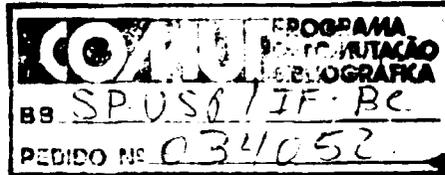


BR8927845

INIS-BR--1587

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



**ESTUDO DOS DEFECTOS $TL^0(1)$ E $IN^0(1)$ EM HALETOS ALCALINOS:
PROTÓTIPO DE UM CENTRO DE COR COMO MEIO LASER ATIVO**

NILSON DIAS VIEIRA JUNIOR

Tese de Doutorado Apresentada no
Instituto de Física da Universidade de
São Paulo.

ORIENTADOR: DR. SPERO PENHA MORATO

SÃO PAULO

1986

B08920845
IUIS-BR--1587

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**



**ESTUDO DOS DEFEITOS $Tl^{0}(1)$ E $In^{0}(1)$ EM HALETOS ALCALINOS:
PROTÓTIPO DE UM CENTRO DE COR COMO MEIO LASER ATIVO**

NILSON DIAS VIEIRA JUNIOR

**Tese de Doutorado Apresentada no
Instituto de Física da Universidade de
São Paulo.**

ORIENTADOR: DR. SPERO PENHA MORATO

SÃO PAULO

1986

À MARTHA e à BEATRIZ

À Minha Mãe, IRACY

À Memória de Meu Pai, NILSON

"Por mais cientificamente que eu tente pensar,
é frustrante saber que, pelo menos até agora, a
velocidade é limitada. É mais fácil supor que
o conhecimento é limitado".

NILSON

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO DE MODO ESPECIAL AOS DOUTORES:

SPIRO PENHA MORATO, pelo incentivo, apoio, amizade e por crer que pesquisa básica é o fulcro de um desenvolvimento seguro e embasado;

LINN F. MOLLENAUER, pela orientação, apoio, amizade e por acreditar no caráter internacional da ciência.

AGRADEÇO AINDA:

Ao **IPEN**, por ter possibilitado a minha ida ao exterior para desenvolver este trabalho;

À **CNEN**, pelo custeio da minha permanência no exterior;

Ao **LEO H. SZETO**, pelo apoio técnico em várias fases deste trabalho;

À **MARTHA**, pelo apoio, compreensão e companheirismo;

À **BEATRIZ**, pela esperança trazida;

Ao **MÁRCIO**, pela amizade e zelo com que administrou a minha vida pessoal quando no exterior;

Aos **COLEGAS** do IPEN, pela amizade e incentivo;

À **SUELY**, pelo empenho, dedicação e paciência com que datilografou esta tese;

À **GRAFIKOR**, pelo trabalho de confecção das capas e encadernação.

RESUMO

São descritos os estudos teóricos e experimentais das propriedades ópticas dos centros de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$ em cristais de KCl, centros esses que consistem de átomos neutros de Tl e In, respectivamente, em posições substitucionais aos cátions da rede cristalina, perturbados pelo campo de uma vacância aniônica adjacente. Em particular, é dada ênfase aos níveis de mais baixa energia, que são derivados do estado p fundamental desses átomos. Utilizando-se uma técnica de absorção óptica rotulada, pôde-se identificar bandas de absorção correspondentes às transições entre o multipletto p promovidas pelo campo cristalino, além de uma transição mais intensa devida às transições entre o estado fundamental derivado do estado p e um estado derivado do estado s mais próximo. A separação em energia, as intensidades relativas e as razões de polarização das transições são explicadas pelo modelo proposto. Diferentemente dos centros de cor de $In^0(1)$, os centros de $Tl^0(1)$ apresentam uma banda de luminescência intensa centrada em $1,5 \mu m$, que é laser-ativa. A ação laser desses centros é demonstrada, sendo que ele é sintonizável na região de $1,4 \mu m$ a $1,6 \mu m$, com eficiências de extração de potência de até 20%. No melhor caso obtivemos $1,2 W$ de potência, no pico da emissão laser, para uma potência de bombeamento na banda de absorção fundamental de $6 W$. Utilizando-se os centros de $Tl^0(1)$ como protótipo de meios laser ativos compactos demonstrou-se, tanto teórica como experimentalmente, como se obter ação laser em uma única frequência de uma maneira simples. A idéia consiste em suprimir os modos de "hole burning" espaciais, que competem com o modo fundamental, com a utilização de uma grade de difração como o único elemento de sintonia. Larguras de linha de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidas sem maiores cuidados com a estabilização do ressonador. Estudou-se também o comportamento dos centros laser-ativos de $Tl^0(1)$ no regime "mode-locked" por bombeamento síncrono. Em particular, o comportamento observado foi distinto do conhecido para lasers de corante, pois o tempo de decaimento desses centros é de $1,6 \mu s$ em contraste com o tempo de decaimento de moléculas de corante que é da ordem de dezenas de ns. Obteve-se pulsos com duração de 8 ps.

ABSTRACT

Theoretical and experimental studies of the optical properties of the $Tl^0(1)$ and $In^0(1)$ centers in KCl crystals are reported. These centers consist of a neutral Tl and In atoms, respectively, in a cation site of the crystalline structure, perturbed by an adjacent anion vacancy. Emphasis is given to the lowest energy levels that are derived from the p states of the neutral atoms. Using a tagging optical absorption technique, we were able to identify absorption bands corresponding to transitions within the p manifold that are promoted by the crystalline field, besides a strong transition from the ground state to a largely d derived excited state. The energy splittings, relative intensities and polarization ratios of the low energy transitions are all explained by the proposed model. In contrast to the $In^0(1)$ centers (*that lack of a significant emission*), the $Tl^0(1)$ centers show a strong emission band centered in $1.5 \mu m$, that can be excited by pumping in any of the lower lying absorption bands. We obtained laser action of the $Tl^0(1)$ centers in KCl by pumping with a Nd:YAG laser in the lowest energy absorption band (1040 nm) using a three mirrors cavity. Efficiencies up to 20% were obtained (*output mirror transmission of 34%*) and we could extract up to 1.2 W out of the laser. Typically the tuning range is $1.4 \mu m < \lambda < 1.6 \mu m$. We also describe a simple way to achieve continuous single frequency laser operation using a grating as the sole tuning element. It is shown, both experimentally as well as theoretically that, by proper choice of cavity parameters, the competing hole burning modes can be completely suppressed. Experiments to demonstrate the theoretical calculations were carried out using the $Tl^0(1)$ centers in KCl as the gain medium. Line widths of 0.01 cm^{-1} were attained without proper cavity stabilization. We also report the production of pulses as short as 8ps via synchronous pumping of the $Tl^0(1)$ color center in KCl. However, pulse width dependence on pump power and cavity loss is distinctly different from that obtained with dye lasers. It is shown that this novel behavior is due to the small gain cross section and long decaytime of the $Tl^0(1)$ centers.

ÍNDICE GERAL

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO	01
II. PARTE TEÓRICA	05
II.1. CENTROS DE $Tl^0(1)$	05
II.2. CENTROS DE $In^0(1)$	11
II.3. DESCRIÇÃO DO MODELO TEÓRICO	13
II.3.1. Desdobramento de Energias do Multiplete p Devido ao Po- tencial da Vacância Vizinha	13
II.3.2. Funções de Onda do Multiplete p	20
II.3.3. Efeito do Potencial da Vacância no Estado s	22
II.3.4. Cálculo das Funções de Onda Totais	24
II.3.5. Propriedades Gerais das Transições Ópticas	28
II.3.6. Propriedades das Probabilidades de Transição	33
III. PARTE EXPERIMENTAL DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	39
III.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	39
III.2. DESCRIÇÃO DO CRIOSTATO	41
III.3. CRIAÇÃO DOS DEFEITOS	43
III.4. MÉTODO PARA A MEDIDA DE ABSORÇÃO ÓPTICA	44
III.5. TÉCNICA DA MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA	45
III.6. O MODULADOR DO FEIXE	48
III.7. ABSORÇÃO ROTULADA DO ESTADO FUNDAMENTAL E PRIMEIRO ESTADO EXCITA- DO	48
IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	51
IV.1. CENTROS DE $Tl^0(1)$	
IV.1.1. Absorção Rotulada do Estado Fundamental e Primeiro Esta- do Excitado	51
IV.1.2. Medidas de Luminescência	55
IV.2. CENTROS DE $In^0(1)$	56
IV.2.1. Absorção Rotulada dos Estados Fundamental e Primeiros Estados Excitados de $In^0(1)$	56
IV.2.2. Medidas da Luminescência dos Centros de $In^0(1)$	60
V. APLICAÇÃO DO MODELO À ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	61
V.1. CENTROS DE $Tl^0(1)$	61
V.1.1. Composição das Funções de Onda do Multiplete p	61
V.1.2. Composição das Funções de Onda Totais	64
V.1.3. Análise de Razão de Polarização e Intensidades de Oscil- ador das Transições Principais	66
V.2. CENTROS DE $In^0(1)$	73
V.2.1. Composição das Funções de Onda do Multiplete p	75
V.2.2. Análise das Razões de Polarização e Intensidades de Os- cilador das Transições Principais	76

V.2.3. Desexcitação dos Centros de $In^0(1)$	77
VI. CONCLUSÕES DO ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	82
VII. DISCUSSÃO GERAL DE LASERS DE CENTRO DE COR	86
VII.1. PROPRIEDADES DOS CENTROS DE $Tl^0(1)$ COMO MEIO LASER ATIVO	88
VII.1.1. Condição de Limiar de Ação Laser	90
VII.1.2. Extração de Potência	93
VII.2. PROPRIEDADES DO RESSONADOR ÓPTICO	94
VII.2.1. Leis de Transformação de Feixes Gaussianos	98
VII.2.2. A Cavidade com Compensação Astigmática	100
VIII. ARRANJO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO LASER	105
IX. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA OPERAÇÃO LASER CONTÍNUA	109
X. OPERAÇÃO EM UMA ÚNICA FREQUÊNCIA COM UM ÚNICO CONTROLE	114
X.1. INTRODUÇÃO AO PROBLEMA	114
X.2. TRATAMENTO TEÓRICO	115
X.3. REALIZAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	124
XI. OPERAÇÃO DO LASER DE $Tl^0(1)$ NO REGIME "MODE-LOCKED" POR BOMBEAMENTO SÍNCRONO	133
XI.1. REGIME "MODE-LOCKED" POR BOMBEAMENTO SÍNCRONO	134
XI.2. ARRANJO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO "MODE-LOCKED"	136
XI.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DE DADOS	140
XII. DISCUSSÃO DA OPERAÇÃO DO LASER DE $Tl^0(1)$ EM KCl	147
APÊNDICE 1	149
REFERÊNCIAS	150

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURAS	PÁGINA
01	02
02	06
03	08
04	10
05	12
06	12
07	14
08	21
09	40
10	42
11	46
12	49
13	50
14	53
15	55
16	57
17	58
18	59
19	63
20	67
21	74
22	79
23	91
24	97
25	97
26	99
27	99
28	102
29	106
30	110
31	110
32	112
33	116
34	116
35	123
36	123
37	128
38	129
39	130
40	132
41	132
42	137
43	139
44	141
45	143
46	144
47	146

I. INTRODUÇÃO

Centros de cor são defeitos que aprisionam elétrons ou buracos, associados ou não a impurezas presentes na estrutura cristalina. A característica mais marcante dos centros de cor é a presença de bandas de absorção e emissão dentro da região de transparência de cristais isolantes. A física básica desses centros foi objeto de estudo durante várias décadas, principalmente em cristais de haletos alcalinos. Fundamentalmente eles apresentam bandas de absorção na faixa de energia de fração de eV até vários eV, e bandas de emissão com deslocamento Stokes. Essas bandas são, em geral, largas e representam a interação dos centros com os movimentos harmônicos da rede, que alteram o potencial médio que a rede apresenta ao centro de cor e portanto alteram seus níveis de energia, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Dentro desse modelo, espera-se que a interação do centro de cor com a rede, no estado fundamental difira da interação no estado excitado, o que resulta no deslocamento Stokes.

As características mais gerais das bandas de centro de cor podem ser explicadas pelo modelo de coordenadas de configuração (para uma revisão, veja as referências 1 e 2).

Nesse modelo a interação da rede com um certo estado eletrônico do cristal é representada por uma coordenada de configuração em torno de uma posição de equilíbrio. O potencial resultante é harmônico, e o modo predominante é usualmente o modo de respiro da rede. A posição de equilíbrio é diferente nos estados fundamental e excitado, como mostrado na Figura (1a), onde as duas parábolas representam os potenciais vibrônicos. Nesse sistema, para temperaturas suficientemente baixas, a absorção ocorre do nível vibrônico fundamental para os vários níveis excitados, e a sua probabilidade de transição retrata a superposição das funções de onda vibracionais, pois na aproximação de Condon a parte eletrônica da função de onda não depende dos níveis vibracionais. Após a absorção, o sistema relaxa rapidamente para o nível vibracional mais baixo do estado excitado, de onde então ocorre a emissão para os vários níveis vibracionais do estado fundamental (efeito Franck Condon). Novamente a forma da banda de emissão retrata a superposição das funções de onda vibracionais. Dos níveis vibracionais excitados atingidos pelo decaimento o sistema retorna ao estado fundamental original, completando assim o ciclo de bombeamento óptico.

Nesse modelo, as transições deveriam aparecer como linhas finas, envolvendo níveis vibracionais discretos, mas na realidade, muitos modos de fonons secundários participam no processo, alargando e sobrepondo as linhas, gerando, geralmente, bandas sem estrutura. Como para cada energia de fonon, os centros têm probabilidade igual de absorção ou emissão, o alargamento das bandas é, de fato, homogêneo. Para efeitos de representação, utiliza-se o diagrama da Figura (1b).

Dessa maneira, o comportamento dos centros de cor, em geral,

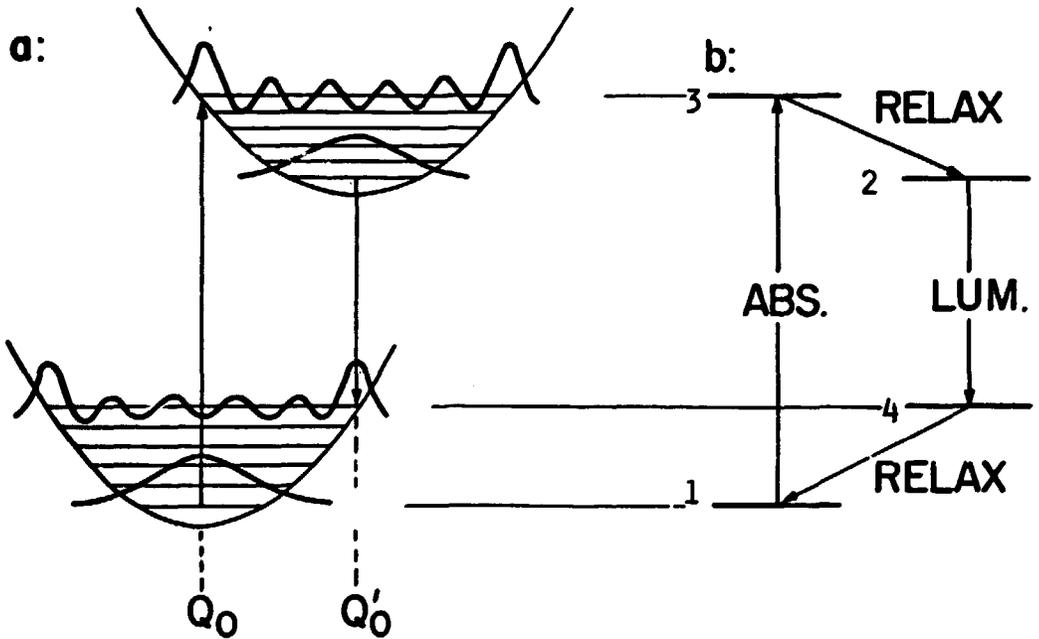


FIGURA 1. Esquema geral dos níveis de energia de um centro de cor, na aproximação de Born-Oppenheimer. A figura 1.a mostra os níveis eletrônicos correspondentes a configuração normal e relaxada, designados pelas coordenadas Q_0 e Q'_0 , respectivamente. Os níveis vibracionais representam a interação do centro com a rede cristalina. A distribuição espacial do centro nos vários estados vibracionais também é mostrada. A figura 1.b mostra um diagrama simplificado do ciclo óptico de absorção e emissão.

determina um sistema de quatro níveis, homogêneo, ideal para a obtenção da ação laser. Como a emissão dos centros de cor laser ativos ocorre no infravermelho próximo, eles se constituem numa fonte única de radiação monocromática de alta intensidade, complementar à dos corantes orgânicos, que operam na região do visível e infravermelho próximo. Devido à similaridade de suas características físicas, como a seção de choque de $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$, e a possibilidade de obtenção de altas concentrações de centros ($\sim 10^{17}$ centros/ cm^3), a configuração básica do ressonador é comum a ambos os tipos. Além disso, do mesmo modo que com os corantes orgânicos, também pode se obter operação no regime de ação laser "mode-locked" com geração de pulsos curtos e ultra curtos. Para uma revisão geral, veja referências 4 e 5.

Obviamente, nem todos os centros de cor se viabilizam como centros laser ativos. A descrição feita até o momento é bastante geral e cada tipo particular de centro de cor deve ter sua estrutura e características físicas determinadas no sentido de procurar mecanismos para sua criação de maneira controlada, estabilidade tanto térmica como química durante o ciclo de bombeamento óptico, assim como facilidade de manuseio e utilização.

