($|\tau| < 500$ fs). Na região de atrasos grandes discutiu-se a dependência da magnitude do SOGIM com o comprimento de onda central e com a largura temporal do pulso laser. Para a região em torno do retardo zero ($|\tau| < 500$ fs) analisou-se o seu perfil temporal.

Com relação à magnitude do nível de fundo dos SOGIM, ou seja, a magnitude dos SOGIM para atrasos grandes, a análise das medidas revelou que ela dependia do quão ressonante a excitação laser estava das transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm e também do valor da duração do pulso. Ou seja, a intensidade do SOGIM para $\tau = 1500$ fs era proporcional à convolução entre o espectro do laser e uma dessas transições de 1F. Essa convolução dependia da dessintonia entre o laser e uma das transições de 1F anteriores e da duração temporal do pulso. Na ressonância ou muito próximo dela, a convolução aumentava quando T_p aumentava e diminuía quando T_p diminuía. Longe da ressonância, ocorria o inverso: a convolução aumentava quando T_p diminuía e diminuía quando T_p aumentava. Acontece que os pulsos eram aproximadamente limitados por

transformada de Fourier, então o efeito de alargar temporalmente o pulso, implicava em torná-lo espectralmente mais curto. Logo, o estreitamento espectral do pulso, dependendo do valor da dessintonia, podia favorecer ou não a convolução.

Na análise do perfil temporal dos SOGIM em torno de $\tau = 0$, foram considerados três processos de absorção de dois fótons: absorção de 2F ressonante, absorção de 2F não-ressonante e ionização ressonante de 2F. Guiados por esses processos, levantamos as possíveis transições de 2F existentes dentro da largura de banda do laser para cada valor do comprimento de onda central λ_L que foi utilizado. Assim, classificamos espectralmente os SOGIM em dois grupos: o grupo dos SOGIM que não envolvia o processo de ionização ressonante de 2F e o grupo dos SOGIM que envolvia esse processo de fotoionização. No primeiro grupo encontravam-se os sinais não-ressonantes com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm. Estes sinais apresentaram uma depressão em torno do atraso zero. Já no outro grupo, além de sinais não-ressonantes, havia também aqueles que eram ressonantes ou quase ressonantes com essas transições de 1F. Nesse grupo, os sinais não-ressonantes possuíam uma estrutura de “W” em torno de $\tau = 0$, enquanto que os ressonantes ou quase ressonantes não apresentaram de forma evidente uma dependência com o atraso entre os pulsos. Além disso, esses últimos sinais eram os mais intensos.

A fim de entendermos a dependência dos SOGIM com o atraso entre os pulsos do laser recorreremos a uma simulação numérica baseada num modelo de um átomo de 3 níveis, num sistema aberto, interagindo com um trem de par de pulsos ultracurtos e com relaxação parcial das populações entre pares de pulsos. Sendo o período de repetição do laser menor do que os tempos de relaxação do sistema, na ausência do campo, a população alterada pelo laser não voltava para a distribuição de equilíbrio induzida pela descarga. Nesta situação, à medida que a sequência de pares de pulsos atingia o meio, ele passava a acumular população nos estados excitados.

No modelo consideramos duas situações: um átomo com 3 níveis de energia discretos e degenerados e, a outra situação corresponde a um átomo com dois níveis discretos e degenerados e com o terceiro no contínuo, incluindo a ocorrência de fotoionização. Resolvendo para cada caso a equação de Schrödinger dependente do tempo obtemos as expressões para a evolução temporal das populações dos estados imediatamente após a passagem de um par de pulsos do laser. Na ausência do campo, computamos a relaxação parcial das populações em termos de equações de taxa.

Sabendo que o sinal optogalvânico era proporcional à variação de corrente na descarga e que esta variação de corrente era resultado da produção de novos pares

elétron-íon no plasma induzida pela interação com o laser, a simulação dos SOGIM envolveu o cálculo do número de pares elétron-íon gerados após a interação do meio com a radiação laser, em função do atraso entre os pulsos do par, para diferentes valores de T_p . Na simulação consideramos a geração de novos portadores de carga através de colisões ionizantes entre as populações alteradas pelo laser e os elétrons da descarga e também através de fotoionização. Assumimos a princípio que o SOGIM simulado era composto pelas contribuições de todas as transições de 2F excitadas dentro da largura de banda do laser.

Na simulação do sinal para $\lambda_L = 776,0$ nm, o qual representou o conjunto das medidas que não envolvia o processo de fotoionização, os processos de absorção de 2F ressonante e não-ressonante reproduziram de modo satisfatório o sinal experimental. Uma contribuição expressiva para a produção de pares e^- -íons veio, segundo os cálculos, das populações dos terceiros níveis das transições de 2F que partiam de estados metaestáveis. Tal como na medida, o sinal simulado apresentou a mesma dependência do nível de fundo com T_p reforçando que a duração temporal dos pulsos era um dos fatores determinantes na convolução entre o laser e as transições de 1F em 772,37 e 772,43 nm. A dependência com o atraso entre os pulsos também ficou evidenciada, mas em vez de uma depressão em $\tau = 0$, apareceu um pico. Os batimentos, que na medida somente ocorreram para o pulso de duração mais longa, foram reproduzidos nos dois valores de T_p simulados. O período desses batimentos coincidiu com o período dos batimentos entre a 1^a e a 2^a transições de 1F existentes dentro da largura de banda do laser.

Para o grupo dos sinais com fotoionização que não era ressonante com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm, simulamos a medida para $\lambda_L = 767,0$ nm. A simulação evidenciou que somente o processo de ionização ressonante de 2F era capaz de gerar uma estrutura, em torno de $\tau = 0$, que lembrava um “W” invertido. Esse resultado corroborou com a nossa idéia inicial de que o “W” estaria associado à fotoionização. Mais especificamente, as simulações sugeriram que o “W” estava relacionado com o fato de que o momento de dipolo da 2^a transição era maior que o da 1^a ($\mu_{23} > \mu_{12}$), e isso só ocorreu, no intervalo de medida investigado, para as transições de 2F que terminam no contínuo. O nível de fundo do sinal simulado apresentou a mesma dependência com T_p que a medida, reforçando a idéia original que a magnitude do nível de fundo dependia da convolução entre a excitação laser e a transição de 1F em 763,51 nm. A simulação para este λ_L também deu suporte à escolha feita para o valor da taxa γ , associada à perda de população do terceiro nível nas transições de 2F em que a segunda transição fotoionizava o átomo.

Por sua vez, para o grupo dos sinais com fotoionização que era ressonante ou quase ressonante com as transições de 1F em 763,51, 772,37 e 772,43 nm, simulamos a medida para $\lambda_L = 772,0$ nm. Para esse sinal, verificamos que as contribuições do processo de ionização ressonante de 2F e também do processo de absorção de 2F de 772,80 nm (o qual partia de um nível metaestável) tiveram a mesma ordem de grandeza e apresentaram uma dependência com o atraso entre os pulsos. A soma dessas contribuições ou seja, o SOGIM simulado, também apresentou a referida dependência, diferentemente do sinal experimental. Com relação à magnitude do nível de fundo, ao contrário da medida, a simulação para o T_p mais longo foi menor do que para o T_p mais curto.

A inversão dos picos e buracos em torno do atraso zero foi a diferença mais evidente entre simulação e medida. As discrepâncias entre os sinais medidos e os simulados foram discutidas analisando a mudança de dois parâmetros por nós mensurados: o comprimento de onda central do laser λ_L e a intensidade do laser que afeta a frequência de Rabi Ω_{ik} . Essa análise evidenciou que a nossa simulação é sensivelmente dependente do valor dos parâmetros. Na verdade, são vários os parâmetros que devem ser bem ajustados na tentativa de reproduzir as medidas através de uma simulação. Portanto, uma mudança pequena em cada um deles pode provocar no final um resultado significativamente diferente. Com isso queremos dizer que, usando como exemplo o caso de $\lambda_L = 767,0$ nm, a estrutura em “M” pode se transformar em um “W” tomando um conjunto de parâmetros ligeiramente diferentes.