Em geral ocorrem dois tipos de problema com centros de cor:

- i) Fenômenos de transição não radiativa ativados termicamente competem com as transições ópticas, diminuindo a eficiência quântica do ciclo e tornando o laser ineficiente, e.g.: centros $F_A(II)^6$;
- ii) Características intrínsecas dos centros ou de outros centros compensadores de carga podem levar, por ativação térmica, à aniquilação das espécies potencialmente ativas. Esse é provavelmente o mecanismo de destruição dos centros F_2^+ . Consequentemente, até o presente, os lasers de centro de cor apresentam sua vida útil máxima quando operados a baixas temperaturas (tipicamente a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$)).

Além dos fatos mencionados acima, a espectroscopia dos candidatos a meio laser ativos deve fornecer informações sobre a existência ou não de autoabsorção do estado excitado; no caso de sua ocorrência, essa autoabsorção geralmente leva ou à destruição dos centros, e.g.: caso dos centros F_2^+ , ou à uma redução drástica da eficiência de bombeamento e consequentemente à eliminação dos centros como meio laser.

Dessa maneira, a espectroscopia substituiu para o conhecimento real da física que rege o comportamento dos centros de cor quando se visa a obtenção de meios laser ativos, inclusive para a determinação de características gerais do comportamento desses centros e o direcionamento da procura de novos materiais,

tipos de centro, região espectral de interesse e estabilidade.

O presente trabalho descreve, em sua primeira parte, os estudos de espectroscopia óptica de uma família de centros de cor associados a impurezas que possuem um elétron na camada de valência, na órbita tipo p , e são substitucionais aos cátions nas redes de haletos alcalinos. Em particular, foram estudados e analisados^{8,9} os centros associados aos átomos de Tl e de In, chamados de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$. Na mesma família também se enquadram os centros de $Ga^0(1)$, que não foram estudados neste trabalho, mas cujos resultados obtidos por outros pesquisadores serão discutidos no contexto do modelo teórico proposto por nós.

É importante ressaltar aqui os estudos efetuados por ressonância do spin do elétron com centros análogos às espécies descritas acima, mas com um elétron de valência no orbital s . Determinou-se a existência de espécies substitucionais neutras na rede, como Ag^0 e Cu^0 , perturbados ou não pela presença de uma vacância associada^{10,11,12}.

Em particular, menciona-se explicitamente os centros¹³ de Cu^0_F e Ag^0_F que seriam essencialmente denominados $Cu^0(1)$ e $Ag^0(1)$, em analogia aos centros de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$. Infelizmente, até o momento, estudos espectroscópicos dessas espécies não foram efetuados e portanto um modelo análogo ao que proporemos aqui ainda não foi desenvolvido, mas a existência desses centros serve de subsídio para a credibilidade geral de centros associados a átomos substitucionais nas redes de haletos alcalinos.

Posteriormente, numa segunda parte, será descrita a operação laser desses centros, compreendendo a física básica do ressonador utilizado, assim como os detalhes de construção da cavidade criogênica. Com a finalidade de se obter larguras de linha de emissão fina, um novo esquema de operação do laser foi analisado¹⁴. Foi formulado um modelo teórico que permite uma análise mais detalhada dos modos competidores com o modo fundamental do ressonador; esse modelo foi testado com o laser de centro $Tl^0(1)$ e seus resultados serão discutidos.

Também obtivemos a ação laser no regime "mode-locked" (*regime de operação com acoplamento de modos*), com geração de pulsos de curta duração¹⁵. O comportamento do laser nesse regime foi estudado, sendo que pela primeira vez se obteve pulsos de duração de picosegundos em um meio cujo tempo de decaimento é 6 ordens de magnitude maior que os pulsos gerados. Em particular, esse laser permitiu a obtenção do chamado laser de sôliton¹⁶, possibilitando a obtenção de pulsos ultra curtos, com perspectivas de utilização em sistemas de comunicação numa escala de 10 GHz.

II. PARTE TEÓRICA

II.1. CENTROS DE $Tl^0(1)$

Utilizando-se de técnicas de ressonância do spin do elétron foram descobertos novos defeitos atômicos de Tl em $NaCl:Tl$ e $KCl:Tl$, submetidos a danos de radiação¹⁷. A análise teórica desses novos defeitos mostrou que esses centros consistem de átomos de Tl , neutros, numa posição catiônica, fortemente perturbados pelos campos de vacâncias aniônicas vizinhas¹⁸. Foram observados centros de Tl neutro, flanqueados por uma ou duas vacâncias, denominados de $Tl^0(1)$ e $Tl^0(2)$, respectivamente.

Quase ao mesmo tempo, foi descoberto um centro de cor laser ativo em cristais de haletos alcalinos dopados com Tl e submetidos a danos de irradiação¹⁹.

Significativamente, a banda de absorção óptica de mais baixa energia e a banda de emissão desses centros se situavam na região de $1\mu m$ e $1,5\mu m$, respectivamente, em várias matrizes [KCl , $RbCl$, KBr , $RbBr$, $NaCl$ e RbI], indicando a predominância do carácter atômico desses centros. De fato, será mostrado no decorrer desse trabalho, por meio dos resultados da espectroscopia óptica e sua análise, que o centro laser ativo é de fato o centro de $Tl^0(1)$.

A configuração eletrônica²⁰ dos átomos neutros de Tl é $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$, de modo que se pode considerá-lo como um carôco positivo com um elétron de valência na camada p . O estado fundamental e o primeiro estado excitado são $2P_{1/2}$ e $2P_{3/2}$, respectivamente, separados por uma energia de spin-órbita de $7792,7\text{ cm}^{-1}$.

A energia de ligação do elétron no estado fundamental é de $\sim 6\text{ eV}$. Um diagrama dos níveis de energia do átomo de Tl é mostrado na Figura 2. No átomo neutro, é claro, não existem transições de dipolo elétrico entre os estados do múltiplo p , embora transições entre cada um desses níveis e os estados de paridade par ($7s$ e $6d$) apresentem uma alta intensidade de oscilador^{21, 22}.

É importante salientar aqui que o átomo de Tl^+ e o de K^+ têm aproximadamente o mesmo raio iônico ($1,4\text{ \AA}$), ao passo que o átomo de Tl neutro tem um raio de $1,71\text{ \AA}$, o que é perfeitamente aceitável na rede, onde a distância cátion-anion é de $\sim 3,15\text{ \AA}$ ²³.

No centro de cor, o campo dos íons vizinhos ao defeito de $Tl^0(1)$ pode ser analisado como uma superposição de termos de simetria esférica, cúbica e o campo devido à vacância vizinha, ao qual é atribuída uma carga efetiva positiva q . Esse último termo irá misturar os estados do múltiplo $5p$, conforme indicado na Figura 2, quebrando a degenerescência e gerando 3 dubletos de Kramers. Além disso, irá misturar a essas funções, estados de paridade par, de mais alta energia, possibilitando assim transições de dipolo elétrico de intensidade moderada entre esses dubletos; a transição de menor energia nesses

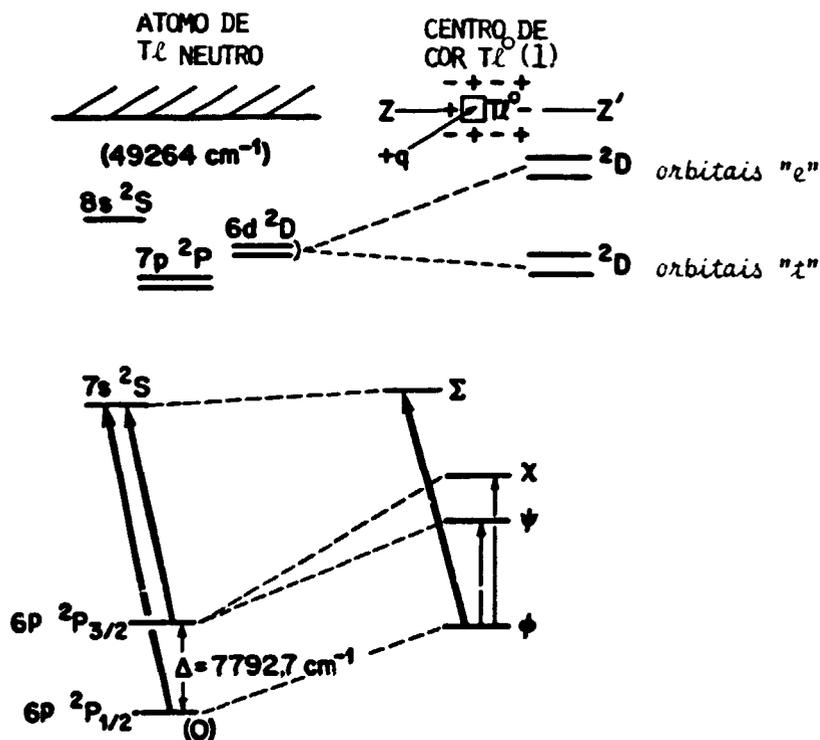


FIGURA 2. Níveis de energia atômicos do tálio (\bar{a} esquerda) e do centro de cor Tl⁰(1) (\bar{a} direita). O centro de Tl⁰(1) consiste de um átomo de Tl neutro, substitucional ao cátion da rede, associado a uma vacância aniônica ao longo da direção Z. Os estados denominados ϕ , ψ e χ são predominantemente do tipo 6p, enquanto que o estado Σ é basicamente derivado do do estado 7s. Os estados ϕ e ψ contêm misturas significantes do estado Σ (veja o texto).

dubletos é a transição laser ativa.

Um segmento do espectro de absorção de um cristal de $KCl:Tl$ submetido a danos de radiação é mostrado na Figura 3. Foi possível mostrar, utilizando uma técnica de absorção rotulada, a ser descrita, que as três bandas indicadas pelas curvas sólidas pertencem ao mesmo centro. Além disso, como será demonstrado, as polarizações, as intensidades e as energias das duas transições de energia mais baixa correspondem às predições do modelo simples do centro de $Tl^0(1)$. Em particular, as duas bandas mais fracas (com picos em 1040 nm e 720 nm) correspondem a transições dentro do multipletto $6p$, induzidas pelo efeito de quebra de paridade do campo cristalino, enquanto que a banda mais intensa corresponde à transição para um estado de paridade par, fortemente derivado do estado $7s$.

É ilustrativo comparar o centro de $Tl^0(1)$ ao centro correspondente sem a vacância associada. Esse centro, conhecido como $Tl^0(0)$, na convenção adotada, foi estudado experimentalmente^{24, 25} e analisado teoricamente²⁶. A absorção fundamental é um duplete, cuja diferença em energia e intensidade de transição (muito fraca), aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. A energia média é somente 7% menor que a energia de spin-órbita de separação dos níveis $2P_{1/2}$ e $2P_{3/2}$ do átomo livre. Na análise teórica concluiu-se que tanto a separação em energia como a intensidade de oscilador são induzidas por modos de fonon de paridade ímpar. Assim, no centro de cor $Tl^0(0)$ tem-se uma versão dinâmica do efeito estático, de maior magnitude, descrito acima para os centros de $Tl^0(1)$. A redução observada nas energias do centro de $Tl^0(0)$ é provavelmente devida a um espalhamento das funções de onda radiais em resposta ao meio dielétrico da rede. Uma delocalização similar deve ser esperada para os centros de $Tl^0(1)$, e portanto, quando procurarmos ajustar os parâmetros do modelo aos dados experimentais, justifica-se tratar a energia de spin-órbita como um dos parâmetros. De fato, seria irreal esperar que esse valor de energia fosse exatamente o mesmo no centro de cor.

Até o momento, a discussão foi essencialmente sobre o efeito do campo da vacância atuando nos dubletos $6p$. Outros termos do campo cristalino, de maior simetria, também têm consequências importantes em outros aspectos da estrutura de níveis do centro de $Tl^0(1)$. Em particular, o termo esférico na expansão do campo cristalino se assemelha a um poço repulsivo, cujo efeito é de aumentar a energia de todos os níveis do átomo no centro de cor, tornando-os mais próximos ao contínuo. Utilizando-se das funções de onda radiais do átomo de Tl livre²² mostradas na Figura 4, verifica-se que os estados tipo p estão mais confinados dentro do potencial do íon substitucional que os outros estados de mais alta energia. Nesse ponto podemos novamente comparar o centro de $Tl^0(1)$ com o centro de $Tl^0(0)$ ²⁵, no qual foi identificado uma absorção atribuída à transição entre os níveis $2P_{1/2}$ e $2S_{1/2}$, cuja proximidade de energia é melhor que 0,5% em relação à mesma energia de transição no átomo neutro, livre, o que

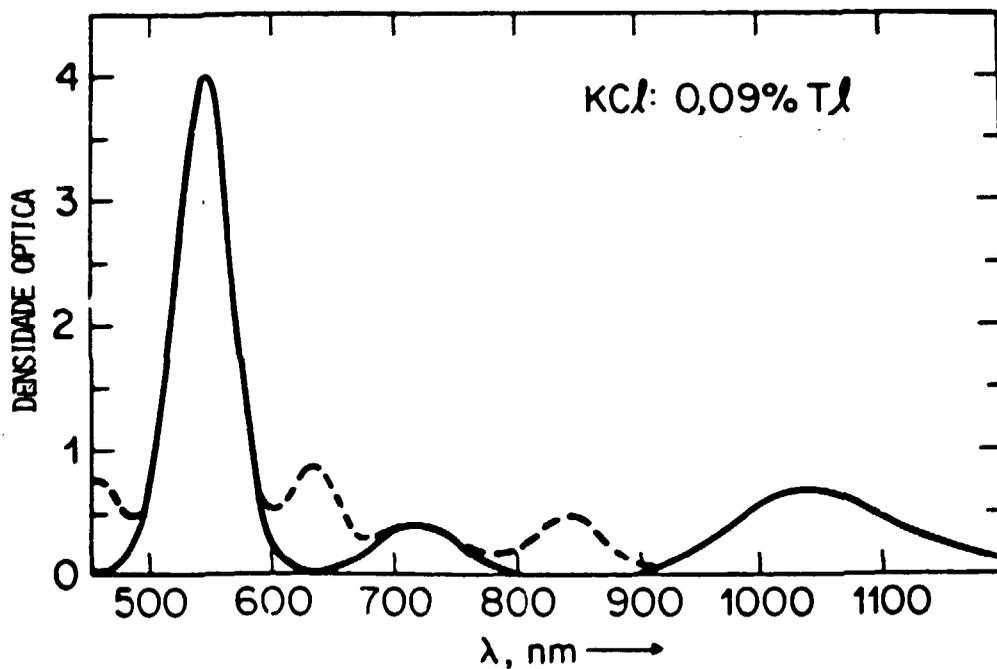


FIGURA 3. Absorção óptica de cristais de KCl dopados com Tl (concentração de dopante 0,09 mol%), após irradiação com elétrons e tratamento termo-óptico. A espessura do cristal é 1,7 mm. A absorção óptica total é a composição das linhas cheias e tracejadas. As linhas cheias correspondem à absorção dos centros de Tl⁰(1) (veja o texto).

indica que os níveis envolvidos nessa transição apresentam o mesmo deslocamento em energia. Portanto os termos de simetria cúbica e esférica afetam igualmente esses estados de mais baixa energia. Como veremos posteriormente, a separação entre os níveis considerados acima é de $\sim 2,3$ eV no centro de cor, enquanto que no átomo livre essa separação é de $\sim 3,3$ eV; essa diferença é então atribuída somente ao potencial perturbativo da vacância catiônica vizinha.

Com base nos dados obtidos em medidas de fotocondutividade dos centros de $Tl^0(0)$ ²⁴, obteve-se uma energia de ativação de 0,7 eV, quando o centro é excitado com fótons de energia de 0,83 eV, o que dá uma energia de separação entre o estado fundamental e o limiar da banda de condução de ~ 1 eV^{27,28}. Estas conclusões são, em princípio, consistentes com o efeito acima mencionado do poço de potencial repulsivo. É claro que no centro de $Tl^0(1)$ o potencial atrativo da vacância vizinha deve aumentar a energia de ligação. Esse aumento da energia de ligação é de 4,6 eV, considerando-se um átomo livre e uma carga positiva separada pela distância cation-ânion na rede (3,15 Å). Se considerarmos o cristal como um meio dielétrico (índice de refração = 1,47) essa energia é reduzida para 2,1 eV. Portanto, se somarmos essa energia adicional de ligação à anteriormente determinada para os centros de $Tl^0(0)$, espera-se uma energia de ligação para os centros de $Tl^0(1)$ de $\sim 3,1$ eV; níveis de estados com maior energia (e.g., do multiplete *d*) podem então ser degenerados com os níveis do contínuo, na banda de condução. Essa degenerescência causará uma compressão desses níveis.

Embora não produza efeito na separação de energia dos estados *p* o campo cúbico produz a quebra da degenerescência do estado *d* nos grupos de orbitais "*t*" e "*e*", separados por uma energia de ~ 1 eV²⁹, no centro de $Tl^0(1)$. Esses subníveis sofrem, então, a ação do campo da vacância que produz um novo desdobramento. Se todavia, como sugerido acima, os níveis *6d* são degenerados com o contínuo, a natureza desses estados é indubitavelmente complicada. Posteriormente, apesar desses argumentos, será mostrado que várias bandas de absorção observadas podem muito bem representar transições para os estados do multiplete *6d*.

Neste trabalho será dada ênfase à análise das separações em energia e das probabilidades de transição dos níveis de mais baixa energia. As razões para isso são, primeiro, que o multiplete derivado do estado *p* corresponde a estados ligados, e portanto seu desdobramento de energia deve ser inteiramente determinado pelo efeito spin-órbita e o campo perturbativo da vacância associada. Assim, o multiplete *6p* representa um conjunto de níveis aparentemente tratável por uma teoria simples, e pode muito bem representar os únicos níveis assim descritos. Portanto, a concordância entre teoria e experiência para esse multiplete representa o teste mais acessível dos centros de $Tl^0(1)$. Segundo, o estudo foi direcionado de maneira a se entender melhor o centro de $Tl^0(1)$ e centros análogos como materiais laser ativos; aqui novamente, o multiplete *6p* é

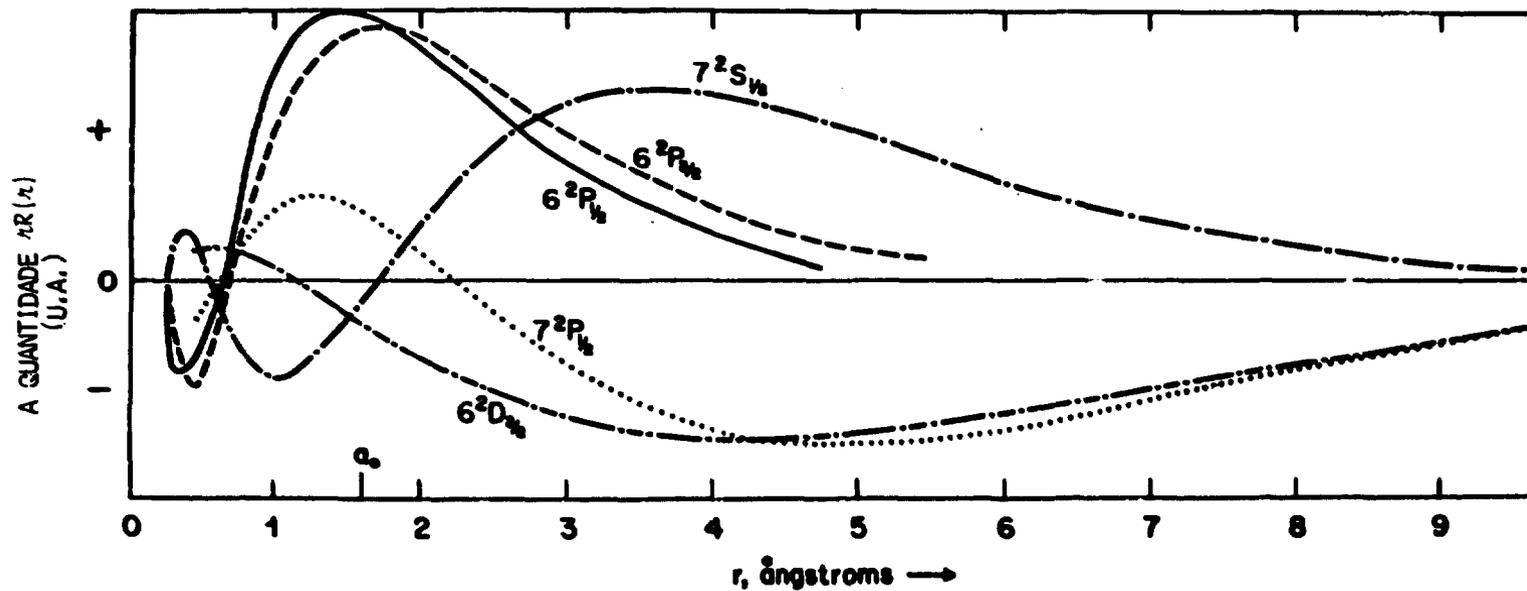


FIGURA 4. Funções de onda radiais ($R(r)$) vezes o raio para vários estados do Tl atômico. Os dados para a figura são baseados em autofunções calculadas²². O ponto $r = a_0$ representa o raio da vacância aniônica.

da maior (mas não exclusiva) importância.

Observa-se também, como veremos, que o melhor ajuste geral para os dados experimentais obtidos é ligeiramente diferente dos selecionados nos ajustes dos resultados obtidos com a técnica de R.S.E. (ressonância do spin do elétron)¹⁸. Todavia, para ajustar perfeitamente tanto os resultados de R.S.E. como os da espectroscopia óptica, é necessário um tratamento de orbital molecular, como já foi sugerido¹⁹. Esse tratamento está além dos objetivos deste trabalho.

II.2. CENTROS DE $\text{In}^0(1)$

A configuração eletrônica dos átomos neutros de In é $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$, e analogamente ao átomo de Tl, vamos tratá-lo como um átomo com um caroço positivo e um único elétron. Da mesma maneira com que são criados os centros de $\text{Tl}^0(1)$ e $\text{Tl}^0(2)$ observou-se diversos defeitos associados aos átomos de In^0 em cristais de $\text{KCl}:\text{In}$ submetidos a danos de radiação. Em particular, a análise dos resultados de R.S.E. levou à identificação das espécies $\text{In}^0(1)$ e $\text{In}^0(2)^{21}$, além de outros centros mais complexos envolvendo os átomos de In, em analogia aos centros de $\text{Tl}^0(1)$ e $\text{Tl}^0(2)$. Da mesma maneira que no caso dos átomos de Tl, o átomo de In^+ tem o raio iônico (1,32 Å) comparável ao do íon K^+ (-1,40 Å); o átomo neutro possui um raio de -1,66 Å, suficientemente menor para ser aceito pela rede.

No caso dos cristais de $\text{KCl}:\text{In}$, pode-se produzir³ os centros de $\text{In}^0(1)$ por um processo de bombeamento de alta intensidade com fótons incidindo na banda A dos átomos de In^{32} . Dessa maneira pôde-se produzir centros de $\text{In}^0(1)$ sem a presença de centros F, o que facilitou a sua identificação.

No átomo de $\text{In}^0(1)$, o estado fundamental é o $2P_{1/2}$ e o primeiro estado excitado é o $2P_{3/2}$, separados por uma energia de spin-órbita³³ de -2200 cm^{-1} . Ambos os estados também apresentam transições de dipolo elétrico fortes para os níveis $6s^2S_{1/2}$ e $6d^2D_{3/2}$, sendo que o primeiro está separado de -24.400 cm^{-1} do estado fundamental. A energia de ligação do elétron no estado fundamental é de $-5,8 \text{ eV}$, sendo portanto da mesma ordem de grandeza que a do átomo de Tl ($-6,1 \text{ eV}$). Um esquema dos níveis de energia é mostrado na Figura 5.

Pertencendo à mesma família da tabela periódica esses átomos são bastante semelhantes quanto à estrutura de níveis dos estados mais baixos em energia; as considerações tecidas sobre a interação do campo cristalino e da vacância associada ao centro de $\text{Tl}^0(1)$ podem então ser aplicadas aos centros de $\text{In}^0(1)$. A diferença fundamental, nesta análise inicial, está na magnitude da energia de spin-órbita do nível p e espera-se que a teoria aqui sendo descrita também seja válida para esses centros.

Infelizmente não foram encontrados na literatura trabalhos sobre

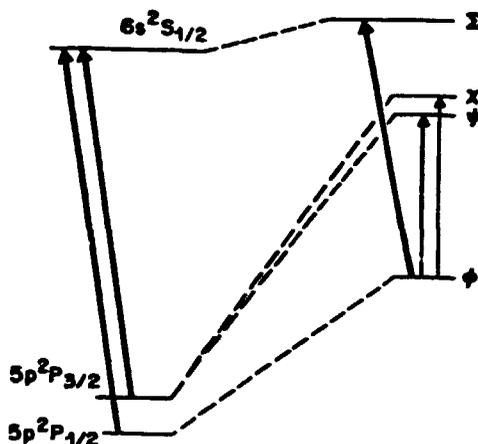
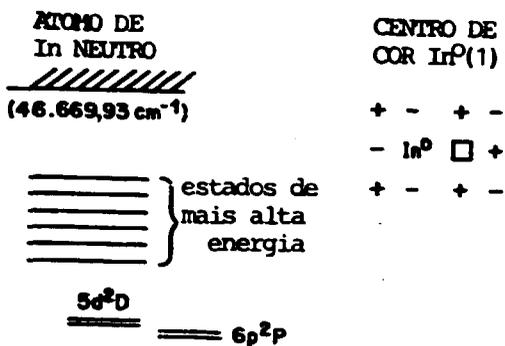


FIGURA 5. Níveis de energia dos átomos de In (lado esquerdo) e do centro de cor Ir⁰(1) (lado direito). Os estados denominados φ, ψ e X são os análogos dos centros de Tl⁰(1) (veja o texto da figura 2).

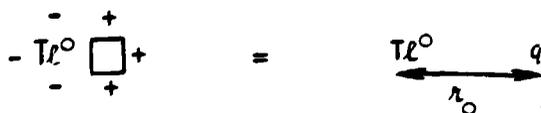


FIGURA 6. Equivalência entre o centro de Tl⁰(1) e um átomo de Tl neutro perturbado por uma carga q, a uma distância r₀ (distância cátion-ânion em KCl).

centros de $In^0(0)$, análogos aos de $Tl^0(0)$, já descritos, e portanto as condições de ordem geral, elucidativas no modelo dos centros de $Tl^0(1)$, não são disponíveis no caso dos centros de $In^0(1)$. Como veremos posteriormente, foi identificado um conjunto de bandas de absorção cujo comportamento é o esperado para os centros de $In^0(1)$, isto é, observou-se transições entre o multipletto p , induzidas pela mistura de funções de paridade par promovidas pelos termos ímpares do potencial da vacância vizinha.

II.3. DESCRIÇÃO DO MODELO TEÓRICO

II.3.1. Desdobramento de Energias do Multipletto p Devido ao Potencial da Vacância Vizinha

O tratamento e notação usados aqui seguirão de perto o dado na análise do trabalho de R.S.E.¹⁸, exceto que será simplificado para incluir somente os centros $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$. Na Figura 6, vamos tomar o eixo z na direção particular [100], passando pelos núcleos de Tl e o centro da vacância. A vacância aniônica é nominalmente equivalente a uma carga positiva, unitária, localizada no centro da vacância. Mas, de maneira a introduzir os efeitos de relaxação da rede, tanto a carga efetiva como a sua localização devem ser parâmetros ajustáveis. Portanto, tomemos uma carga q localizada no eixo z , a uma distância r_0 do átomo de Tl , como pode ser visto na Figura 6. Para se fazer uma descrição compatível com o sistema atômico, a origem de coordenadas é tomada no centro do núcleo do átomo de Tl . Dessa maneira o potencial da vacância atuando no elétron do átomo de Tl é dado por:

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (1a)$$

Podemos expandir esse potencial em termos de paridade definida, na expansão multipolar usual:

$$V(\vec{r}) = q \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \cdot P_n(\cos \theta) \quad (1b)$$

onde:

- $r_{<}$ e $r_{>}$ designam as distâncias relativas do elétron ou da vacância menores ou maiores, respectivamente;
- $P_n(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem n ;
- θ é o ângulo entre \vec{r} e \vec{z} .

Dessa expansão serão considerados somente os termos dipolar e quadrupolar, pois o termo unipolar dá uma contribuição constante na região de

maior interação e representa somente um deslocamento de energias. Dessa forma, temos:

$$V_1(\vec{r}) = q a(r) \cos \theta \quad (2a)$$

$$V_2(\vec{r}) = q b(r) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2b)$$

onde:

$$a(r) = \begin{cases} \frac{r}{r_0^2} & (r \leq r_0) \\ \frac{r_0}{r^2} & (r \geq r_0) \end{cases} \quad (3a)$$

$$b(r) = \begin{cases} \frac{r^2}{r_0^3} & (r \leq r_0) \\ \frac{r_0^2}{r^3} & (r \geq r_0) \end{cases} \quad (3b)$$

Um gráfico dessas funções radiais é mostrado na Figura 7. Dessa figura nota-se que o máximo da magnitude da parte radial de ambas as funções ocorre no ponto r_0 , isto é, bem próximo da posição do centro da vacância aniônica a_0 .

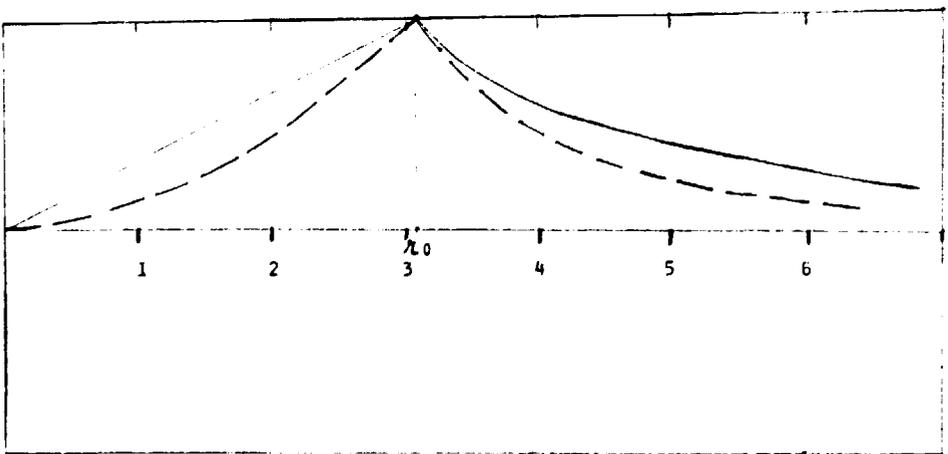


FIGURA 7. Dependência radial dos elementos de matriz $V_1(\vec{r})$ (linha sólida) e $V_2(\vec{r})$ (linha tracejada). A distância r_0 é a distância ânion-câtion em KCl.

Primeiramente iremos considerar o termo do potencial perturbativo de paridade par, $V_2(\vec{r})$, e incluí-lo na Hamiltoniana total:

$$H = H_0 + e V_2(\vec{r}) \quad (4)$$

onde:

H_0 é a Hamiltoniana do átomo livre para um elétron, cuja solução são os autoestados $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$, mostrados, no caso do átomo de Tl, na Figura 3.

Tomando como base esse subconjunto de autofunções, iremos resolver exatamente a Hamiltoniana H , diagonalizando-a. Para tanto, observamos que o estado $P_{1/2}$ é duplamente degenerado, com as autofunções escritas na forma compacta $|j, m_j, \ell, s\rangle$. Temos então, na notação de Dirac:

$$|P_{1/2}^{1/2}\rangle = |1/2, 1/2, 1, 1/2\rangle \quad (5a)$$

$$|P_{1/2}^{-1/2}\rangle = |1/2, -1/2, 1, 1/2\rangle \quad (5b)$$

onde:

j é o momento angular total;
 m_j sua projeção ao longo do eixo z ;
 ℓ é o momento angular orbital ;
 s é o spin total ($1/2$).

Analogamente para o estado $P_{3/2}$ temos:

$$|P_{3/2}^{3/2}\rangle = |3/2, 3/2, 1, 1/2\rangle \quad (6a)$$

$$|P_{3/2}^{1/2}\rangle = |3/2, 1/2, 1, 1/2\rangle \quad (6b)$$

$$|P_{3/2}^{-1/2}\rangle = |3/2, -1/2, 1, 1/2\rangle \quad (6c)$$

$$|P_{3/2}^{-3/2}\rangle = |3/2, -3/2, 1, 1/2\rangle \quad (6d)$$

Devido à simetria axial do potencial V_2 , a projeção do momento angular total será preservada como um bom número quântico e a interação só conectará elementos de matriz com mesmas projeções de momento angular total, isto é, $\langle j, m_j, \ell, s | V_2 | j', m_j', \ell, s \rangle \neq 0$ para $m_j = m_j'$, formando então 4 subgrupos ($m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$).

Para o subgrupo $m_j = 3/2$, temos uma única autofunção $|P_{3/2}^{3/2}\rangle$ e portanto:

$$H | p_{3/2}^{3/2} \rangle = \epsilon | p_{3/2}^{3/2} \rangle \quad (7)$$

Explicitando H, temos:

$$H_0 | p_{3/2}^{3/2} \rangle - e V_2(\vec{r}) | p_{3/2}^{3/2} \rangle = \epsilon | p_{3/2}^{3/2} \rangle \quad (8)$$

Como essa autofunção é autofunção de H_0 e deve ser autofunção de V_2 , temos, multiplicando pelo seu "ket":

$$\epsilon_1 = \epsilon_{3/2} - e \langle 3/2, 3/2, 1, 1/2 | V_2 | 3/2, 3/2, 1, 1/2 \rangle \quad (9)$$

onde $\epsilon_{3/2}$ é a energia desse estado no átomo livre.