Aparentemente a discussão do parágrafo anterior “desqualifica” a simulação pois devemos considerar dois resultados diferentes (“M” e “W”) como compatíveis com o resultado experimental. Não concordamos exatamente com esta posição pois, apesar das discrepâncias entre simulação e experimento, acreditamos que a simulação trouxe importantes resultados: reforçou a participação relevante que a alta concentração de população dos níveis metaestáveis tem na geração do sinal optogalvânico, validou a suposição inicial da acumulação de população nos estados excitados, reproduziu a dependência do sinal de fundo com T_p para os sinais não ressonantes com transições de 1F, confirmou a acertada escolha para a ordem de magnitude do γ e a viabilidade da fotoionização como um dos processos na geração de determinados SOGIM. A simulação também sugere que o “W” está relacionado com o fato do momento de dipolo μ da 2^a transição ser maior que o da 1^a transição e que a não reprodução via simulação do SOGIM para $\lambda_L = 772,0$ nm pode estar relacionada com a não utilização de um sistema de 4 níveis.

Assim, em relação à investigação realizada na descarga de cátodo oco, vimos que

as conclusões apontadas nos parágrafos anteriores indicam que, apesar de todo o esforço empreendido, essa análise não está esgotada pois ainda há aspectos que precisam ser esclarecidos melhor. Mesmo assim, os resultados obtidos já nos permitiram escrever um artigo em fase final de elaboração. Depois, na sequência, estamos trabalhando em outro artigo sobre questões pertinentes à simulação.

Como perspectiva para continuidade deste trabalho, entre as várias alternativas possíveis, podemos apontar, para a descarga de eletrodos paralelos no estudo das oscilações amortecidas do SOG, a questão da pouca informação sobre os processos microscópicos (atômicos) na descarga. Uma forma de obter alguma informação a esse respeito parte da constatação que a indutância do circuito equivalente tem um valor muito grande (da ordem de henry) para ser devida apenas à fiação do circuito. Como já mencionamos, nesse valor está embutido a inércia dos íons em relação a ação do campo. Assim, por exemplo, poderíamos inferir do valor da indutância uma estimativa para o tempo característico de trânsito dos íons entre eletrodos e, portanto, relacionar parâmetros medidos para o circuito equivalente da descarga com o comportamento microscópico do meio em que ocorre a descarga. Phelps e colaboradores (89) procuraram estabelecer essa relação, mas teríamos que adequar o seu modelo às condições da nossa descarga.

Em relação à investigação feita na descarga de catodo oco, poderíamos tirar mais um proveito do fato da descarga estar operando na região subnormal. É bem conhecido que nessa condição a descarga pode apresentar oscilações e instabilidades com uma aparência ruidosa. Modulando a frequência da roda dentada, poderíamos tentar casar a sua frequência com a frequência das auto-oscilações da descarga. Esse procedimento talvez possa resultar numa amplificação adicional do sinal. Ainda nessa descarga, para dar maior suporte à análise do SOGIM gerado, seria interessante medir, para um determinado comprimento de onda central do laser λ_L , os sinais para o atraso zero e para o atraso $\tau = 1500$ fs em função da intensidade do laser. Também poderíamos medir um SOGIM, alterando o comprimento de onda central do laser. Ou seja, a idéia é tentar obter os equivalentes experimentais das figuras 5.27 e 5.28. Finalmente, no que se refere à análise do SOGIM em termos do modelo proposto com um átomo de 3 níveis, no intuito de obter melhores resultados podemos extendê-lo a um sistema de 4 níveis, envolvendo transições de 3F, onde o primeiro nível é metaestável e o último está no contínuo. A implementação desse sistema se daria como foi comentado no capítulo anterior.

7. APÊNDICES

7.1 A amplitude na simulação do SOG na descarga de eletrodos paralelos

A seguir apresentamos a solução do oscilador harmônico amortecido (OHA) tratada exatamente para o caso subcrítico (79). A modulação na amplitude e a envoltória são discutidas.

O OHA é caracterizado pela equação diferencial de movimento

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_o^2 x = 0. \quad (7.1)$$

Quando $\gamma < \omega_o$, o caso subcrítico, esta equação tem a solução geral

$$x(t) = A e^{-\gamma t} \cos(\omega t + \phi), \quad (7.2)$$

onde

$$\omega = \omega_o [1 - (\gamma/\omega_o)^2]^{1/2}. \quad (7.3)$$

A e ϕ são constantes de integração.

A velocidade do OHA é dada pela derivada temporal da equação (7.2):

$$v(t) = \dot{x} = -\gamma x - \omega A e^{-\gamma t} \text{sen}(\omega t + \phi). \quad (7.4)$$

A posição e velocidade no instante inicial, $t=0$, são dadas por

$$x_o = A \cos(\phi), \quad (7.5)$$

e

$$v_o = -\gamma x_o - \omega A \text{sen}(\phi), \quad (7.6)$$

conduzindo, depois de alguma álgebra elementar, ao seguinte resultado para as cons-

tantes de integração:

$$A = x_o \left[1 + (\gamma/\omega)^2 \left[1 + \frac{v_o}{\gamma x_o} \right]^2 \right] \quad (7.7)$$

e

$$\phi = -\tan^{-1} \left[\frac{\gamma}{\omega} \left(1 + \frac{v_o}{\gamma x_o} \right) \right], \quad -\frac{\pi}{2} < \phi < +\frac{\pi}{2}. \quad (7.8)$$

Deve-se observar que $A = x_o$ e $\phi = 0$ somente quando $v_o = -\gamma x_o$.

Os pontos de contorno da oscilação (máximos e mínimos) ocorrem quando a velocidade é nula. Os instantes correspondentes são obtidos da equação

$$\tan(\omega t_n + \phi) = -\frac{\gamma}{\omega} \quad (7.9)$$

e são dados por

$$t_n = \frac{[-\tan^{-1}(\gamma/\omega) - \phi \pm n\pi]}{\omega}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.10)$$

Os pontos de retorno são obtidos pela substituição da eq. (7.10) em (7.2):

$$x(t_n) = \pm Ae^{-\gamma t_n} \cos [\tan^{-1}(\gamma/\omega)]. \quad (7.11)$$

A curva que passa pelos pontos de máximos e mínimos da curva de oscilação

$$A(t) = \pm Ae^{-\gamma t_n} \cos [\tan^{-1}(\gamma/\omega)] \quad (7.12)$$

é chamada de modulação na amplitude.

Nos instantes dados por

$$t'_n = \frac{(-\phi \pm n\pi)}{\omega} \quad (7.13)$$

a curva

$$A'(t) = \pm Ae^{-\gamma t} \quad (7.14)$$

tangencia a curva de oscilação do OHA. Esta curva é chamada de envoltória da curva de oscilação.

A modulação da amplitude e a envoltória interceptam a curva de oscilação em pontos diferentes. As diferenças de tempo entre os pontos de contato da envoltória com a curva de oscilação e os pontos vizinhos mais próximos de amplitude máxima são

dados por

$$t'_n - t_n = \frac{[-\tan^{-1}(\gamma/\omega)]}{\omega}. \quad (7.15)$$

Quando $\gamma \ll \omega_o$, vem $\gamma/\omega \simeq \gamma/\omega_o \simeq 0$ e conseqüentemente a equação (7.14) pode ser usada para representar a modulação na amplitude como é utilizada por muitos autores de livros.