Da mesma maneira para o estado $p_{3/2}^{-3/2}$, temos:

$$\epsilon_2 = \epsilon_{3/2} - e \langle 3/2, -3/2, 1, 1/2 | V_2 | 3/2, -3/2, 1, 1/2 \rangle \quad (10)$$

Para o subgrupo $m_j = 1/2$ temos duas autofunções $p_{3/2}^{1/2}$ e $p_{3/2}^{-1/2}$ e as novas autofunções de H serão uma combinação linear dessas funções, que tomaremos por conveniência como:

$$|\phi^+\rangle = \cos \theta | p_{3/2}^{1/2} \rangle - \sin \theta | p_{3/2}^{-1/2} \rangle \quad (11a)$$

$$|\psi^+\rangle = \sin \theta | p_{3/2}^{1/2} \rangle + \cos \theta | p_{3/2}^{-1/2} \rangle \quad (11b)$$

de maneira que essas novas funções já estão ortonormalizadas. Nessa nova base, temos:

$$H |\phi^+\rangle = \epsilon |\phi^+\rangle \quad (12a)$$

$$H |\psi^+\rangle = \epsilon |\psi^+\rangle \quad (12b)$$

Utilizando as propriedades dessas autofunções, obtêm-se, trivialmente, as seguintes equações em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{1/2} + V_2 \langle 1/2, 1/2 | V_2 | 1/2, 1/2 \rangle - \epsilon & - V_2 \langle 1/2, 3/2 | V_2 | 1/2, 3/2 \rangle \\ - V_2 \langle 3/2, 1/2 | V_2 | 3/2, 1/2 \rangle & \epsilon_{3/2} + V_2 \langle 3/2, 3/2 | V_2 | 3/2, 3/2 \rangle - \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} = 0 \quad (12)$$

onde:

$$V_2^{1/2, 1/2} = -e \langle p_{1/2}^{1/2} | V_2 | p_{1/2}^{1/2} \rangle \quad (13a)$$

$$V_2^{3/2, 3/2} = -e \langle p_{3/2}^{1/2} | V_2 | p_{3/2}^{1/2} \rangle \quad (13b)$$

$$V_2^{3/2, 1/2} = -e \langle p_{3/2}^{1/2} | V_2 | p_{1/2}^{1/2} \rangle \quad (13c)$$

$$V_2^{1/2, 3/2} = (V_2^{3/2, 1/2})^* \quad (13d)$$

Para o cálculo dos elementos de matriz é necessário mudar a base de representação dessas funções de onda para a base $|l m_l\rangle |s m_s\rangle$ onde m_l é a projeção do momento angular orbital e m_s é a projeção do spin. Nessa base V_2 é facilmente calculado. Dessa maneira, os elementos de matriz são reduzidos a uma integral radial e a um fator geométrico. Para avaliar o fator geométrico, vamos utilizar os coeficientes de Clebsch-Gordan³⁴. Explicitando a parte radial das funções de onda e tomando $|1/2, \pm 1/2\rangle$ como o superescrito + e -, temos:

$$|p_{3/2}^{3/2}\rangle = R_{3/2} |1, 1\rangle^+ \quad (14a)$$

$$|p_{3/2}^{-3/2}\rangle = R_{3/2} |1, -1\rangle^- \quad (14b)$$

$$|p_{1/2}^{1/2}\rangle = R_{1/2} \left[\frac{-1}{\sqrt{3}} |1, 0\rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle^- \right] \quad (14c)$$

$$|p_{1/2}^{-1/2}\rangle = R_{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0\rangle^- - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle^+ \right] \quad (14d)$$

$$|p_{3/2}^{1/2}\rangle = R_{3/2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} |1, 1\rangle^- + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle^+ \right] \quad (14e)$$

$$|p_{3/2}^{-1/2}\rangle = R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle^- + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -1\rangle^+ \right] \quad (14f)$$

Estamos agora em condições de calcular os elementos de matriz da matriz (12). Utilizando-se das tabelas de elementos de matriz angulares³⁵ (transposta aqui para a Tabela 1) temos:

$$\begin{aligned}
 V_2^{3/2, 3/2} = & -eq \left[\int_0^{\infty} r^2 dr R_{3/2}^2 b(r) \right] \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \left| \begin{matrix} - & & \\ & & \\ & & \end{matrix} \right. \begin{matrix} 1,1 \\ 1,1 \end{matrix} \right) + \\
 & + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \begin{matrix} + & & \\ & & \\ & & \end{matrix} \right. \begin{matrix} 1,0 \\ 1,0 \end{matrix} \right) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \left| \begin{matrix} 1,1 \\ 1,1 \end{matrix} \right. \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \right) + \\
 & + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \begin{matrix} 1,0 \\ 1,0 \end{matrix} \right. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

que reduz-se a:

$$V_2^{3/2, 3/2} = \frac{-eq I_1}{5} \tag{16}$$

com:

$$I_1 = \int_0^{\infty} r^2 dr R_{3/2}^2 b(r) \tag{17}$$

Vamos definir um parâmetro da intensidade do campo devido à va cância, γ , como:

$$\gamma = \frac{eq}{5} I_1 \tag{18}$$

onde $\gamma \geq 0$, pois a integral radial tem um máximo em torno de $r = r_0$, como pode ser visto na Figura 4.

Para os outros elementos de matriz, temos, analogamente:

$$V_2^{3/2, 1/2} = -\frac{\sqrt{2}}{5} eq \left[\int_0^{\infty} R_{3/2}^2 b(r) R_{1/2}^2 r^2 dr \right] \tag{19}$$

Não iremos distinguir entre as integrais radiais envolvendo $R_{3/2}^{1/2}$ e $R_{1/2}^{3/2}$, pois as diferenças devido à essa aproximação podem ser corrigidas, em parte, pela escolha dos parâmetros ajustáveis e em parte estarão dentro da aproximação do modelo³⁶. Dessa maneira temos:

$$V_2^{3/2, 1/2} = -\sqrt{2} \gamma \tag{20}$$

que, sendo real, é igual a $V_2^{1/2, 3/2}$.

TABELA I. ELEMENTOS DE MATRIZ* ANGULARES³⁵

l, l'	m	m'	C_1	C_2
0, 1	0	± 1	$-\sqrt{1/3}$	
	0	0	$\sqrt{1/3}$	
1, 2	± 1	± 2	$-\sqrt{6/15}$	
	± 1	± 1	$\sqrt{3/15}$	
	± 1	0	$-\frac{1}{\sqrt{15}}$	
	± 1	∓ 1	0	
	± 1	∓ 2	0	
	0	± 2	0	
	0	± 1	$-\sqrt{3/15}$	
	0	0	$\sqrt{4/15}$	
1, 1	± 1	± 1		$-\frac{1}{\sqrt{25}}$
	0	0		$\sqrt{4/25}$

$$* \langle l, m | 1, m - m' | l', m' \rangle = (-1)^{m - m'} \langle l', m' | 1, m' - m | l, m \rangle$$

$$C_1 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle l, m | 1, m - m' | l', m' \rangle$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle l, m | 2, 0 | l', m \rangle$$

No caso do elemento $V_2^{1/2, 1/2}$, a parte angular é nula e portanto:

$$V_2^{1/2, 1/2} = 0 \quad (21)$$

Dessa maneira, substituindo os valores obtidos acima, a matriz da Hamiltoniana fica:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{1/2} - \epsilon & \sqrt{2} \gamma \\ \sqrt{2} \gamma & \epsilon_{3/2} - \gamma - \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} = [0] \quad (22)$$

Impondo a condição de determinante nulo para a obtenção de soluções não triviais, advêm os autovalores:

$$\epsilon_{<} = \epsilon_{1/2} - \frac{\Delta}{2} \left[- (1-\alpha) + \sqrt{(1-\alpha)^2 + 8\alpha^2} \right] \quad (23a)$$

$$\epsilon_{>} = \epsilon_{3/2} - \frac{\Delta}{2} \left[(1+\alpha) - \sqrt{(1-\alpha)^2 + 8\alpha^2} \right] \quad (23b)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_{3/2} + \alpha \Delta \quad (23c)$$

onde:

$$\alpha = \frac{\gamma}{\Delta} \quad (24)$$

e:

$$\Delta = \epsilon_{3/2} - \epsilon_{1/2} \quad (25)$$

e portanto Δ é a energia de spin-órbita do multiplete p e α é a medida da razão da intensidade da perturbação da vacância normalizada pela energia de spin-órbita dos níveis p . $\epsilon_{<}$ e $\epsilon_{>}$ correspondem aos autovalores de energia menor e maior, respectivamente.

Na Figura 8 é apresentado um gráfico mostrando o comportamento das energias desdobradas, resultantes da diagonalização da matriz de energias (expressão 22).

Deve-se notar que, para as componentes com $m_j = -1/2$, os resultados são similares aos já descritos detalhadamente acima; portanto, a cada valor de energia corresponderá um dubleto de Kramers.

II.3.2. Funções de Onda do Multiplete p

Correspondentemente a cada um dos 3 ramos mostrados na Figura 8, existe um dubleto de Kramers, que chamaremos aqui de ϕ^\pm , ψ^\pm e χ^\pm correspondentemente às energias $\epsilon_{<}$, $\epsilon_{>}$ e $\epsilon_{1,2}$; os sinais + e - correspondem aos estados de pseudo spin para cima e para baixo, respectivamente. Explicitando a parte radial da função de onda, e usando a representação $|\ell, m_\ell\rangle^\pm$ para a parte angular, onde $|\ell, m_\ell\rangle$ representa o harmônico esférico $Y_\ell^{m_\ell}$ e \pm representa a parte spinorial $|\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$, as funções de onda resultantes são:

$$\begin{aligned} |\phi^+ \rangle = & \cos \Theta R_{1/2} \left(\frac{-1}{\sqrt{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^+ \right) - \\ & - \sin \Theta R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^+ + \frac{1}{\sqrt{3}} |1,1\rangle^+ \right) \end{aligned} \quad (26a)$$

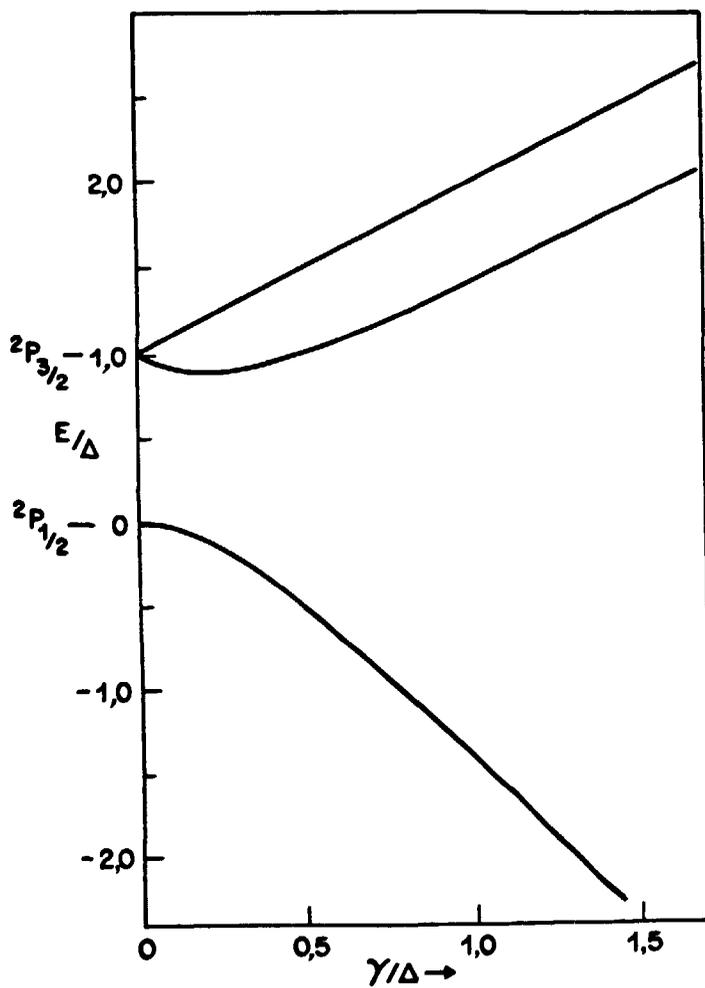


FIGURA 8. Energia dos níveis do multipletto p em função da intensidade do campo cristalino γ . Ambas as quantidades são medidas em unidades da energia de spin-órbita, Δ .

$$\begin{aligned}
 |\phi^- \rangle &= \cos \theta R_{1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} |1,0 \rangle^- - \sqrt{\frac{2}{3}} |1,-1 \rangle^+ \right) \\
 &+ \sin \theta R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0 \rangle^- + \frac{1}{\sqrt{3}} |1,-1 \rangle^+ \right)
 \end{aligned} \tag{26b}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi^+ \rangle &= \cos \theta R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0 \rangle^+ + \frac{1}{\sqrt{3}} |1,1 \rangle^- \right) + \\
 &+ \sin \theta R_{1/2} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} |1,0 \rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1 \rangle^- \right)
 \end{aligned} \tag{26c}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi^- \rangle &= \cos \theta R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0 \rangle^- + \frac{1}{\sqrt{3}} |1,-1 \rangle^+ \right) - \\
 &- \sin \theta R_{1/2} \left(+\frac{1}{\sqrt{3}} |1,0 \rangle^- - \sqrt{\frac{2}{3}} |1,-1 \rangle^+ \right)
 \end{aligned} \tag{26d}$$

$$|\chi^+ \rangle = R_{3/2} |1,1 \rangle^+ \tag{26e}$$

$$|\chi^- \rangle = R_{3/2} |1,-1 \rangle^- \tag{26f}$$

onde o ângulo θ é calculado por:

$$\theta = \arctan \left(\frac{E_{1/2} - E_{<}}{\sqrt{2} \gamma} \right) \tag{27}$$

ou explicitamente:

$$\theta = \arctan \left(\frac{1}{2 \sqrt{2} \alpha} \left[\sqrt{(1-\alpha)^2 + 8 \alpha^2} - (1-\alpha) \right] \right) \tag{28}$$

onde nota-se que o argumento da tangente é positivo, justificando a escolha "arbitrária" de sinais nas funções de onda tentativas.

II.3.3. Efeito do Potencial da Vacância no Estado s

O potencial V_2 , descrito anteriormente, também ocasiona a mistura entre os estados de paridade par. Em princípio, o mesmo procedimento adotado para os estados do múltiplo p poderia ser utilizado aqui. Mas certas

quantidades, como a energia de separação dos orbitais desdobrados dos níveis d , i.e., orbitais " t " e " e ", não são precisamente conhecidas. Além disso, as funções radiais dos orbitais s e d estão menos localizadas e portanto mais sujeitas à interferências dos átomos vizinhos na rede. Essas restrições não permitem um tratamento tão pormenorizado quanto o feito para os multipletos p . Apesar disso, pode-se mostrar que do estado d , somente uma das componentes do estado " e ", o estado d_{z^2} , é misturado com o estado s . Isso porque, dos orbitais t e e , descritos abaixo²⁹:

Orbitais " t "

$$|\overset{\pm}{d}xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |z, z\rangle^{\pm} - |z, -z\rangle^{\pm} \} \quad (29a)$$

$$|\overset{\pm}{d}xz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, z\rangle^{\pm} + |z, -z\rangle^{\pm}) \quad (29b)$$

$$|\overset{\pm}{d}yz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, z\rangle^{\pm} - |z, -z\rangle^{\pm}) \quad (29c)$$

Orbitais " e "

$$|d^{\pm}(x^2 + y^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, z\rangle^{\pm} + |z, -z\rangle^{\pm}) \quad (29d)$$

$$|d^{\pm}(z^2)\rangle = |z, 0\rangle^{\pm} \quad (29e)$$

o único que se conecta ao estado s ($|0, 0\rangle$) pelo potencial perturbador V_2 ($V_2 \propto Y_2^0$) é o estado d_{z^2} .

Tomemos a função de onda de menor energia como sendo do tipo:

$$|\Sigma^{\pm}\rangle = \frac{R_s |0, 0\rangle^{\pm} - \epsilon R_d |z, 0\rangle^{\pm}}{\sqrt{1 + \epsilon^2}} \quad (30)$$

onde R_s e R_d representam as partes radiais das funções s e d_{z^2} . A função Σ é parametrizada em ϵ de maneira a evidenciar a pequena mistura de funções d_{z^2} em Σ . É importante agora determinar o sinal intrínseco de ϵ . Ele será proveniente da solução da matriz de energia

$$\begin{bmatrix} E_S - E + V_2^{S,S} & V_2^{S,d} \\ V_2^{d,S} & E_D - E + V_2^{d,d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon^2}} \\ \frac{-\epsilon}{\sqrt{1 + \epsilon^2}} \end{bmatrix} \quad (31)$$

onde E já é considerada a menor energia ($E < E_S$), $V_2^{i,f}$ representa o elemento de matriz entre os estados i e f , e E_S e E_D são as energias dos estados s e d_{z^2} .

Vamos considerar os elementos:

$$V_2^{S,S} = -e q \left[\int_0^{\infty} R_S b(r) R_S r^2 dr \right] \langle 0,0 | 2,0 | 0,0 \rangle \quad (32)$$

onde a parte angular \bar{e} nula. Portanto:

$$V_2^{S,S} = 0 \quad (33)$$

$$V_2^{S,d} = -e q \left[\int_0^{\infty} R_d b(r) R_S r^2 dr \right] \langle 0,0 | 2,0 | 2,0 \rangle \quad (34)$$

Para analisarmos o elemento $V_2^{S,d}$, notemos pela Figura 4, que as funções radiais do tipo s e d são aproximadamente da mesma magnitude, mas de sinais opostos, na região de máxima interação ($-r_0$). Dessa maneira, utilizando-se os valores dos elementos de matriz para a parte angular (Tabela I), a expressão (34) fica:

$$V_2^{S,d} = e q \left[\int_0^{\infty} R_S^2 b(r) r^2 dr \right] \frac{1}{\sqrt{5}} \quad (35)$$

que é uma quantidade positiva:

$$V_2^{S,d} > 0 \quad (36)$$

Portanto, da equação (31), o sinal de ϵ é obtido por:

$$(E_S - E) - \epsilon V_2^{S,d} = 0 \quad (37)$$

de onde temos então:

$$\epsilon = \frac{E_S - E}{V_2^{S,d}} > 0 \quad (38)$$

Como será visto posteriormente, o sinal intrínseco de ϵ é importante para a computação das razões de polarização.