7.2 O programa para determinar o SOGIM simulado na descarga de catodo oco

Nesse apêndice vamos descrever passo a passo o programa criado para calcular as variações de população dos níveis alterados pelo laser com a ajuda da figura 7.1, que dá um panorama da seqüência temporal dos processos, e das figuras 7.2 e 7.3, que são o fluxograma da implementação numérica do modelo. Consideramos inicialmente o átomo com três níveis discretos; portanto devemos resolver o conjunto de eqs. (5.35a-c). Os parâmetros e as variáveis dessas equações são complexos, assim cada equação se abre em duas: uma para os componentes reais e outra para os componentes imaginários da equação original. O resultado é um sistema não-linear de seis equações diferenciais de primeira ordem acopladas que integramos numericamente usando um método padrão de Runge-Kutta-Fehlberg de 4^ª e 5^ª ordens com tamanho de passo adaptável (108).

O átomo inicialmente está com população $\rho_n(t = 0) = \rho_n^t$ que é a população térmica correspondendo, conforme considerações anteriores, a uma temperatura de 0,4 eV. Lembramos que se E_1 é metaestável então $\rho_1 = 10\rho_1^t$. A partir dessa população $\rho_n = |c_n|^2$, obtemos as condições iniciais (CI) $c_n(t = 0)$ para as equações (5.35a-c) adotando o seguinte sorteio: frac é um número randomicamente escolhido entre 0 e 1 e então tomamos $(\text{Re } c_n)^2 = \text{frac } \rho_n$ e $(\text{Im } c_n)^2 = (1 - \text{frac})\rho_n$. Como mencionamos na seção 5.3.1, ϕ é uma fase constante, cujo valor inicial não conhecemos. Então o termo $e^{i\phi}$ nas equações (5.35a-c) é desconsiderado. O programa desenvolvido calcula primeiramente a variação de população provocada pela interação de um único trem de pulsos (1T) que, segundo a figura 7.1, teve início em t' . Isto se faz necessário porque a roda dentada não libera imediatamente a sobreposição dos dois trens de pulsos. Nesse caso, eliminamos o segundo pulso fazendo $\varepsilon(t - \tau_r) = \varepsilon(t - \tau) = 0$ na equação (5.10). Ao integrar as equações (5.35a-c) partimos das CI dadas ($t = 0$) e deixamos o sistema evoluir por um tempo de 2 ps para então disparar o primeiro pulso do trem (ou seja,

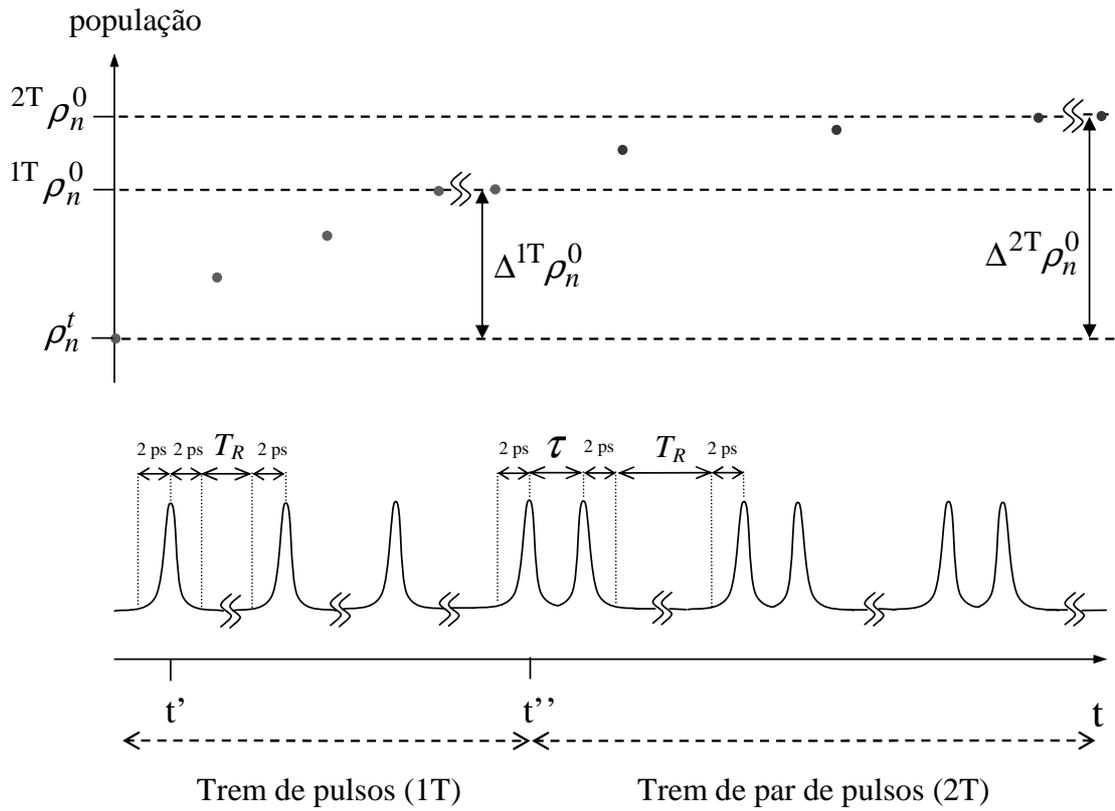
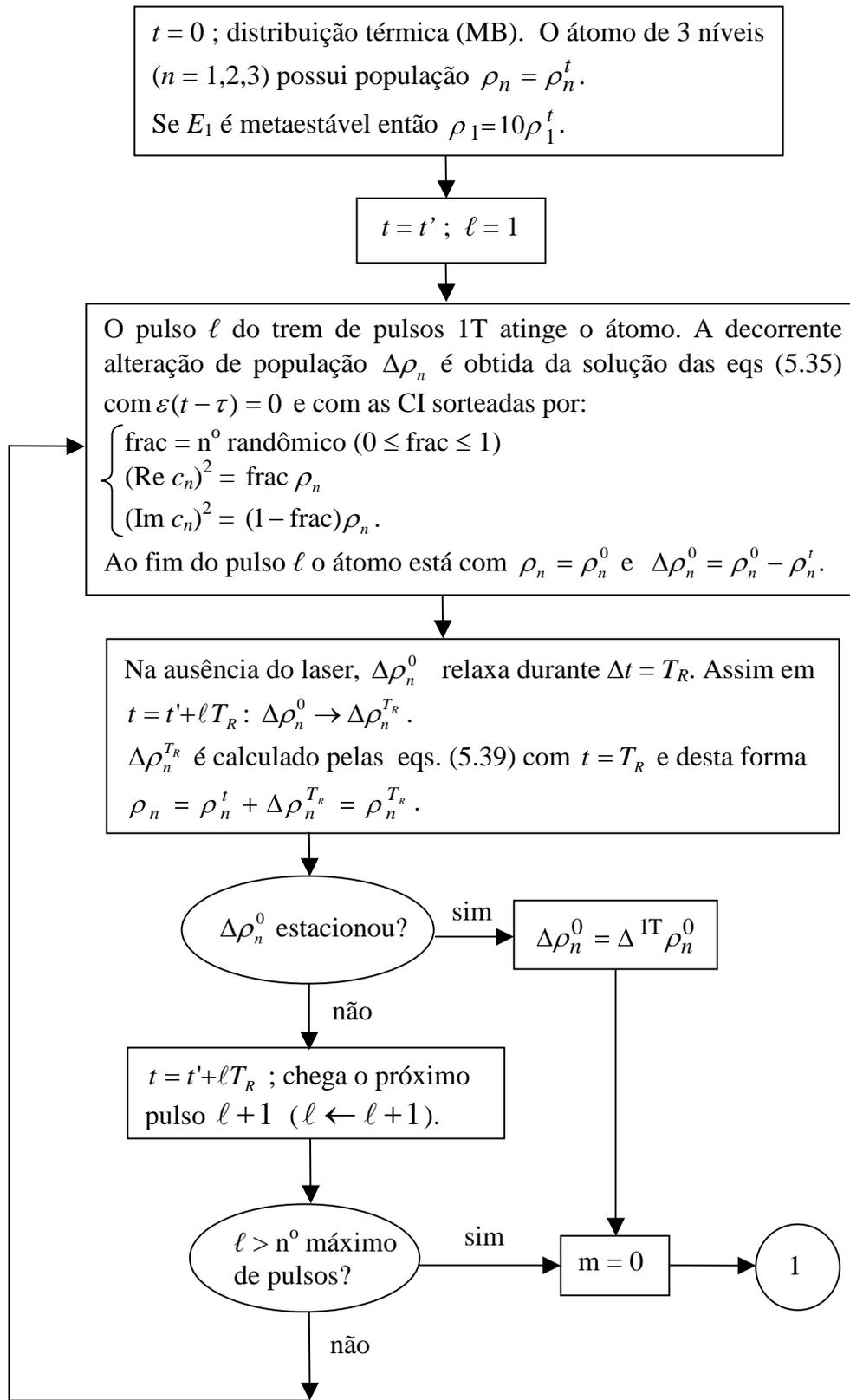


Fig. 7.1: Diagrama mostrando a ordem temporal de interação dos trens de pulsos com a amostra e o acúmulo das variações de população dos níveis.

$t' = 2 \text{ ps}$). Com esse tempo eliminamos os efeitos do transiente numérico. Após a passagem do pulso, o sistema evolui por mais 2 ps quando a população $\rho_n(t = t' + 2 \text{ ps}) \equiv \rho_n^0$. O supraíndice 0, conforme a resolução das equações (5.39a-c), indica a população logo depois do pulso. Finalmente, obtemos a variação de população induzida pelo primeiro pulso do laser: $\Delta\rho_n^0 = \rho_n^0 - \rho_n^t$. Na ausência do laser, até a chegada do próximo pulso, separado do anterior de um período T_R , ocorre a relaxação parcial das populações evoluindo para a quantidade $\rho_n^{T_R} = \rho_n^t + \Delta\rho_n^{T_R}$, onde $\Delta\rho_n^{T_R}$ é calculada das equações (5.39a-c) para $t = T_R$ ($\Delta\rho_n(t = T_R) = \Delta\rho_n^{T_R}$). O segundo pulso irá agora interagir com a população remanescente $\rho_n^{T_R}$ (sendo ela, portanto, a população inicial (CI) quando da chegada deste pulso), provocando uma nova variação de população que acabará também por relaxar parcialmente até a chegada do terceiro pulso. Esta seqüência se repete ℓ vezes até convergir para uma situação onde os processos de ganho e perda de população dos níveis atingem um equilíbrio de forma que $\Delta\rho_n^0$ e, portanto, $\Delta\rho_n^{T_R}$ mantenham-se estacionários. Nessa condição é dito que houve a acumulação da população dos níveis, identificada por $^{1T}\rho_n^0 \equiv \rho_n^t + \Delta^{1T}\rho_n^0$ (a solução numérica das equações (5.35a-c) começa a acumular para cerca de 50 pulsos). A seqüência



MB: Maxwell-Boltzmann

CI: condições iniciais

Fig. 7.2: Fluxograma do programa que calcula as variações de população dos três níveis do átomo de argônio após interagir com um trem de pulsos (1T) do laser de Ti:Safira.

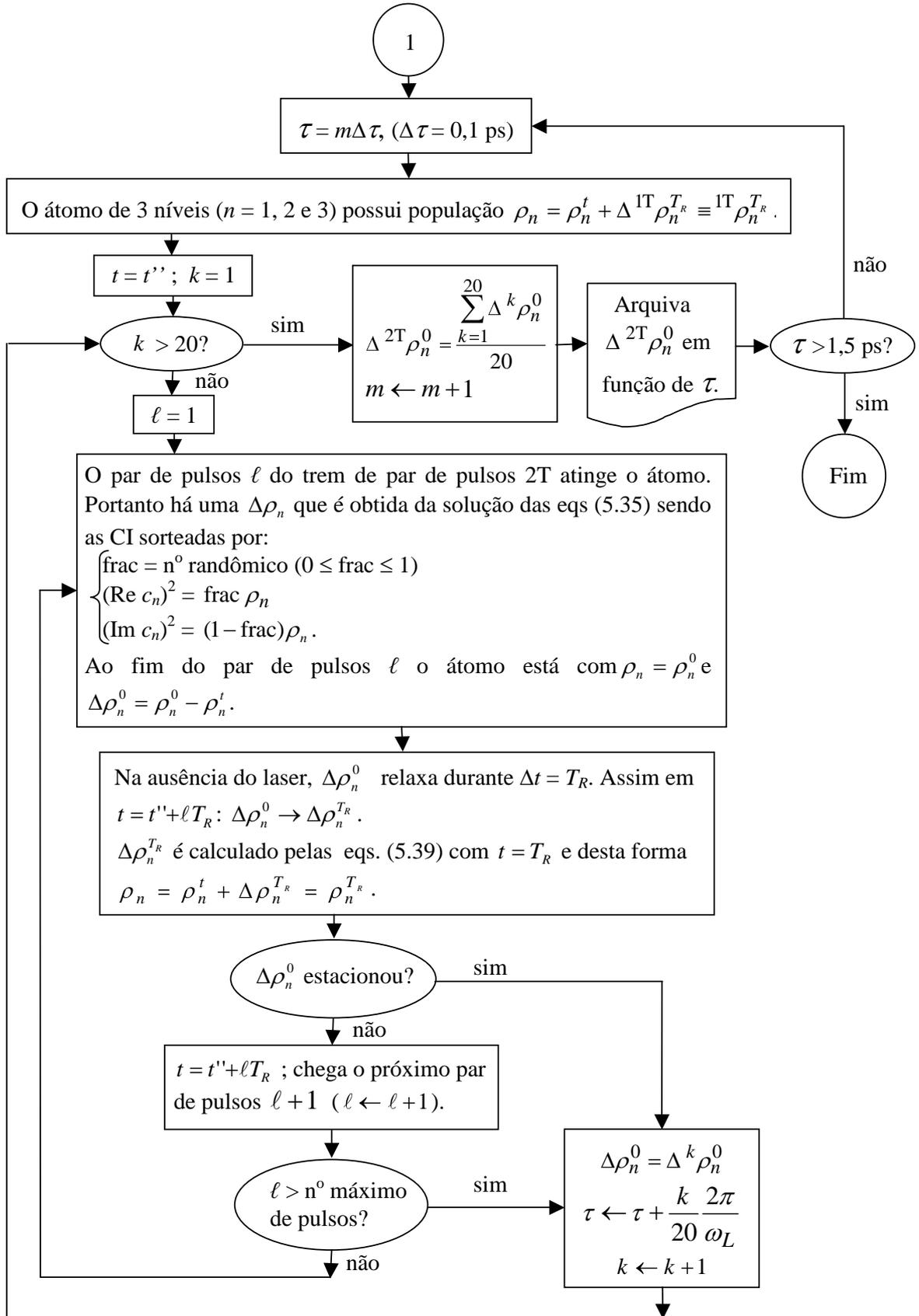


Fig. 7.3: Continuação do fluxograma da página anterior que calcula as variações de população dos três níveis do átomo de argônio após interagir com um trem de par de pulsos ($2T$) do laser de Ti:Safira.