Poder-se-ia tratar todas as componentes derivadas do estado d que se acoplam aos vários estados do múltiplo p . Todavia, um cálculo inicial mostra que esse efeito é de pouca importância nos resultados finais, além de complicar sobremaneira o modelo simples.

II.3.4. Cálculo das Funções de Onda Totais

O termo de paridade ímpar do potencial da vacância, $V_1(\vec{r})$, irá promover a mistura de termos de paridade par nas funções de onda do múltiplo

p. Em particular, estamos interessados na mistura de funções de onda $|\Sigma\rangle$ nesse multiplete, pois ela introduz transições de dipolo elétrico entre as suas componentes. Para esse tratamento, utilizaremos a teoria de perturbação independente do tempo, em primeira ordem de aproximação. Além disso, supõe-se que a função de onda $|\Sigma\rangle$ é essencialmente do tipo Δ e será esse termo o utilizado para o cálculo. Consequentemente as novas funções de onda são:

$$|\phi^{s\pm}\rangle = |\phi^\pm\rangle + \left[\frac{e \langle s^\pm | V_1 | \phi^\pm \rangle}{E_S - E_\phi} \right] |\Sigma^\pm\rangle \quad (39a)$$

$$|\psi^{s\pm}\rangle = |\psi^\pm\rangle + \left[\frac{e \langle s^\pm | V_1 | \psi^\pm \rangle}{E_S - E_\psi} \right] |\Sigma^\pm\rangle \quad (39b)$$

$$|\chi^{s\pm}\rangle = |\chi^\pm\rangle + \left[\frac{e \langle s^\pm | V_1 | \chi^\pm \rangle}{E_S - E_\chi} \right] |\Sigma^\pm\rangle \quad (39c)$$

onde E_S , E_ϕ , E_ψ , E_χ são as energias correspondentes aos estados denominados no subscrito.

Devido ao potencial V_1 ser proporcional ao harmônico esférico Y_1^0 , os coeficientes da mistura do estado são proporcionais à composição dos elementos $|\ell, m_\ell\rangle = |1, 0\rangle$ no multiplete p. Dessa forma, as funções $|\chi^\pm\rangle$ não são alteradas em primeira ordem.

$$|\chi^{s\pm}\rangle = |\chi^\pm\rangle = R_{3/2} |1, \pm 1\rangle^{\pm} \quad (40)$$

A dependência de $V_1(\vec{r})$ com o harmônico esférico Y_1^0 também faz com que o coeficiente da mistura dos estados $|\Delta\rangle$ nos estados $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$ seja proporcional à soma ponderada dos coeficientes das funções $|1, 0\rangle$ presente nas autofunções. Essa soma ponderada envolve a avaliação das integrais radiais contendo a parte radial $a(r)$ do potencial perturbativo. Para essa avaliação, consideremos as formas das funções de onda radiais dos estados $P_{3/2}$, $P_{3/2}$, $S_{1/2}$ e D . Primeiramente, a forma da função $a(r)$ é tal que a maior contribuição para o elemento de matriz radial advém da região em torno de $r = a_0$. Fora dessa região, espera-se uma variação maior dessas funções devido ao potencial dos íons vizinhos. Dessa maneira, aproximamos os elementos de $a(r)$ por elementos de matriz de r . A princípio essa aproximação pode aparecer grosseira, mas o erro absoluto nos fatores ponderados não é tão grande, como pode ser demonstrado calculando-se por integração numérica esses elementos de matriz e as funções radiais explícitas²². Dessa maneira os coeficientes das funções radiais podem ser

extraídos das intensidades de oscilador medidas da literatura. O apêndice 1 mostra como esses elementos são calculados.

Uma outra possível aproximação é considerar as funções de ondas radiais do multiplete p como sendo iguais. Nesse caso o peso estatístico de cada uma é igual. Esse cálculo subestima o valor relativo das integrais radiais ao passo que o cálculo anterior, com o uso das intensidades de oscilador experimentais, o superestima (por exemplo, para integral radial entre os estados $P_{3/2}$ e $P_{1/2}$ e o estado s essa razão, no primeiro caso é 1 e no segundo 1,26).

Utilizando-se as funções de onda radiais desses estados efetuou-se uma integração numérica cujo resultado é muito mais próximo do limite superior, e portanto esse foi o adotado.

Estamos agora em posição de calcular os coeficientes da mistura do estado $|\Sigma\rangle$ nas expressões (39). Então:

$$\begin{aligned} \frac{e \langle s^+ | V_1 | \phi^+ \rangle}{E_s - E_\phi} &= \frac{eq \cos \theta}{E_s - E_\phi} \left[\int_0^\infty R_{1/2} a(r) R_s r^2 dr \right] \langle 0, p | \cos \theta | P_{1/2}^+ \rangle \\ &- \frac{eq \sin \theta}{E_s - E_\phi} \left[\int_0^\infty R_s a(r) R_{3/2} r^2 dr \right] \langle 0, 0 | \cos \theta | P_{3/2}^+ \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

onde utilizamos a expressão compacta para $|\phi^+\rangle$ (expressão 11).

Tomando:

$$eq \int_0^\infty R_n a(r) R_m r^2 dr = I_{n,m} \quad (42)$$

onde $(n, m) = 1/2, 3/2, s$ ou d ; e explicitando a parte angular das funções de onda do multiplete p (expressão 26), temos:

$$\begin{aligned} \frac{eq \langle s^+ | V_1 | \phi^+ \rangle}{E_s - E_\phi} &= \frac{I_{1/2,s}}{E_s - E_\phi} \left[\frac{-\cos \theta}{\sqrt{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \sin \theta \right] \cdot \\ &\cdot \langle 0, 0 | \cos \theta | 1, 0 \rangle^+ \end{aligned} \quad (43)$$

onde os outros elementos de matriz são nulos, restando somente o termo $\langle 0, 0 | \cos \theta | 1, 0 \rangle^+$, cujo valor encontra-se na Tabela I. Então:

$$\frac{eq \langle s^+ | V_1 | \phi^+ \rangle}{E_s - E_\phi} = - \frac{I_{1/2,s}}{E_s - E_\phi} \left[\frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} + \right]$$

$$+ \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} \left[\text{sen } \theta \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (44)$$

Para o estado $|\phi^{\pm}\rangle$, o coeficiente \bar{e} é o mesmo, mas de sinal trocado, como pode ser facilmente visto por inspeção das expressões (26a) e (26b).

Para a função ψ^{\pm} , o coeficiente \bar{e} :

$$\frac{e \langle s^+ | V_1 | \psi^+ \rangle}{E_s - E_{\psi}} = \frac{e q}{(E_s - E_{\psi})} \left(\left[\int_0^{\infty} R_s a(r) R_{1/2} r^2 dr \right] \text{sen } \theta \langle 0,0 | \cos \theta | P_{1/2}^{1/2} \rangle + \right. \\ \left. + \left[\int_0^{\infty} R_s a(r) R_{3/2} r^2 dr \right] \cos \theta \langle 0,0 | \cos \theta | P_{3/2}^{1/2} \rangle \right) \quad (45)$$

que é análogo à expressão (41).

Da mesma maneira que anteriormente o coeficiente fica:

$$\frac{e \langle s^+ | V_1 | \psi^+ \rangle}{E_s - E_{\psi}} = \frac{e q I_{1/2, s}}{(E_s - E_{\psi})} \left(- \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{3}} + \right. \\ \left. + \cos \theta \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} \right) \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (46)$$

Utilizando-se os coeficientes acima, as novas funções de onda são:

$$|\phi'^{\pm}\rangle = |\phi^{\pm}\rangle + \beta' \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} \text{sen } \theta \right) |\Sigma^{\pm}\rangle \quad (47a)$$

$$|\psi'^{\pm}\rangle = |\psi^{\pm}\rangle + \beta' \eta_e \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} - \text{sen } \theta \right) |\Sigma^{\pm}\rangle \quad (47b)$$

$$|\chi'^{\pm}\rangle = |\chi^{\pm}\rangle \quad (47c)$$

onde:

$$\eta_e = \frac{E_s - E_{\phi}}{E_s - E_{\psi}} \text{ e } \beta' = \frac{e q I_{1/2, s}}{3 (E_s - E_{\phi})}, \text{ que } \bar{e} \text{ é um coeficiente comum,}$$

ajustável aos parâmetros experimentais.

As funções de onda das expressões (43a) e (43b) não estão normalizadas, mas para efeito de probabilidade relativa essa normalização não é necessária.

Deve-se notar que as funções de onda estão parametrizadas em função de três quantidades: o ângulo θ , que advém do ajuste de energias do multiplete p , a quantidade ϵ , que determina a mistura de funções de onda na função $|\Sigma\rangle$ e a quantidade β^p , que determina a mistura das funções $|\Sigma\rangle$ no multiplete p . Em princípio, conhecendo-se o valor absoluto das funções radiais no centro de cor, poder-se-ia determinar a composição dessas funções; no nosso caso β^p é tomado como parâmetro.

II.3.5. Propriedades Gerais das Transições Ópticas

O tratamento que será desenvolvido aqui visa essencialmente a obtenção dos resultados necessários para a análise das transições ópticas simples que ocorrem em centros de cor, tais como as que envolvem as funções de onda descritas anteriormente. Dentre os textos que servem como referência básica para esse tratamento, o escolhido é o encontrado na referência 37.

Para descrevermos a interação do campo de radiação com a matéria, consideramos uma Hamiltoniana correspondente a uma partícula em um campo eletromagnético, onde consideramos o campo eletromagnético quantizado. Assumindo-se o calibre de Coulomb, temos em primeira ordem, a Hamiltoniana de partícula, a energia do campo e um termo de interação que envolve o produto do potencial vetor do campo (\vec{A}) e o momento da partícula (\vec{P}). Esse último termo, que dará origem às interações dos fótons com a matéria, é:

$$H_1 = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{P} \quad (48)$$

que pode ainda ser escrito:

$$H_1 = \frac{e}{mc} \sum_{k,\lambda} \left[\frac{c h}{V \omega_k} \right]^{1/2} (a_k^\lambda e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} + a_k^{\lambda+} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}}) \vec{\pi}_k^\lambda \cdot \vec{p} \quad (49)$$

onde $\vec{\pi}_k^\lambda$ é a direção da polarização do campo e e é a carga elétrica, \vec{k} é o vetor de onda, ω_k é a frequência do campo, a_k^λ e $a_k^{\lambda+}$ são os operadores de aniquilação e criação de fótons, h é a constante de Planck, V é o volume de interação, c é a velocidade da luz no meio e λ designa as polarizações ortogonais. Estamos interessados em transições de dipolo elétrico; nesse caso, em primeira ordem de expansão, temos:

$$(H_1)^{E_1} = i \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_k^\lambda \vec{\pi}_k^\lambda \cdot (e \vec{r}) +$$

$$+ i \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_k^{\lambda+} \vec{\pi}_k^{\lambda} \cdot (e \vec{r}) \quad (50)$$

onde o primeiro termo corresponde à absorção e o segundo à emissão de radiação de dipolo elétrico. Limitaremos a descrição à essa ordem de expansão e portanto $(H_1)^{E_1} = H_1$.

Considerando-se agora que a transição obedece o princípio de Condon, como foi estabelecido no Capítulo 1, podemos escrever a probabilidade de transição pela regra de ouro de Fermi:

$$P_k = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_k|^2 g(\nu_k) \quad (51)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, $g(\nu_k)$ é a densidade de níveis finais e:

$$M_k = \langle \psi_f | H_1 | \psi_i \rangle \quad (52)$$

é o elemento de matriz da transição.

Dessa probabilidade de transição, atuando em H_1 , obtêm-se dois tipos de termos, correspondentes à absorção e emissão de radiação. A probabilidade total, somada sobre todos os estados finais do campo eletromagnético, é dada por:

$$P_k(\text{abs}) = \frac{\omega_k}{h c^3} \eta_k M \quad (53a)$$

$$P_k(\text{emissão}) = \frac{\omega_k^3}{hc^3} (\eta_k + 1) M \quad (53b)$$

$$\text{onde } M = \sum_{\lambda} \int d\Omega_k \left| \langle \psi_e^{e\ell} | e \vec{r} \cdot \vec{\pi}_k^{\lambda} | \psi_i^{e\ell} \rangle \right|^2$$

e $d\Omega_k$ é o ângulo sólido infinitesimal no espaço dos momentos, η_k é o número de fótons com energia $\hbar \omega_k$.

Das expressões acima, vê-se que uma parte da probabilidade de emissão é igual à probabilidade de absorção, ambas induzidas pelo campo de radiação.

O outro termo da probabilidade de emissão:

$$P_{\text{esp.}} = \frac{\omega_k^3}{hc^3} M \quad (54)$$

é a probabilidade de emissão espontânea.

Integrando a equação (53b), no ângulo sólido, temos:

$$A_{fi} = \frac{8\pi\omega^3}{3hc^3} |M_{fi}|^2 \quad (55)$$

onde:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | x_i | \psi_i \rangle \quad (56)$$

e x_i é a componente cartesiana que acopla os estados inicial e final ($x_i = x, y, z$).

A_{fi} é o coeficiente de Einstein que nos dá a probabilidade de emissão de um fóton de frequência ω . No caso de transições num meio de constante dielétrica ϵ (índice de refração $n = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}}$) devemos incluir:

1. Para transições de dipolo elétrico a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico e portanto ao quadrado do campo elétrico no sítio de interação. Portanto deve-se considerar o campo elétrico efetivo nesse sítio³⁸, E_{ef} e a expressão (55) deve ser multiplicada por $\frac{E_{ef}}{E}$, onde E é o campo elétrico no vácuo.
2. A probabilidade de transição é proporcional à densidade de estados finais ($K^3 dk$), onde K é o vetor de propagação de onda no cristal. Como:

$$K = \frac{\omega}{c} = \frac{\omega}{c_0/n} = \frac{n\omega}{c_0} \quad (57)$$

um fator extra - n^3 deve ser incluído na expressão (55).

Da correção de campo efetivo podemos ainda escrever:

$$\frac{E_{ef}}{E} = \frac{E_{ef}}{E_c} \frac{E_c}{E} \quad (58)$$

onde E_c é o campo elétrico no cristal. Como eles devem corresponder à mesma densidade de fótons, temos:

$$\frac{E_{ef}}{E} = \frac{E_{ef}}{E_c} \frac{E_c}{E} = \frac{1}{n} \frac{E_{ef}}{E_c} \quad (59)$$

Usando como correção de campo local³⁸

$$\frac{E_{ef}}{E_c} = \frac{n^2 + 2}{3} \quad (60)$$

a expressão para probabilidade de emissão espontânea fica:

$$A_{fi} = \frac{8\pi\omega^3}{3hc^3} |M_{fi}|^2 \times \left(\frac{1}{n} \frac{E_{ef}}{E_c}\right)^2 n^3 \quad (61)$$

que, utilizando a expressão (60) fica, finalmente:

$$A_{fi} = \frac{8\pi\omega^3}{3hc^3} |M_{fi}|^2 \cdot n \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (62)$$

para transições de dipolo elétrico.

Nesse ponto introduzimos a quantidade f_{ℓ} que é a intensidade de oscilador.

$$f_{\ell} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2} |M_{fi}|^2 \quad (63)$$

Portanto, A e f se relacionam por:

$$A = \frac{2e^2\omega^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f_{\ell} \quad (64)$$

Como a probabilidade de emissão espontânea é inversamente proporcional ao tempo de decaimento radiativo:

$$A = \frac{1}{\tau_r} \quad (65)$$

a intensidade de oscilador para a absorção é dada por:

$$f_{\ell} = \frac{mc^3}{2e^2\omega^2 n} \left[\frac{3}{n^2 + 2} \right]^2 \frac{1}{\tau_r} \quad (66)$$

que pode ser, assumindo-se $r_0 = e^2/mc^2$ (que é o raio clássico do elétron):

$$f_{\ell} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda^2}{c r_0 \tau_r} \cdot \frac{1}{n} \left[\frac{3}{n^2 + 2} \right]^2 \quad (67)$$

onde λ é o comprimento de onda no vácuo.

Podemos relacionar simplesmente o coeficiente A_{fi} com o coeficiente B_{fi} por:

$$\frac{A_{fi}}{B_{fi}} = \frac{8\pi h \nu^3}{C_0^3} n^3 \quad (68)$$

que é a relação dos coeficientes de Einstein.

Da mesma maneira pela qual definimos uma intensidade de oscilador para a emissão, pode-se definir, por meio da relação $B_{21} = B_{12}$ de Einstein e das expressões (68) e (64), uma intensidade de oscilador para a absorção, cuja extensão é muito simples. O fato marcante para centros de cor é, que tal qual as moléculas, as funções de onda envolvidas na emissão são diferentes do que na absorção, e portanto:

$$|M_{fi}| \neq |M_{if}| \quad (69)$$

Dessa maneira, podemos expressar o coeficiente B_{if} de Einstein como:

$$B_{if} = \frac{2\pi}{3 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 |M_{fi}|^2 \quad (70)$$

Podemos então definir a secção de choque como:

$$\sigma(\nu) F_\nu = B_{if} g(\nu) \rho(\nu) \quad (71)$$

onde F_ν é o fluxo de fótons da onda eletromagnética plana (\neq fótons \times $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) $g(\nu)$ é a forma da linha de absorção normalizada, e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia da onda eletromagnética.