é interrompida antes se o número ℓ de pulsos for maior que 70, o que implica que o átomo já saiu do volume de interação do plasma com o laser. Este número de pulsos foi estimado do tempo médio de vôo t_v de um átomo de argônio com 0,4 eV ($v \approx 1380$ m/s) dentro do volume de interação do plasma com o laser calculado da seguinte expressão: $t_v = \frac{2}{3}(\frac{w_0}{v}) + \frac{1}{3}(\frac{40w_0}{v})$. Embora o tempo para o átomo escapar do volume de interação ter sido levado em conta explicitamente na relaxação das populações (equações 5.39a-c), no cálculo numérico consideramos no máximo 70 pulsos no processo de acumulação das populações. Devido a pequena tolerância usada para testar se as populações induzidas pelos pares de pulsos sucessivos acumularam, algumas vezes era necessário um número maior do que 70 no cálculo numérico. Abortamos o processo para 70 pulsos (pois para um número superior o átomo já escapou do volume de interação) para não prolongar desnecessariamente o tempo da resolução numérica.

Quando o segundo trem de pulsos é também liberado (no instante t'' da fig. 7.1), começamos a analisar o efeito de um retardo τ crescente (partindo de $\tau = 0$) entre os pulsos do par no trem de par de pulsos (2T) (agora $\varepsilon(t - \tau_r) = \varepsilon(t - \tau)$ não é nulo na equação (5.10)). Para não prolongar exageradamente a duração do trabalho computacional, limitamo-nos a calcular a variação de população para 16 valores de τ ($\tau = m\Delta\tau$, onde $m = 0, 1, 2, \dots, 15$ e $\Delta\tau = 0,1$ ps). Para cada um desses valores de τ , o primeiro par de pulsos do trem 2T não encontra mais a distribuição térmica para a população dos três níveis, mas as populações que foram acumuladas pelo trem de pulsos 1T anterior: ${}^{1T}\rho_n^0 = \rho_n^t + \Delta^{1T}\rho_n^0$. Agora, na resolução das equações (5.35a-c) as CI são obtidas dessa população ρ_n , procedendo o mesmo sorteio referido antes. Com a finalidade de eliminar o transiente numérico, também deixamos o sistema evoluir antes por um tempo de 2 ps para então disparar o primeiro par de pulsos do trem 2T. Após a passagem do par de pulsos, o sistema evolui por mais 2 ps quando a população é $\rho_n(t = t'' + \tau + 2 \text{ ps}) \equiv \rho_n^0$ e obtemos $\Delta\rho_n^0 = \rho_n^0 - \rho_n^t$. Salientamos que a população entre os pulsos do par não relaxa. Para um tempo $t = T_R$ posterior, essas populações relaxam para novos valores $\rho_n^{T_R}$, calculados pelas expressões (5.39a-c). A partir desse resultado, determinamos as variações de população $\Delta\rho_n(t = T_R) = \Delta\rho_n^{T_R}$. O par de pulsos seguinte chega, interagindo com a população remanescente $\rho_n^{T_R}$ e todo o procedimento se repete. Depois de ℓ pares de pulsos, a população acumula em ${}^{2T}\rho_n^0$. Como antes, se ℓ for maior que 70 interrompemos a seqüência e preservamos o resultado obtido para $\ell = 70$. Agora $\Delta^{2T}\rho_n^0$ é o valor para o qual converge a variação de população após a incidência do trem de par de pulsos conforme sinalizamos na fig. 7.1. Como vimos, a obtenção de $\Delta^{2T}\rho_n^0 = {}^{2T}\rho_n^0 - \rho_n^t$ segue a mesma sistemática adotada anteriormente para um único trem de pulsos, só que agora temos um trem de par de pulsos e a população dos níveis no início do trem de par de pulsos é ${}^{1T}\rho_n$.

Para cada um dos $m = 16$ valores de τ devemos eliminar os efeitos interferométricos calculando uma média das variações de população obtidas ao longo de um período T da oscilação interferométrica ($e^{-i\omega_L\tau} = e^{-i\omega_L(\tau+T)}$). Para tanto tomamos $k = 20$ valores de retardo τ equidistantes entre si e contidos dentro de um período $T = \frac{2\pi}{\omega_L}$ imediatamente posterior ao valor de $\tau = m\Delta\tau$ considerado (ou seja: $\tau = m\Delta\tau + \frac{k}{20} \frac{2\pi}{\omega_L}$). Nesse caso o procedimento para a obtenção das variações $\Delta^k \rho_n^0$ é similar ao descrito anteriormente só que as CI para o k -ésimo primeiro valor de τ são obtidas da população acumulada para o k -ésimo valor de τ . Somente quando iniciamos um novo valor para $\tau = m\Delta\tau$ tomamos para as CI a população ${}^{1T} \rho_n^0$ acumulada no trem de pulsos 1T. Finalmente de posse das 20 variações $\Delta^k \rho_n^0$ calculamos a média para achar $\Delta^{2T} \rho_n^0$ cujo valor em função do $\tau = m\Delta\tau$ considerado constitui a saída do programa e é arquivado.

Ainda verificamos que, na resolução numérica, $\Delta^{2T} \rho_n^0$ apresenta uma dependência periódica com o tempo decorrido entre o início do cálculo e a ocorrência do pulso do laser no trem de pulso (1T) e no trem de par de pulsos (2T). No desenvolvimento anterior esse tempo era 2 ps; aumentando esse tempo, observamos uma oscilação periódica em $\Delta^{2T} \rho_n^0$ cujo período é determinado pelo maior valor entre $\frac{2\pi}{2\omega_L - \omega_{31}}$ e $\frac{2\pi}{\omega_L - \omega_{21}}$. Para minimizar essa dependência, repetimos todo o procedimento de cálculo resumido no fluxograma (figuras 7.2 e 7.3) para 20 tempos iniciais diferentes que varrem um período dessa oscilação, permitindo fazer uma média de $\Delta^{2T} \rho_n^0$ ao longo desse período. De fato, esse é o valor de $\Delta^{2T} \rho_n^0$ que é arquivado pelo programa; ele se aplica para um átomo. Por isso renormalizamos esse resultado numérico levando em conta as densidades de população obtidas por Bogaerts (65) para obter um valor por m^3 (veja tabela 5.5).

As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as transições de 2F presentes dentro da largura de banda do pulso temporalmente mais curto para todos os valores de λ_L . Dessas tabelas vemos que existem transições que partem de níveis metaestáveis e não-metaestáveis. Dentre as transições cujo nível de partida é não-metaestável, temos as que envolvem a fotoionização como um processo provável. Essas distinções são importantes na aplicação do programa computacional. Especificamente para o caso em que há fotoionização, o programa é alterado para incluir a perda de população do terceiro nível que está no contínuo por intermédio da inclusão de γ , ou seja, a taxa de perda de população do estado $|3\rangle$. Durante o tempo T_R entre pulsos do trem de pulsos 1T e do trem de par de pulsos 2T a população armazenada no terceiro nível pela ação do laser esvai-se completamente. Desse modo, além das equações, o que muda no processamento do cálculo é que no início de cada pulso do trem 1T e de cada par de pulsos do trem 2T a população inicial do terceiro nível é nula. Em função disso, há que se considerar apenas a relaxação parcial das populações dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ durante

o tempo T_R . Excetuando-se esses aspectos, o restante da sistemática de cálculo segue o caso anterior.

7.3 A amplificação na região subnormal

Observando a figura 2.7 correspondente à característica $V \times I$ da DCO, verificamos que no intervalo em que a tensão aplicada sobre a descarga varia entre 281 V e 288 V há duas possíveis correntes I . Qual delas é realizada pelo circuito é determinado pela interseção da reta de carga (eq. (2.1)) com a característica $V \times I$. Alterando-se a tensão da fonte (V_F), pode-se transitar de um ponto a outro pela curva. Quando a declividade da curva corresponde a um valor negativo, a resistência dinâmica R_d também será negativa; como já vimos, essa região de operação da descarga é denominada de subnormal. Quando temos a declividade da curva $V \times I$ positiva, estamos na região anormal¹. Em relação à condutibilidade elétrica, essas duas regiões têm características distintas (6). À medida em que a corrente na descarga aumenta, predomina de forma crescente a multiplicação de portadores de carga (elétrons e íons) através de colisões ionizantes entre átomos neutros e os portadores de carga. É o que ocorre na região anormal da nossa curva $V \times I$. Por sua vez, na região subnormal, ou seja, quando a corrente é baixa, é vital para a multiplicação dos portadores de cargas a emissão de elétrons secundários decorrentes da colisão dos íons com o catodo. Por sua vez Phelps e colaboradores (109) mostraram que numa descarga entre eletrodos planos e paralelos a resistência dinâmica R_d negativa, característica da região subnormal, está associada à distorção do campo elétrico na descarga pelo acúmulo de cargas espaciais nas proximidades do catodo, o que provoca mudanças na produção de elétrons secundários. Isso posto, podemos entender a razão da amplificação do sinal optogalvânico quando estamos na região subnormal. A incidência do laser na descarga gera uma fração adicional de portadores de carga. Quando a descarga opera na região anormal essa fração representa uma quantidade proporcionalmente pequena em relação ao nível de fundo de portadores de carga. Se, por outro lado, o laser gerou a mesma fração de portadores de carga na região subnormal, esse valor agora representa uma quantidade maior em relação ao nível de fundo de portadores de carga. Além disso, agora também é mais significativo o efeito multiplicador de carga do íon quando esse colide no catodo e libera elétrons. Assim, para o mesmo estímulo, quando a descarga opera no regime subnormal, temos uma resposta amplificada em relação à operação na região anormal.

¹ Muitos autores preferem não adotar a nomenclatura de regiões subnormal e anormal para a DCO eis que ela pode apresentar características $V \times I$ mais complexas que a do nosso caso, onde ocorrem mais de uma região com declividade negativa para a curva $V \times I$.

REFERÊNCIAS

- 1 PENNING, F. M. Demonstratie van een nieuw photoelectrisch effect. *Physica*, Amsterdam, v. 8, p. 137–140, 1928.
- 2 MAY, R. D. Spatial characteristics of the optogalvanic effect in a striated rare-gas discharges. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 58, n. 3, p. 1169–1176, Aug. 1985.
- 3 SASSO, A. et al. High resolution and doppler-limited laser investigation of atomic oxygen production in O₂-noble gases radio-frequency discharges. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 93, n. 11, p. 7774–7779, Dec. 1990.
- 4 BEN-AMAR, A. et al. Observation of Penning ionization in Sr/Ne discharge by the optogalvanic effect. *Appl. Opt.*, Washington, v. 23, n. 24, p. 4529–4531, Dec. 1984.
- 5 CHUNG, Y. C. Frequency-locked 1.3- μm and 1.5- μm semiconductor-lasers for lightwave systems applications. *J. Lightwave Technol.*, New York, v. 8, n. 6, p. 869–876, June 1990.
- 6 KOLOBOV, V. I.; FIALA, A. Transition from a townsend discharge to a normal discharge via two-dimensional modeling. *Physical Review E*, Woodbury, v. 50, n. 4, p. 3018–3032, Oct. 1994.
- 7 RAIZER, Y. P. *Gas discharge physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- 8 FRANCIS, G. The glow discharge at low pressure. In: FLÜGGE, S. (Ed.). *Handbuch der Physik*. Springer-Verlag, Berlin, v. 22, p. 53–208, 1956.
- 9 BRAUN, T. et al. Observation of deterministic chaos in electrical discharges in gases. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 59, n. 6, p. 613–616, Aug. 1987.
- 10 ZAKHARENKO, Yu. G.; PRIVALOV, V. E. Oscillations in a gas discharge. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, New York, v. 16, n. 3, p. 429–432, Sept. 1971.
- 11 PETROVIĆ, Z. Lj.; PHELPS, A. V. Oscillations of low-current electrical discharges between parallel-plane electrodes I. dc discharges. *Phys. Rev. E*, Woodbury, v. 47, n. 4, p. 2806–2815, Apr. 1993.

- 12 MELEKHIN, V. N.; NAUMOV, N. Yu.; TKACHENKO, N. P. Effect of the external circuit on the characteristics of the transition from a Townsend to a normal glow discharge. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, Woodbury, v. 32, n. 3, p. 274–279, Mar. 1987.
- 13 ZAITSEV, A. A. et al. Effect of discharge fluctuations on the output of a laser. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, New York, v. 14, n. 4, p. 575–579, Oct. 1969.
- 14 BOSĀN, Dj. A.; ZLATICÍ, V. Ž.; MIJOVIĆ, B. J. Current oscillations in gas-filled diodes in a sub-normal glow discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bristol, v. 21, n. 9, p. 1462–1463, Sept. 1988.
- 15 KOPEIKA, N. S.; ROSENBAUN, J. Subnormal glow discharge detection of optical and microwave radiation. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, New York, v. 4, n. 1, p. 51–61, Mar. 1976.
- 16 CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley, 1980.
- 17 BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Modeling glow discharge: what can we learn from it? *Analytical Chemistry*, Washington, v. 69, n. 23, p. A719 –A727, Dec. 1997.
- 18 HIROSE, C.; MASAKI, T. A theory of electric field and charge-density distributions inside a cylindrical hollow-cathode. *Appl. Spectr.*, Frederick, v. 42, n. 5, p. 811–815, July 1988.
- 19 BAGUER, N.; BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Hybrid model for a cylindrical hollow cathode glow discharge and comparison with experiments. *Spectrochim. Acta B*, Oxford, v. 57, n. 2, p. 311–326, Feb. 2002.
- 20 LITTLE, P. F.; ENGEL, A. von. The hollow-cathode effect and the theory of glow discharges. *Proc. Roy. Soc. A*, London, v. 224, n. 1157, p. 209–227, June 1954.
- 21 ARSLANBEKOV, R. R.; KUDRYAVTSEV, A. A.; TOBIN, R. C. On the hollow-cathode effect: conventional and modified geometry. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bristol, v. 7, n. 3, p. 310–322, Aug. 1998.
- 22 KOLOBOV, V.; TSENDIN, L. D. Analytical model of the hollow cathode effect. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bristol, v. 4, n. 4, p. 551–560, Nov. 1995.
- 23 HELM, H. Experimenteller nachweis des pendel-effektes in einer zylindrischen niederdruck-hohlkathoden-entladung in argon. *Z. Naturf.*, Tübingen, v. 27, n. 12, p. 1812–1820, Dez. 1972.

- 24 BAGUER, N. et al. Study of the Ar metastable atom population in a hollow cathode discharge by means of a hybrid model and spectrometric measurements. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 97, n. 12, 123305 12 p., June 2005.
- 25 LIBARDI, H. *Estudo de características elétricas e espectroscópicas de uma descarga tipo catodo oco*. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.
- 26 PERSSON, K.-B. Brush cathode plasma: a well-behaved plasma. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 36, n. 10, p. 3086–3094, Oct. 1965.
- 27 WILLETT, C. *Introduction to gas laser: population inversion mechanisms*. New York: Pergamon Press, 1974.
- 28 WEAST, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 1988.
- 29 KENTY, C. A new form of discharge in a gas mixtures: the flashing discharge. *Phys. Rev.*, Lancaster, v. 80, n. 1, p. 96, Oct. 1950.
- 30 MEISSNER, K. W.; MILLER, W. F. Influence of irradiation on the characteristic of a glow discharge in pure rare gases. *Phys. Rev.*, Lancaster, v. 92, n. 4, p. 896–898, Nov. 1953.
- 31 GARSCADDEN, A.; BLETZINGER, P.; FRIAR, E. M. Moving striations in He-Ne laser. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 35, n. 12, p. 3432–3433, Dec. 1964.
- 32 PÖTZL, H.; SCHIFFNER, G.; SEIFERT, F. On the dependence of He-Ne laser discharge current on laser action. *Proc. IEEE*, New York, v. 53, n. 10, p. 1657–1658, Oct. 1965.
- 33 GARSCADDEN, A.; ADAMS, S. L. Current changes due to lasing action. *Proc. IEEE*, New York, v. 54, n. 3, p. 427–428, Mar. 1966.
- 34 FREIBERG, R. J.; WEAVER, L. A. Effects of lasering upon electron gas and excited-state populations in xenon discharges. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 38, n. 1, p. 250–262, Jan. 1967.
- 35 CARSWELL, A. I.; WOOD, J. I. Plasma properties of a CO₂ laser discharge. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 38, n. 7, p. 3028–3030, June 1967.
- 36 GREEN, R. B. et al. Galvanic detection of optical absorptions in a gas-discharge. *Appl. Phys. Lett.*, New York, v. 29, n. 11, p. 727–729, Dec. 1976.