Como:

$$F_\nu = \frac{I_\nu}{h\nu} = \frac{\rho(\nu) c_0}{n} \cdot \frac{1}{h\nu} \quad (72)$$

então:

$$\sigma(\nu) = B_{if} g(\nu) \cdot \frac{n h \nu}{c_0} \quad (73)$$

e utilizando-se da expressão (70) obtêm-se:

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{3 \hbar c_0} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right] |M_{fi}|^2 g(\nu) \quad (74)$$

Para o caso de uma banda de absorção de forma Gaussiana, do tipo

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \exp - \left[2 \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right]^2 \quad (75)$$

onde ν_0 é a frequência do pico da banda, $\Delta\nu$ é a meia largura total e σ_0 é a meia altura. Dessa expressão decorre que $\sigma(\nu_0) = \sigma_0$ e a secção de choque total integrada é:

$$\int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{\ln 2} \right]^{1/2} \sigma_0 \Delta\nu \quad (76)$$

Assumindo-se uma largura de linha normalizada obtemos para a secção de choque de pico:

$$\sigma_0 = \frac{2}{3 \hbar c_0} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\nu} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right] |M_{fi}|^2 \quad (77)$$

que, para o caso da emissão, também pode ser expressa como:

$$\sigma_0 = \frac{2}{\Delta\nu} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{r} \quad (78)$$

Obviamente podemos relacionar σ_0 , $\Delta\nu$ e a intensidade de oscilação pelas fórmulas (78) e (66):

$$f_{abs} = \sigma_0 \Delta\nu \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\pi}{\ln 2} \right]^{1/2} \frac{1}{c n_0 \left[n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right]} \quad (79)$$

11.3.6. Propriedades das Probabilidades de Transição

Com as funções de onda calculadas na secção II.3.4., é possível agora calcular as propriedades ópticas associadas a elas com o uso da teoria desenvolvida na secção II.3.5. Essas propriedades são: as probabilidades de transição relativa envolvendo os estados do multiplete p e o estado derivado do estado s , assim como as suas intensidades de transição relativas.

Nesses cálculos assumiremos, como já frisado anteriormente, a aproximação de Condon, onde a transição eletrônica se dá independentemente da configuração vibracional. Essa última, por sua vez, determina o envelope da secção de choque ($g(\nu)$). Quando comparamos razões de polarização numa mesma transição, essa função é a mesma e é somente uma constante multiplicativa que, na razão, se cancela. Da mesma maneira, as correções de campo local também se cancelam na razão, mesmo entre bandas distintas, desde que a dispersão no índice de refração seja pequena.

Da expressão (77) vê-se então que podemos comparar a secção de choque de pico das várias polarizações simplesmente, onde:

$$\sigma \propto |M|^2 \quad (80)$$

O elemento de matriz M , por sua vez, se compõe da parte de integração angular e radial. Por inspeção das funções de onda da expressão (47), observa-se que transições entre elas só ocorrerão entre a fração das funções de onda com paridade diferente.

Para a luz polarizada ao longo do eixo z (ver Figura 6), a secção de choque é proporcional a:

$$\sigma_z = A | \langle f | z | i \rangle |^2 \quad (81a)$$

onde f e i denotam os estados final e inicial, respectivamente.

Analogamente para as polarizações à direita:

$$\sigma_+ = A \left| \langle f \left| \frac{x + iy}{\sqrt{2}} \right| i \rangle \right|^2 \quad (81b)$$

$$\sigma_- = A \left| \langle f \left| \frac{x - iy}{\sqrt{2}} \right| i \rangle \right|^2 \quad (81c)$$

Em coordenadas esféricas esses elementos de matriz são:

$$\sigma_z = \frac{4\pi}{3} A \left| \langle f \left| Y_{1,0}^0, r \right| i \rangle \right|^2 \quad (82a)$$

$$\sigma_+ = \frac{4\pi}{3} A \left| \langle f \left| Y_{1,1}^1 \right| i \rangle \right|^2 \quad (82b)$$

$$\sigma_- = \frac{4\pi}{3} A \left| \langle f \left| Y_{1,-1}^{-1} \right| i \rangle \right|^2 \quad (82c)$$

Experimentalmente mediu-se a secção de choque σ_x , que devido à simetria axial do centro é igual a σ_y , e portanto temos:

$$\sigma_x = \frac{1}{2} (\sigma_+ + \sigma_-) \quad (83)$$

Consideremos as transições entre os estados $|\phi^{\pm}\rangle$ e $|\psi^{\pm}\rangle$.

Nesse caso:

$$\sigma_z = \frac{4\pi A}{3} \left| \langle \psi^{'+} \left| Y_{1,0}^0 r \right| \phi^{'+} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi^{'-} \left| Y_{1,0}^0 \right| \phi^{'-} \rangle \right|^2 \quad (84a)$$

$$\sigma_x = \frac{4\pi A}{3} \left| \langle \psi^{'-} \left| Y_{1,-1}^{-1} \right| \phi^{'+} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi^{'+} \left| Y_{1,1}^1 \right| \phi^{'-} \rangle \right|^2 \quad (84b)$$

Explicitamente temos:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} \langle \psi^{'+} \left| Y_{1,0}^0 r \right| \phi^{'+} \rangle &= \beta' \left[\eta_e (\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} - \text{sen } \theta) \right. \\ &\cdot \langle \Sigma^+ \left| r \cos \theta \right| \phi^+ \rangle - (\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} \text{sen } \theta) \cdot \\ &\left. \cdot \langle \psi^+ \left| r \cos \theta \right| \Sigma^+ \rangle \right] \quad (85) \end{aligned}$$

Avaliando-se os elementos de matriz temos:

$$\begin{aligned} \langle \Sigma^+ | r \cos \theta | \Phi^+ \rangle &= \frac{I_{S, 3/2}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \left[\cos \theta \left(1 - \epsilon \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} \cdot \frac{2}{\sqrt{5}} \right) + \right. \\ &+ \left. \sqrt{2} \text{ sen } \theta \left[\frac{I_{S, 3/2}}{I_{S, 1/2}} - \epsilon \frac{I_{d, 3/2}}{I_{S, 1/2}} \cdot \frac{2}{\sqrt{5}} \right] \right] \end{aligned} \quad (86)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi^+ | r \cos \theta | \Sigma^+ \rangle &= \frac{I_{1/2, S}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \left\{ \sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, S}}{I_{1/2, S}} - \right. \\ &- \left. \text{sen } \theta - \frac{2\epsilon}{\sqrt{5}} \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, d}}{I_{1/2, S}} - \text{sen } \theta \frac{I_{1/2, d}}{I_{1/2, S}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (87)$$

Portanto, o elemento de matriz de transição \bar{e} :

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} \langle \Psi^+ | Y_1^0 r | \Phi^+ \rangle &= \frac{-I_{S, 1/2} \beta'}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \left\{ \sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, S}}{I_{1/2, S}} - \text{sen } \theta \right\} \\ &\cdot (1 + \eta_e) \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2, S}}{I_{1/2, S}} \text{sen } \theta \right) - \\ &- \frac{2\epsilon}{\sqrt{5}} \left[\eta_e \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, S}}{I_{1/2, S}} - \text{sen } \theta \right) \left(\cos \theta \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \sqrt{2} \text{ sen } \theta \frac{I_{d, 3/2}}{I_{S, 1/2}} \right) + \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2, S}}{I_{1/2, S}} \text{sen } \theta \right) \cdot \right. \\ &\left. \left. \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2, d}}{I_{1/2, S}} - \text{sen } \theta \frac{I_{1/2, d}}{I_{1/2, S}} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (88)$$

Calculando-se de maneira análoga os outros elementos de matriz, obtemos as secções de choque relevantes. Nota-se que a secção de choque da transição $\phi \rightarrow \chi$ na polarização z é nula, pois não existe componente P_z em $|\chi\rangle$. O fator 2 nas secções de choque σ_z retrata o fato que as transições envolvem 2 transições polarizadas de mesma intensidade (eg., $\phi^+ \rightarrow \psi^+$; $\phi^+ \rightarrow \psi^+$). Os resultados são mostrados na Tabela II.

TABELA II. SECÇÕES DE CHOQUE TEÓRICAS E RAZÕES DE POLARIZAÇÕES.

TRANSIÇÃO $\phi \rightarrow \psi$

Secção de Choque

$$\sigma_z = 2 \left(\frac{I_{1/2,s} B^0}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left\{ (1 + n_e) \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} - \text{sen } \theta \right) \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \text{sen } \theta \right) - \frac{2\epsilon}{\sqrt{5}} \left[(n_e) \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} - \text{sen } \theta \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\cos \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} + \sqrt{2} \text{sen } \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{s,1/2}} \right) + \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \text{sen } \theta \right) \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} - \text{sen } \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} \right) \right] \right\}^2$$

$$\sigma_x = \left(\frac{I_{1/2,s} B^0}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left\{ \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \text{sen } \theta \right) \left[\left(\cos \theta \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} + \sqrt{2} \text{sen } \theta \right) + \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} \left(\cos \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} + \sqrt{2} \text{sen } \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} \right) \right] + \right. \\ \left. + n_e \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} - \text{sen } \theta \right) \left[\left(\sqrt{2} \cos \theta - \text{sen } \theta \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \right) + \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} - \text{sen } \theta \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} \right) \right] \right\}^2$$

TRANSIÇÃO $\phi \rightarrow \chi$

σ_z

0

σ_x

$$\left(\frac{I_{1/2,s} B^0}{\sqrt{5} \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left(\cos \theta + \sqrt{2} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \text{sen } \theta \right)^2 \cdot \left(\frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} + \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} \frac{I_{3/2,d}}{I_{1/2,s}} \right)^2$$

TABELA II. (cont.)

TRANSIÇÃO $\phi \rightarrow \chi$

Secção de Choque

$$\sigma_z = 2 \left(\frac{I_{S, 1/2}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left[\left(\cos \theta + \frac{I_{S, 3/2}}{I_{S, 1/2}} \sqrt{2} \sin \theta \right) - \frac{2\epsilon}{\sqrt{s}} \left(\frac{I_{d, 3/2} \cos \theta}{I_{S, 1/2}} + \sqrt{2} \sin \theta \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} \right) \right]^2$$

$$\sigma_z = \left(\frac{I_{S, 1/2}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left[\left(\sqrt{2} \cos \theta - \sin \theta \frac{I_{3/2, s}}{I_{1/2, s}} \right) + \frac{\epsilon}{\sqrt{s}} \left(\sqrt{2} \cos \theta \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} - \sin \theta \frac{I_{d, 3/2}}{I_{S, 1/2}} \right) \right]^2$$

TRANSIÇÃO $\psi \rightarrow \Sigma$

$$\sigma_z = 2 \left(\frac{I_{S, 1/2}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left\{ \sqrt{2} \cos \theta \left[\frac{I_{S, 3/2}}{I_{S, 1/2}} - \frac{2\epsilon}{\sqrt{s}} \frac{I_{3/2, d}}{I_{S, 1/2}} \right] - \sin \theta \left[1 - \frac{2\epsilon}{\sqrt{s}} \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} \right] \right\}^2$$

$$\sigma_x = \left(\frac{I_{S, 1/2}}{3 \text{ eq } \sqrt{1 + \epsilon^2}} \right)^2 \cdot \left\{ \cos \theta \left[\frac{I_{S, 3/2}}{I_{S, 1/2}} + \frac{\epsilon}{\sqrt{s}} \frac{I_{d, 3/2}}{I_{S, 1/2}} \right] + \sqrt{2} \sin \theta \left[1 + \frac{\epsilon}{\sqrt{s}} \frac{I_{d, 1/2}}{I_{S, 1/2}} \right] \right\}^2$$

Para a comparação das probabilidades de transição entre bandas, deve-se considerar que a intensidade de oscilador é proporcional ao produto da secção de choque de pico e a meia largura à meia altura, isto é, é proporcional à área sob a curva. Dessa maneira, a probabilidade de transição experimental é proporcional ao elemento de matriz dado pela expressão (79), que com o uso da expressão (77) fica:

$$[\sigma_0 \Delta\nu] \propto |M_{fi}|^2 \quad (89)$$

Portanto, a razão de intensidade de transição é dada por:

$$\frac{[\sigma_0 \Delta\nu]_1}{[\sigma_0 \Delta\nu]_2} = \frac{|M_{fi}|_1^2}{|M_{fi}|_2^2} \quad (90)$$

Utilizando-se das funções de onda da Tabela II, é então possível determinar a razão teórica das intensidades de oscilador nas várias polarizações medidas e compará-las com a teoria. Esse cálculo será feito posteriormente.

III. PARTE EXPERIMENTAL DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

III.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Os cristais de KCl dopados com TlCl e InCl foram crescidos pelo método de Czochralski, modificado. Como é bem conhecido, esse método consiste em se fundir os reagentes num cadinho e colocar uma semente orientada de KCl em contacto com a solução, produzindo um gradiente de temperatura que agregará à semente, na mesma estrutura cristalina, os componentes da solução. Os parâmetros de crescimento são determinados pela velocidade de puxamento da semente e podem ser avaliados visualmente. Para evitar a presença de íons OH^- nas amostras, utilizou-se um cadinho de grafite, o que também propicia o acoplamento com a rádio frequência do gerador, que então fundem o material. Todo o conjunto de crescimento está isolado por um tubo de quartzo que permite a presença de uma atmosfera controlada. No nosso caso, utilizou-se um fluxo contínuo de gas nitrogênio super seco durante o crescimento. Um controlador de temperatura foi utilizado no controle da entrega de potência do gerador para as espirais de acoplamento. Um esquema da montagem experimental é mostrado na Figura 9.

Devido à volatilidade dos dopantes (pontos de fusão: TlCl=430°C, InCl= 255°C, KCl = 770°C) em relação ao hospedeiro, o método mais adequado seria o do crescimento desses cristais confinados em um cadinho fechado para a contenção dos dopantes. Conseguimos, utilizando o método de Czochralsky, resolver o problema com o uso de uma capa de quartzo, alta, aquecida, que confinava o dopante, estabelecendo um equilíbrio termo-dinâmico entre o gás e a solução, cuja calibração foi totalmente empírica. Dessa maneira, conseguimos crescer cristais com até 1 mol% do dopante no sólido, com boa qualidade óptica.

Para medir a quantidade de dopante (Tl e In) presente na solução, utilizou-se a espectrometria de absorção atômica³⁹ com o método de adição, que consiste em se dissolver uma massa do cristal em água e adicionar uma massa conhecida de Tl, levantando-se então uma curva de calibração e dessa curva obtendo-se a concentração de dopante Tl no cristal⁴⁰. A estimativa de erro nessas medidas é de - 5% que é o suficiente para as nossas finalidades. As amostras analisadas foram tiradas de várias seções ao longo de cada cristal e as concentrações indicadas experimentalmente correspondem às análises dentro das mesmas seções. Tipicamente, variações no intervalo de 0,3 a 0,8 mol% do dopante foram encontradas nas amostras crescidas, num comprimento de alguns centímetros.

As amostras analisadas tinham espessura da ordem de 1 a 2 mm ao longo da direção de crescimento e portanto a variação de concentração nessa espessura é na faixa de 2%. Tipicamente, as amostras utilizadas têm dimensões de 2 x 5 x 10 mm³ e o seu polimento pode ser feito manualmente, utilizando - se como abrasivo linde B(Al_2O_3), fino, sobre tecido de algodão de malha fina. Um dos maiores problemas com haletos alcalinos é a quebra de pedaços dos cantos que

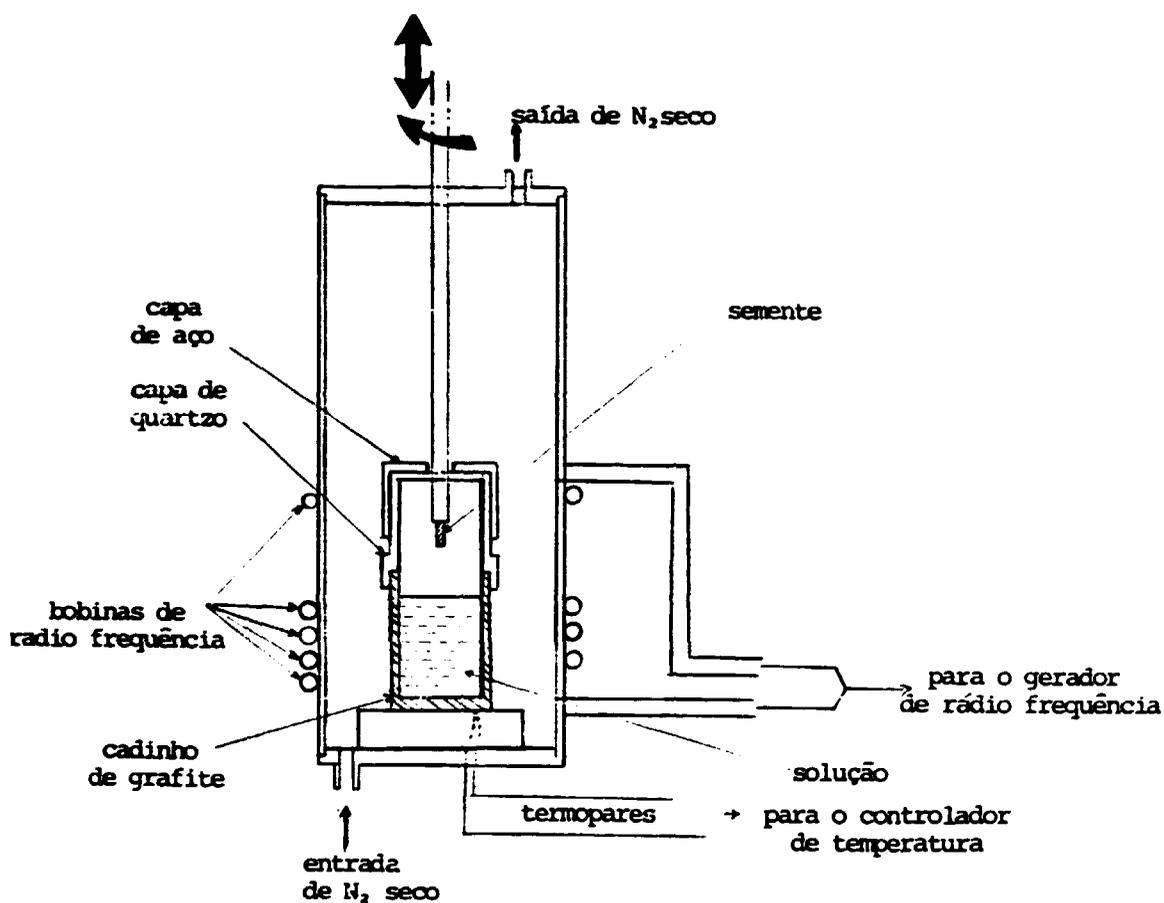


FIGURA 9. Diagrama do sistema de crescimento de cristais. A temperatura medida pelo termopar é usada para controlar a potência da fonte de radio frequência. A semente é presa a um sistema que permite a sua rotação e translação.

então riscam a superfície a ser polida. Para evitar isso basta "quebrar", com uma lixa, os cantos vivos antes do polimento.