- 37 BARBIERI, B.; BEVERINI, N.; SASSO, A. Optogalvanic spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, Woodbury, v. 62, n. 3, p. 603–644, July 1990.
- 38 OCHKIN, V. N. et al. Optogalvanic effect in plasmas and gases. *Sov. Phys. Usp.*, Woodbury, v. 29, n. 3, p. 260–280, Mar. 1986.
- 39 BOEUF, J.-P. A two-dimensional model of dc glow discharges. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 63, n. 5, p. 1342–1349, Mar. 1988.
- 40 MEYYAPPAN, M.; GOVINDAN, T. R. Radiofrequency discharge modeling: moment equations approach. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 74, n. 4, p. 2250–2259, Aug. 1993.
- 41 PASSCHIER, J. D. P.; GOEDHEER, W. J. A two-dimensional fluid model for an argon rf discharge. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 74, n. 6, p. 3744–3751, Sept. 1993.
- 42 CARMAN, R. J. A simulation of electron motion in the cathode sheath region of a glow discharge in argon. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bristol, v. 22, n. 1, p. 55–66, Jan. 1989.
- 43 SURENDRA, M.; GRAVES, D. B.; JELLUM, G. M. Self-consistent model of a direct-current glow discharge: treatment of fast electrons. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 41, n. 2, p. 1112–1125, Jan. 1990.
- 44 WENG, Y.; KUSHNER, M. J. Method for including electron-electron collisions in Monte-Carlo simulations of electron swarms in partially ionized gases. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 42, n. 10, p. 6192–6200, Nov. 1990.
- 45 DONKÓ, Z.; RÓZSA, K.; TOBIN, R. C. Monte Carlo analysis of the electrons' motion in a segmented hollow cathode discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bristol, v. 29, n. 1, p. 105–114, Jan. 1996.
- 46 SHUKER, R.; BEN-AMAR, A.; EREZ, G. Enhanced optogalvanic effect in pulsed optical double resonance spectroscopy. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 39, n. 1/2, p. 51–54, Sept. 1981.
- 47 BROGLIA, M.; CATONI, F.; ZAMPETTI, P. Optogalvanic detection of uranium high-lying levels. *Journal de Physique*, Les Ulis Cedex, v. 44, n. C-7, p. 251–259, Nov. 1983.
- 48 VIDAL, C. R. Optogalvanic double-resonance spectroscopy. *Opt. Lett.*, Washington, v. 5, n. 4, p. 158–159, Apr. 1980.

- 49 MIYAZAKI, K.; SCHEINGRABER, H.; VIDAL, C. R. Optogalvanic double-resonance spectroscopy in a neon discharge. *Phys. Rev. A*, New York, v. 28, n. 4, p. 2229–2244, Oct. 1983.
- 50 WAKATA, H.; SAIKAN, S.; KIMURA, M. Study of opto-galvanic effect in two-photon transition. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 38, n. 4, p. 271–273, Aug. 1981.
- 51 JOHNSTON, T. F. Measuring He-Ne line-profiles with opto-galvanic effect. *Laser Focus with Fiberoptic Technology*, Newton, v. 14, n. 3, p. 58, 1978.
- 52 SOREM, M. S.; SCHAWLOW, A. L. Saturation spectroscopy in molecular iodine by intermodulated fluorescence. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 148–151, June 1972.
- 53 LAWLER, J. E. et al. Doppler-free intermodulated optogalvanic spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, New York, v. 42, n. 16, p. 1046–1049, Apr. 1979.
- 54 JACKSON, D. J.; GERHARDT, H.; HÄNSCH, T. W. Doppler-free optogalvanic spectroscopy using an infrared color center laser. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 23–26, Apr. 1981.
- 55 LYONS, D. R.; SCHAWLOW, A. L.; YAN, G. Y. Doppler-free radiofrequency optogalvanic spectroscopy. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 38, n. 1, p. 35–38, July 1981.
- 56 BELFRAGE, Ch. et al. Intermodulated optogalvanic spectroscopy: a comparison with other high resolution techniques. *J. Phys.*, Les Ulis Cedex, v. 44, n. C-7, p. 169–174, Nov. 1983.
- 57 INGUSCIO, M. High resolution intermodulated and double resonance atomic spectroscopy in a hollow cathode. *Journal de Physique*, Les Ulis Cedex, v. 44, n. C-7, p. 217–225, Nov. 1983.
- 58 SIEGEL, A.; LAWLER, J. E.; COUILLAUD B. HÄNSCH, T. W. Doppler-free spectroscopy in a hollow-cathode discharge: isotope-shift measurements in molybdenum. *Phys. Rev. A*, New York, v. 23, n. 5, p. 2457–2461, May 1981.
- 59 LORENZEN, C.-J.; NIEMAX, K. Doppler-free optogalvanic spectroscopy of $^{88,86}\text{Sr}$ I and II. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 43, n. 1, p. 26–30, Sept. 1982.
- 60 ERNST, K. et al. Laser measurement of the ^{16}O - ^{18}O isotope shift at optical frequencies. *Opt. Lett.*, Washington, v. 14, n. 11, p. 554–556, June 1989.

- 61 MURNICK, D. E.; SOFTKY, W. R.; STONEBACK, D. N. Isotope shift of 667.7 nm transition in atomic argon. *Phys. Lett. B*, Amsterdam, v. 174, n. 3, p. 238–240, July 1986.
- 62 MOSCATELLI, F. A.; MURNICK, D. E.; ROBINSON R, B. Field isotope shifts in the $3p^5 4p-3p^5 5d$ 604.3 nm transition in argon I. *J. Phys. B*, Bristol, v. 21, n. 16, p. L495–L499, Aug. 1988.
- 63 HÄNSCH, T. W. et al. Polarization intermodulated excitation (POLINEX) spectroscopy of helium and neon. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 38, n. 1, p. 47–51, July 1981.
- 64 GOLDSMITH, J. E. M. et al. Doppler-free two-photon optogalvanic spectroscopy. *Opt. Lett.*, Washington, v. 4, n. 8, p. 230–232, Aug. 1979.
- 65 BOGAERTS, A.; GIJBELS, R.; VLCEK, J. Collisional-radiative model for an argon glow discharge. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 84, n. 1, p. 121–136, July 1998.
- 66 KELLER, R. A.; ZALEWSKI, E. F. Noise considerations, signal magnitudes, and detection limits in a hollow cathode discharge by optogalvanic spectroscopy. *Appl. Opt.*, Washington, v. 19, n. 19, p. 3301–3305, Oct. 1980.
- 67 HOLLBERG, L. et al. Precision-measurements by optical heterodyne techniques. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, Bellingham, v. 426, p. 91–98, 1983.
- 68 LISBÔA, J. A. et al. Damped and chaotic oscillations in optogalvanic signals in argon. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ATOMIC PHYSICS, 11., 1988, Paris. *Abstracts of Contributed Posters*. [S.l.], 1988. p. 1–2.
- 69 BRAUN, L. F. M. et al. Estudo experimental e teórico do sinal optogalvânico numa descarga elétrica em argônio. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 15., 1992, Caxambu. *Programa e resumo*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1992. p. 31.
- 70 BRAUN, L. F. M.; LISBÔA, J. A. Estudo das oscilações amortecidas no sinal optogalvânico numa descarga luminosa subnormal em argônio. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 16., 1993, Caxambu. *Programa e resumo*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1993. p. 76.
- 71 BRAUN, L. F. M.; LISBÔA, J. A. Observation of damped oscillations in the optogalvanic effect in a subnormal glow discharge. *Opt. Commun.*, Amsterdam, v. 108, n. 4/6, p. 302–310, June 1994.

- 72 KATSONIS, K.; DRAWIN, H. W. Transition probabilities for argon(I). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Oxford, v. 23, n. 1, p. 1–55, Jan. 1980.
- 73 RACAH, G. On a new type of vector coupling in complex spectra. *Phys. Rev.*, New York, v. 61, n. 7/8, p. 537, Apr. 1942.
- 74 PELLARIN, M. et al. Even parity series of argon Rydberg states studied by fast-beam collinear laser spectroscopy. *J. Phys. B*, Bristol, v. 21, n. 23, p. 3833–3849, Dec. 1988.
- 75 LANDAIS, J. et al. High resolution spectroscopy of the ns' autoionizing resonances in Ar. *J. Phys. B*, Bristol, v. 28, n. 12, p. 2395–2406, June 1995.
- 76 NIST: Atomic Spectra DataBase. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.htm>>. Acesso em: 10 nov. 2006.
- 77 BEN-AMAR, A.; EREZ, G.; SHUKER, R. Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharges. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 54, n. 7, p. 3688–3698, July 1983.
- 78 DOEBELIN, E. O. *Measurement systems*. New York: McGraw-Hill, 1979.
- 79 CASTRO, A. S. de. Damped harmonic oscillator: a correction in some standard textbooks. *Am. J. Phys.*, College Park, v. 54, n. 8, p. 741–742, Aug. 1986.
- 80 WIESE, W. L.; SMITH, M. W.; MILES, B. M. *Atomic transitions probabilities. NSRDS-NBS22*. [S.l.]: U.S. Department of Commerce, 1969.
- 81 BRAUN, L. F. M. et al. Two-photon time-resolved optogalvanic signal. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26., 2003, Caxambu. *Programa e resumos*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2003. p. 76.
- 82 BOSCO, C. A. C. *Dinâmica ultra-rápida em CdS, compostos orgânicos e filmes finos em NiFe/NiO*. Tese (Doutorado em Física) — Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- 83 CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L. *Fenômenos ultra-rápidos*. Recife: VII Escola Jorge André Swieca, 2000.
- 84 O'SHEA, P. et al. Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement. *Opt. Lett.*, Washington, v. 26, n. 12, p. 932–934, June 2001.

- 85 HEISLER, I. A.; CORREIA, R. R. B.; CUNHA, S. L. S. Characterization of ultrashort pulses by a modified grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light E-fields (GRENOUILLE) method. *Appl. Opt.*, Washington, v. 44, n. 16, p. 3377–3382, June 2005.
- 86 SMYTH, K. C.; SCHENCK, P. K. Opto-galvanic spectroscopy of a neon discharge: mechanism studies. *Chem. Phys. Letters*, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 466–472, May 1978.
- 87 SMYTH, K. C.; KELLER, R. A.; CRIM, F. F. Photon-induced ionization changes in a neon discharge. *Chem. Phys. Letters*, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 473–477, May 1978.
- 88 BICKEL, G. A.; INNES, K. K. Near infrared and visible two-photon transitions in the optogalvanic spectrum of neon. *Appl. Opt.*, Washington, v. 24, n. 21, p. 3620–3624, Nov. 1985.
- 89 PHELPS, A. V.; MOLNAR, J. P. Lifetimes of metastable states of noble gases. *Phys. Rev.*, New York, v. 89, n. 6, p. 1202–1208, Mar. 1953.
- 90 LYMBEROPOULOS, D. P.; ECONOMOU, D. J. Fluid simulations of glow discharges: effects of metastable atoms in argon. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 73, n. 8, p. 3668–3679, Apr. 1993.
- 91 HYMAN, H. A. Electron-impact ionization cross sections for excited states of the rare gases (Ne, Ar, Kr, Xe), cadmium, and mercury. *Phys. Rev. A*, New York, v. 20, n. 3, p. 855–859, Sept. 1979.
- 92 DEUTSCH, H. et al. Calculated cross sections for the electron-impact ionization of excited argon atoms using the dm formalism. *Int. J. Mass Spectrom.*, Amsterdam, v. 233, n. 1/3, p. 39–43, Apr. 2004.
- 93 DUZY, C.; HYMAN, H. A. Photoionization of excited rare-gas atoms. *Phys. Rev. A*, New York, v. 22, n. 5, p. 1878–1883, Nov. 1980.
- 94 CRISP, M. D. Propagation of small-area pulses of coherent light through a resonant medium. *Phys. Rev. A*, New York, v. 1, n. 6, p. 1604–1611, June 1970.
- 95 COSTA, B. G. *Acoplamento de dois feixes com lasers de femtossegundos em vapor de Rb*. Dissertação (Mestrado em Física) — Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

- 96 XU, L. et al. Route to phase control of ultrashort light pulses. *Opt. Lett.*, Washington, v. 21, n. 24, p. 2008–2010, Dec. 1996.
- 97 BAER, T. Relaxation of photon echoes in weakly ionized noble-gas plasmas. *Phys. Rev. A*, New York, v. 20, n. 6, p. 2610–2618, Dec. 1979.
- 98 BARBOSA, D. F. P. *Interação coerente de sistemas atômicos com trens de pulsos ultracurtos*. Tese (Doutorado em Física) — Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.
- 99 SHORE, B. W. *The theory of coherent atomic excitation*. New York: John Wiley, 1990. v.2.
- 100 CORNEY, A. *Atomic and laser spectroscopy*. Oxford: Clarendon Press, 1977. p. 99–103.
- 101 BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Comprehensive three-dimensional modeling network for a dc glow discharge plasma. *Plasma Physics Reports*, Woodbury, v. 24, n. 7, p. 573–583, July 1998.
- 102 SCHMIDT, B. et al. Lab2-a virtual femtosecond laser lab. Disponível em: <<http://www.lab2.de>>. Acesso em: 23 nov. 2006.
- 103 BAILLE, P. et al. Effective collision frequency of electrons in noble gases. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, Bristol, v. 14, n. 9, p. 1485–1495, May 1981.
- 104 CUNTO, W. et al. TOPbase at the CDS. *Astron. Astrophys.*, Berlin, v. 275, n. 1, p. L5–L8, Aug. 1993.
- 105 Disponível em: <<http://vizier.u-strasbg.fr/topbase/topbase.html>>. Acesso em: 20 mar. 2006.
- 106 BOGAERTS, A. Comprehensive modelling network for dc glow discharges in argon. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bristol, v. 8, n. 2, p. 210–229, May 1999.
- 107 VLČEK, J. A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I. Formulation and basic data. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bristol, v. 22, n. 5, p. 623–631, May 1989.
- 108 MATHEWS, J. H. *Numerical methods for computer science, engineering, and mathematics*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1987. v.2.
- 109 PHELPS, A. V.; PETROVIĆ, Z. L.; JELENKOVIĆ, B. M. Oscillations of low-current electrical discharges between parallel-plane electrodes. III. Models. *Phys. Rev. E*, Woodbury, v. 47, n. 4, p. 2825–2838, Apr. 1993.