Devido à sua higroscopicidade, é de bom alvitre polir as amostras em uma câmara com atmosfera controlada, seca ("glove box"). Isso pode ser seguido com um fluxo contínuo de gás N_2 super seco dentro da câmara.

III.2. DESCRIÇÃO DO CRIOSTATO

Para se manter os cristais à baixa temperatura e ainda possibilitar a rápida troca dos mesmos, foi utilizado um criostato que se divide em duas partes, a câmara que contém o cristal e o reservatório de N_2 líquido, como pode ser visto na Figura 10.

A câmara que contém o cristal consiste de um suporte de cobre, sem oxigênio, para boa condutividade térmica, ao qual o cristal é preso suavemente por um grampo. Esse suporte possui ainda orifícios adequados para a passagem de luz. Ele é preso a 2 hastes por um anel de fenolite que permite, pelo uso de um passador, movimentos na direção vertical para escolha do ponto ótimo no cristal.

Para ser refrigerado, esse suporte tem em seu topo um rebaixo cônico, ao qual é encaixado o dedo frio. Dentro da câmara, ainda há espaço para a colocação de passadores, medidores e acessórios de pequeno tamanho.

A câmara contém ainda janelas para passagem de luz e passadores para termopares. Uma válvula pertence à isolação da câmara do sistema de vácuo.

O reservatório de N_2 líquido é independente da câmara pois possui uma válvula tipo gaveta que permite que, após a evacuação, ele seja totalmente isolado da câmara. Para acoplá-lo ao suporte do cristal, ele possui um dedo frio retrátil que, uma vez aberta a válvula, pode ser deslocado na vertical até atingir o suporte do cristal. Esse acionamento é possível devido ao fato de que o dedo frio é preso ao corpo do criostato por um tubo sanfonado bastante flexível. Esse dedo frio também é cônico, e ajusta-se perfeitamente à superfície do suporte do cristal. Dessa maneira, quando o dedo frio, à temperatura de N_2 líquido, toca o suporte do cristal que está a temperatura ambiente, esse último se contrai formando um excelente contacto mecânico.

Para se poder quebrar esse contacto mecânico e separar o suporte do cristal do dedo frio, é necessário utilizar um segundo tubo sanfonado, interno ao primeiro, que irá empurrar o dedo frio contra o suporte. Após a separação, a válvula gaveta pode ser fechada e o reservatório de N_2 líquido não será afetado quando o cristal for trazido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Esse processo permite a troca de amostras em tipicamente 2 horas.

Além disso, o reservatório de N_2 líquido possui dupla parede. Na parede interna são colocadas dezenas de camadas de fôlhas de mylar aluminizadas

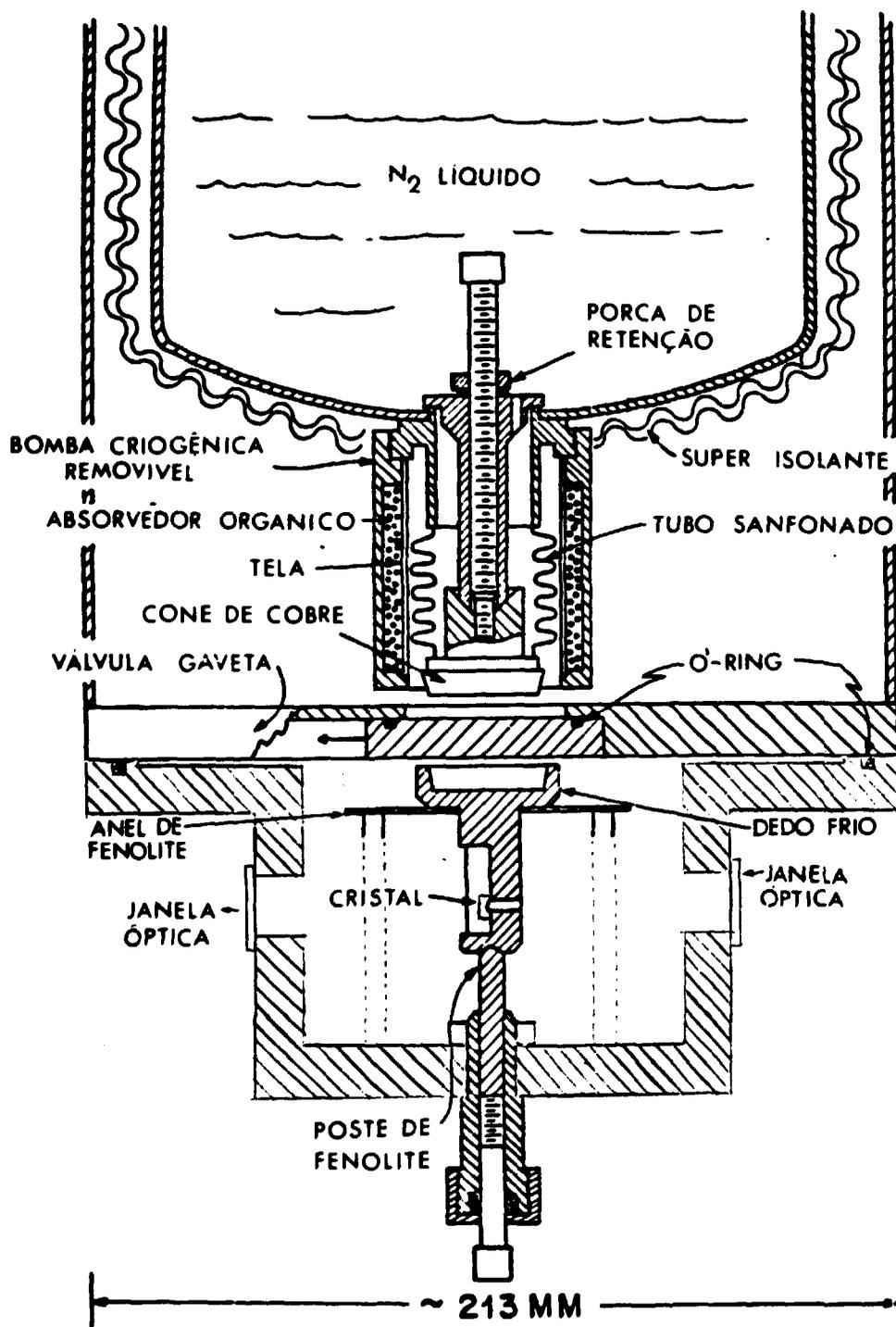


FIGURA 10. Esquema da câmara que contém o cristal e o criostato. Pelo movimento do cone de cobre o cristal pode ser acoplado ao dedo fino.

para aumentar a isolação térmica. Dessa maneira diminuiu-se a perda de N_2 líquido do "dewar", e tipicamente os seus 4 litros de capacidade permitem manter os cristais a baixa temperatura por 4 dias.

Para aproveitar o criostato como bomba de vácuo criogênica, colocou-se em contacto com o reservatório de N_2 líquido uma jaqueta com uma tela de aço contendo absorvedor molecular. Dessa maneira, o criostato pode ser mantido evacuado simplesmente mantendo-se cheio o seu reservatório de N_2 líquido.

III.3. CRIAÇÃO DOS DEFEITOS

O efeito da radiação para produção de defeitos pontuais em cristais foi e continua sendo objeto de estudo⁴¹, sendo que os haletos alcalinos se apresentam como meio de estudo pela simplicidade de sua estrutura cristalina, facilidade de produção desses defeitos e sua relativa estabilidade.

Alguns princípios fundamentais já podem ser estabelecidos para a criação desses centros. O primeiro deles é que qualquer que seja a fonte de dano, seja ela luz ultravioleta, raios-X, raios- γ ou elétron de alta energia⁴², seu primeiro efeito é produzir pares de elétron-buraco. Em cristais isolantes, como os haletos alcalinos, isso significa arrancar elétrons dos ânions. O segundo princípio é que a recombinação elétron buraco (que acontece nos sítios dos ânions) leva primeiro à formação do chamado exciton auto aprisionado⁴³. No decaimento desses excitons, pode haver a formação de centros F e a injeção de um átomo de haleto para uma posição intersticial, sendo que o elétron remanescente permanece aprisionado na vacância aniônica criada⁴⁴.

O defeito compensador dos centros F, i.e., o átomo de haleto intersticial, foi designado centro H ou V_k . O centro V_k é estável somente para baixas temperaturas ($T \leq 50 K$)⁴⁵. Uma das possibilidades⁴⁶ é que o excesso de haletos se estabilize finalmente pela interação com deslocções e a formação de moléculas X_2^- .

Dentre os processos de criação de defeitos, a utilização de feixe de elétrons é a que mais rapidamente produz grandes quantidades de defeitos (centros F e agregados). Utilizamos um feixe de elétrons de 1,5 MeV, suficiente para permitir uma penetração em toda a profundidade das amostras. Durante a exposição as amostras eram envolvidas em papel alumínio e resfriadas a $\sim 100^\circ C$ por um fluxo de nitrogênio super seco. As intensidades de feixe utilizadas estavam no intervalo de 10 - 50 $\mu A \text{ min/cm}^2$, o que acarretou principalmente na formação de centros F, com densidades de $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Os centros assim formados eram armazenados à temperatura de nitrogênio líquido ($-194^\circ C$), temperatura na qual os centros F são estáveis.

Para a formação dos centros de $Tl^0(1)$, o processo utilizado é o mesmo que para gerar outros complexos (F_A, F_B, F_2 etc...)⁴⁷ e pode ser descrito

como: a ionização térmica de centros F opticamente excitados resulta na formação de pares de centros F^- e vacâncias vazias. A excitação óptica é feita com o uso de uma luz branca, por exemplo, de uma lâmpada de microscópio, durante aproximadamente 10 minutos. No caso dos cristais de $KCl:Tl$, os cátions Tl^+ são armadilhas de elétrons e portanto se tornam $Tl^0(0)$. Para temperaturas suficientemente altas ($T \geq -50^\circ C$), as vacâncias se tornam móveis e, por compensação de carga, se associam aos centros de $Tl^0(0)$, tornando-se centros de $Tl^0(1)$ ²⁹.

Utilizou-se como temperatura de fotoconversão $T = -30^\circ C$, que representa um compromisso entre permitir a mobilidade das vacâncias e ainda inibir a dissociação dos centros de $Tl^0(0)$, cuja temperatura de estabilidade é $290 K$ ²⁴.

Devido à essa dependência da formação dos centros de $Tl^0(1)$ com a temperatura, pode-se esperar que o mecanismo de formação desses centros seja o descrito acima, embora existam outros caminhos alternativos:

1. Alguns centros de $Tl^0(0)$, são formados diretamente durante a irradiação e posteriormente se associam a uma vacância;
2. Centros de $Tl^+(0)$ são formados durante o processo de irradiação, posteriormente capturando um elétron.

A conversão de centros F para centros de $Tl^0(1)$ é aparentemente muito eficiente (mais que metade dos centros F destruídos são usados na formação dos centros de $Tl^0(1)$), embora outros centros associados com o Tl sejam também formados (e.g., $Tl^0(2)$), ou simplesmente os centros F podem ser aniquilados, restaurando a rede.

O método de criação dos centros de $In^0(1)$ é bastante similar ao já descrito para os centros de $Tl^0(1)$; sua principal diferença está na temperatura de conversão fototérmica. No caso de $KCl:In$, essa temperatura é de $20^\circ C$, temperatura que minimiza a formação de outros centros agregados aos átomos de In, detectados por técnicas de R.S.E.³¹. Além disso, verificou-se que utilizando luz somente na banda F (luz azul e verde) aumentou-se a taxa de formação de centros de $In^0(1)$.

Após todo o processo de criação dos centros, esses são estáveis à temperatura ambiente, e portanto pode-se terminar o polimento usando lâmpadas para laboratório fotográfico como fontes de luz.

III.4. MÉTODO PARA A MEDIDA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado um sistema que permite a medida em amostra de tamanho reduzido, com luz essencialmente paralela³⁰. O sistema consiste basicamente na utilização de luz monocromática,

sintonizável, proveniente de uma fonte adequada (e.g., *filamento, Hg, Deutério, etc...*) e um monocromador, que é focalizada num disco giratório ("chopper") que possui 2 fendas em alturas e posições angulares diferentes, gerando dois feixes distintos tanto temporal como espacialmente. Um dos feixes passa pela amostra e o outro serve como feixe de normalização. Os feixes são então detetados e analisados temporalmente, sendo tomado o logarítmo de sua razão. Dessa maneira, pode-se obter a absorção óptica em função da varredura do monocromador.

Além das vantagens já citadas de se poder analisar amostras pequenas (3 mm x 2 mm de área, tipicamente), com um feixe praticamente paralelo (*luz dentro de um cone de f/12*), tanto o feixe de referência como o feixe de amostragem atravessam exatamente as mesmas janelas ópticas, são refletidos pelos mesmos espelhos e detetados pelos mesmos detetores, permitindo a eliminação da dependência da normalização com esses parâmetros. No caso dos centros de cor, esse sistema é bastante vantajoso pois é necessário medir as amostras em cabeças criostáticas e portanto utilizar janelas para a transmissão dos feixes. Um diagrama da montagem experimental é mostrado na Figura 11.

Pode-se observar nessa figura que os sistemas de detecção e iluminação são facilmente intercambiáveis e essa flexibilidade permite a transformação rápida desse sistema para medidas de fluorescência, espectro de excitação, espectroscopia rotulada, etc...

III.5. TÉCNICA DE MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA

O esquema experimental para as medidas de luminescência é uma variação do esquema já descrito no parágrafo anterior. Como fontes de luz de alta intensidade utilizou-se um laser de Nd:YAG (*linhas em 1.064 μm e 1.3 μm*) e laser de kriptônio (*infravermelho próximo e visível*).

Além da forma da banda de emissão e sua intensidade, é possível se obter também a medida do tempo de decaimento e sua dependência com a temperatura. Para tanto, consideremos um sistema de 4 níveis ideal, como mostrado na Figura 1b.

Consideremos, então, que a população dos níveis 3 e 4 decaia instantaneamente³ comparada com o tempo de decaimento do nível 2. Podemos então escrever as equações de taxa para as populações dos níveis N_i ($i = 1, 2, 3$ e 4). Temos então:

$$N_1 + N_2 = N_0 \quad (91)$$

$$\dot{N}_2 = UN_1 - \frac{N_2}{\tau} \quad (92)$$

onde: τ é o tempo de decaimento do nível 2, N_0 é a densidade total de centros, U é a taxa de bombeamento ($U = \sigma_{ab}I$), σ_{ab} é a secção de choque de absorção e I é a intensidade do feixe bombeador.

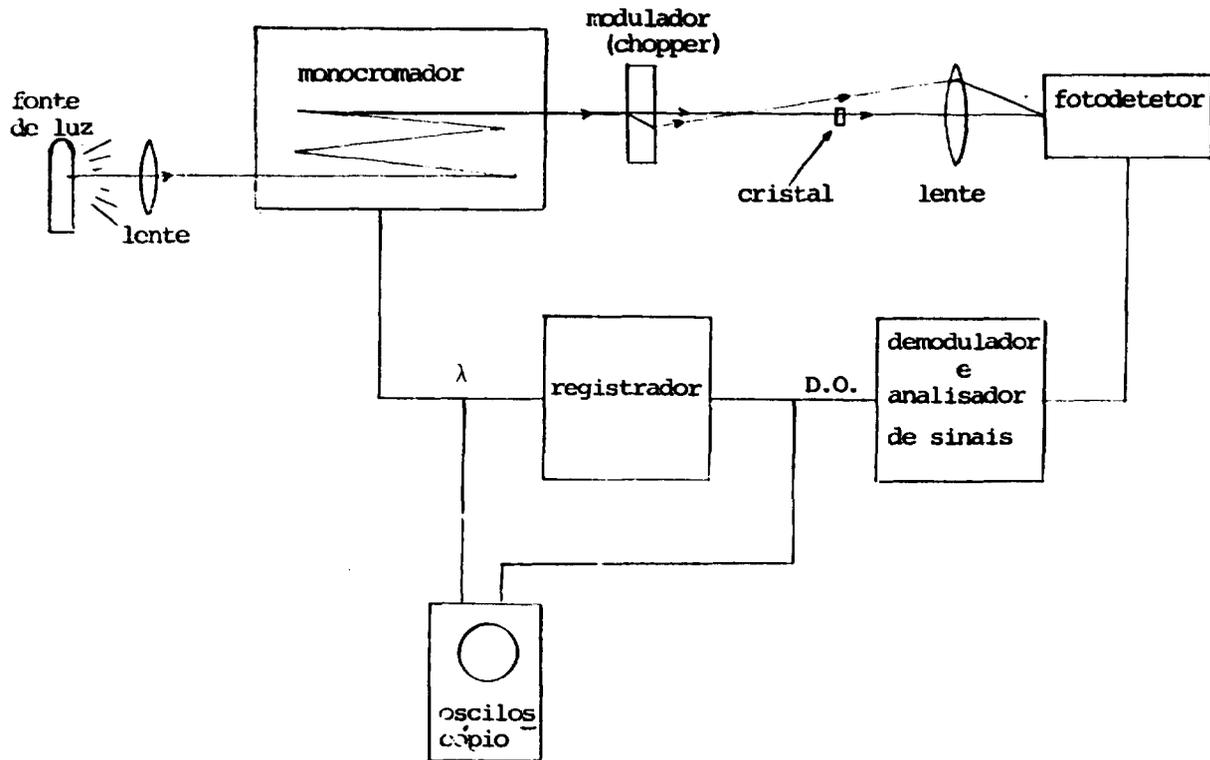


FIGURA 11. Esquema do arranjo experimental para a medida de absorção óptica.

Consideremos agora uma modulação harmônica da intensidade. Nesse caso, podemos expressar a taxa de bombeamento como:

$$U = U_0 (1 + \epsilon \cos \omega t) \quad (93)$$

onde: ϵ é a fração da luz modulada.

Dessa maneira, usando as expressões (91), (92) e (93), temos:

$$\dot{N}_2 = (N_0 - N_2) U_0 (1 + \epsilon \cos \omega t) - \frac{N_2}{\tau} \quad (94)$$

Se considerarmos agora que a modulação é de pequena amplitude ($\epsilon \ll 1$), a população será expressa, em primeira ordem em ϵ , como:

$$N_2 = \frac{U_0 N_0}{U_0 + \frac{1}{\tau}} + \frac{U_0 N_0}{(U_0 \tau + 1)} \frac{\epsilon \cos(\omega t + \phi)}{\sqrt{(U_0 + \frac{1}{\tau})^2 + \omega^2}} \quad (95)$$

onde o primeiro termo é uma constante e a fase ϕ é dada por:

$$\text{tg } \phi = \frac{\omega \tau}{1 + U_0 \tau} \quad (96)$$

Para níveis moderados de bombeamento, i.e., $U_0 \tau \ll 1$, a fase ϕ é dada por:

$$\text{tg } \phi \approx \omega \tau \quad (97)$$

A intensidade de luminescência é dada essencialmente pela população do nível excitado vezes a taxa de decaimento. Dessa maneira, usando técnicas de "lock-in", pode-se medir a diferença de fase entre as intensidades do feixe bombeador e da emissão. Essa diferença é exatamente a fase ϕ da expressão (97) pois considera-se que a fase introduzida pelo sistema de detecção é a mesma tanto para o bombeador como para a emissão.

Existe um compromisso entre a magnitude do sinal modulado e a validade da aproximação (97). Na prática, tomamos $\epsilon \sim 0,1$ dentro da região em que não se detetou mudanças significativas na fase em função da intensidade.

Nota-se que a informação sobre a fase ainda pode fornecer a taxa de bombeamento de saturação (expressão 96) se estudarmos o comportamento da mesma em função da intensidade do bombeador. Define-se essa intensidade de saturação como:

$$U_{0,s} = \frac{1}{\tau} \quad (98)$$

e decorre portanto que:

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{\tau I_s} \quad (99)$$

Na prática, porém, a utilização da expressão (99), é de difícil aplicação pois: primeiro, as intensidades necessárias provêm, em geral, de feixes gaussianos, e da sua distribuição espacial resulta uma saturação que depende do ponto analisado na amostra e, segundo, centros com orientação diferente apresentam secções de choque diferentes ($\sigma_z \neq \sigma_x$, em geral). O ideal seria ter-se um alinhamento inicial dos feixes, produzindo-se então um achatamento do feixe gaussiano, do qual não dispunhamos.

III.6. O MODULADOR DO FEIXE

O modulador de feixe utilizado consistia em um conjunto de um prisma analisador de polarização tipo Glenn-Thompson, para altas potências, e um modulador piezoelétrico que gera ondas acústicas longitudinais, estacionárias, produzindo uma variação periódica do índice de refração do meio (*silica fundida*) pelo qual o feixe passa. Dessa forma, introduzindo-se o feixe com o campo elétrico a 45° da direção de propagação da onda, decompõe-se o feixe em 2 direções ortogonais uma das quais percorre um caminho óptico nd e a outra $(n + \Delta n)d$. A quantidade Δn representa a modulação do índice de refração devido à rarefação e compressão do meio e é dependente do tempo com a frequência da onda acústica utilizada. Essa modulação pode ser ajustada pela tensão aplicada ao elemento piezoelétrico e portanto a polarização final do feixe também o é. O feixe assim modulado é então analisado pelo prisma. No nosso caso, a frequência de modulação utilizada foi de 50 KHz.

III.7. ABSORÇÃO ROTULADA DO ESTADO FUNDAMENTAL E PRIMEIRO ESTADO EXCITADO

Um dos problemas mais comuns encontrados na espectroscopia óptica dos centros de cor é a identificação das bandas pertencentes a uma única espécie pois, em geral, o espectro de absorção desses cristais contém bandas das várias espécies formadas pelo dano de radiação. A experiência principal envolve uma técnica originalmente utilizada para medir absorções do estado excitado⁹, embora a ênfase aqui seja na habilidade da mesma técnica em rotular transições do estado fundamental dos centros de $Tl^{0}(1)$ e $In^{0}(1)$. A figura 12 mostra um esquema desse arranjo. Um feixe de laser modulado bombeia a transição fundamental dos centros a serem estudados. Esse bombeamento cria populações dependentes do tempo nos estados fundamental e primeiro estado excitado; essas populações têm a mesma amplitude mas fase oposta. Essas populações moduladas são então analisadas com o uso de uma fonte de luz contínua, sintonizável, focalizada cuidadosamente no ponto de bombeamento, que então detecta a absorção

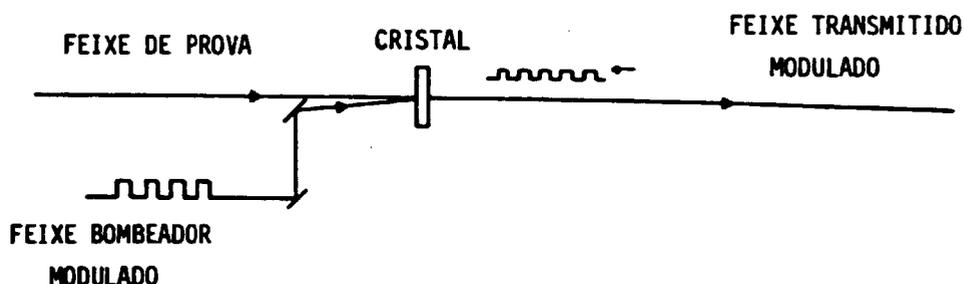


FIGURA 12. Esquema do arranjo experimental para medição da absorção rotulada dos estados fundamental e primeiro estado excitado. O feixe bombeador é modulado, produzindo uma população dependente do tempo.

modulada por técnicas de "lock-in". Sinais de transmissão em fase com o laser representam absorções do estado fundamental e de fase oposta, do estado excitado. Na realidade, como já foi descrito na secção II.4, existe uma diferença de fase adicional de $\text{tg}^{-1}(\omega\tau)$ para os sinais provenientes do estado fundamental e de $\pi + \text{tg}^{-1}(\omega\tau)$ para transições do estado excitado. A normalização dos sinais é feita pela razão entre a intensidade modulada e a componente D.C.; o resultado é amostrado no tempo. Se a amostra utilizada for opticamente fina, têm-se então, usando a lei de d'Alambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (100)$$

e para $\alpha L \ll 1$ pode-se escrever:

$$T = \alpha L \quad (101)$$

onde T é a transmissão diferencial da amostra medida experimentalmente. Portanto, nessas condições, o espectro de absorção representa acuradamente as formas e as intensidades relativas de cada banda.

De maneira a garantir que os sinais modulados pertençam ao centro escolhido, as seguintes condições devem ser obedecidas:

1. A banda bombeada não deve se sobrepor significativamente a bandas de outras espécies;

2. *Dentre as várias bandas de absorção, a banda bombeada deve ser a de menor energia.*

As duas condições são necessárias para se evitar o bombeamento de outras espécies, tanto diretamente como por transferência de energia.

Uma maneira de se garantir a seletividade do método é modular o feixe bombeador com uma frequência alta tal que produza uma diferença de fase significativa entre o feixe bombeador e as várias intensidades de prova. Dessa forma, é sempre possível amostrar pontos no espectro, comprovando se essa fase é mantida. Presumivelmente outras espécies apresentam tempos de decaimentos diferentes e portanto fases diferentes.

Nas medidas onde foi analisada a dependência das intensidades de transição com a polarização, procurou-se eliminar a dependência da intensidade de difração da grade de difração com a polarização, fixando-se a polarização da luz de entrada no monocromador. O arranjo experimental é mostrado na Figura 13. O polarizador próximo à entrada do monocromador é posicionado cuidadosamente 45° em relação à direção $[100]$ do cristal. Dessa maneira, qualquer que seja a orientação do polarizador analisador, o campo elétrico transmitido pelo conjunto está sempre na mesma direção.

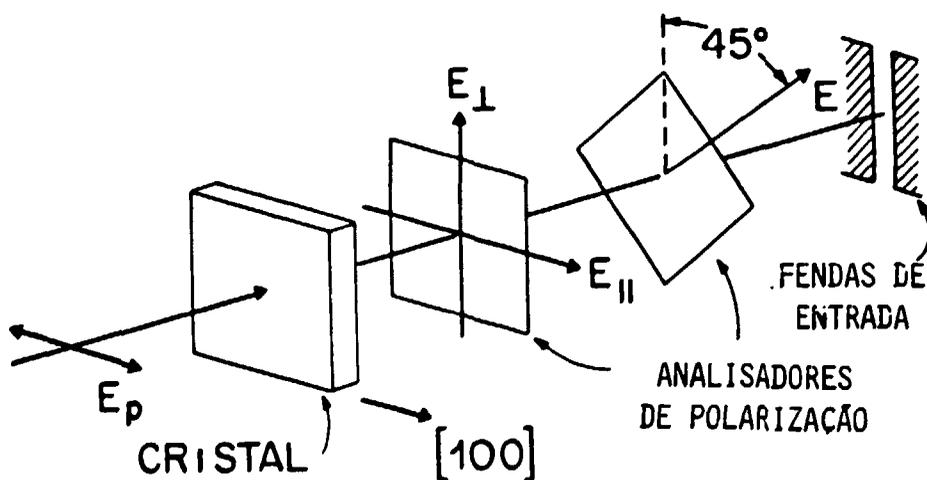


FIGURA 13. Arranjo experimental para a medida da polarização da luminescência. O campo do feixe bombeador E_p , é polarizado paralelamente à direção $[100]$. O primeiro polarizador seleciona a polarização da luminescência (\parallel ou \perp); o segundo polarizador transmite a polarização projetada no ângulo de 45° para qualquer uma delas. Assim, evita-se que a dependência da polarização na refletividade da grade afete as medidas.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

IV.1. CENTROS DE $Tl^{0}(1)$

As concentrações de dopantes utilizadas nesta fase do trabalho limitaram-se a menos que 0,1 mol % do dopante para se evitar a formação de dímeros e trímeros. Em princípio seria possível dispersar esses agregados de dopante aquecendo-se as amostras à temperaturas próximas ao ponto de fusão e resfriando-as rapidamente, mas devido à volatilidade do TlCl isso acarretaria numa diminuição da concentração do dopante.

O espectro de absorção óptica de amostras pouco irradiadas ($\sim 10 \text{ mAm}/\text{cm}^2$) apresenta, além da banda fundamental dos centros F, centrada em 530 nm, bandas de menor intensidade, correspondentes a agregados de centros F, F_2 ($\lambda = 800 \text{ nm}$), R_1 (660 nm), R_2 (730 nm), F_2^+ ($\lambda = 1.320 \text{ nm}$) e outras bandas de muito menor intensidade. Após o tratamento óptico verifica-se uma redução quase completa dos centros F e agregados, com o crescimento de uma banda centrada em 550 nm, bem próxima à banda F, de alta intensidade, assim como o crescimento de bandas em 1040 nm, e 725 nm, além das bandas centradas em 635 nm e 845 nm. Um espectro de absorção óptica típico, obtido à temperatura de nitrogênio líquido, após o tratamento termo-óptico, é mostrado na Figura 3.

Iremos demonstrar, com os resultados da experiência de absorções rotulada, que as bandas com picos em 550 nm, 725 nm e 1040 nm correspondem a uma única espécie, sendo que a última delas é a absorção fundamental da transição laser.¹⁹

Deve-se salientar que na região do infravermelho, acima da banda com pico em 1040, não se detetou nenhuma outra transição.

IV.1.1. Absorção Rotulada dos Estados Fundamental e Primeiro Estado Excitado

Nesta secção será apresentada a evidência experimental de que as transições citadas acima são de fato pertencentes ao mesmo centro. Para tanto, utilizou-se um laser de Nd:YAG operando na linha de 1064 nm, que é bem absorvido pela banda de absorção centrada em 1040 nm. Os sinais transmitidos correspondentes aos centros de $Tl^{0}(1)$ apresentaram uma defasagem de $\phi \approx 27^\circ$ quando o laser bombeador foi modulado na frequência de 50 KHz. Deve-se salientar que essas medidas foram efetuadas à temperatura de nitrogênio líquido.

O cristal foi orientado ao longo da direção [100] no plano horizontal, com sua normal na direção [010]. O feixe, com potência média de $\sim 2 \text{ W}$, foi focalizado no cristal com uma cintura de $\sim 0,5 \text{ mm}$ de diâmetro, numa direção alguns poucos graus fora da direção [010], com a polarização na direção paralela

ã direção [001] (*polarização paralela*). O feixe de prova se propagava exatamente na direção [010] e podia ter sua polarização ao longo da direção [001] (*paralela*) ou [100] (*perpendicular*). Dessa maneira pôde-se analisar a dependência da polarização das bandas medidas pela luz de prova, como é mostrado na Figura 14. Como pode ser visto nessa figura, observa-se bandas de absorção do estado fundamental em 1040, 725, 550 e 340 nm. Na região de comprimentos de onda menores não foi possível a detecção devido à opacidade das amostras. A banda centrada em 725 nm é parcialmente sobreposta por uma absorção forte do estado excitado, de modo que somente a parte de alta energia da mesma é revelada. As linhas pontilhadas representam a reconstrução dessa banda completa. Todos os sinais mostraram a fase relativa de 27° com respeito ao feixe bombeador modulado, exceto na região $650 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ no lado de comprimentos de onda mais curtos da banda de 720 nm. A amplitude do sinal também se comportou erraticamente nessa região, mostrando variações significativas de amostra para amostra. Isso mostra que existem outras espécies presentes no cristal, em menor quantidade, que também são bombeadas pela luz em 1064 nm e apresentam uma absorção na região de 700 nm.

Deve-se salientar que virtualmente o mesmo espectro da Figura 14 foi obtido utilizando-se como bombeador o comprimento de onda de 576 nm (*linha de um laser de kriptônio*). Embora seja mais difícil garantir que não ocorra transferência de energia para outras espécies, a experiência é útil como uma confirmação dos resultados obtidos bombeando-se na banda fundamental. De fato, a Figura 14 representa uma composição dos resultados das duas experiências e a banda mostrada com pico em 1040 nm foi construída pelo bombeamento em 576 nm.

O espectro mostrado na Figura 14 nos fornece a informação vital de que as bandas centradas em 725 nm e 550 nm se originam realmente do mesmo centro que produz a transição laser fundamental com pico em 1040 nm.

Examinamos absorções do estado excitado até $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ onde, a partir desse comprimento de onda, dificuldades experimentais com fontes de luz e detetores não permitiam mais a detecção. As únicas transições do estado excitado foram as com pico em 620 nm e as bandas em torno de 3 eV.

Dos resultados experimentais da Figura 14, obtém-se então a razão de polarização das bandas em relação à polarização da luz bombeadora. Essa razão é simplesmente a razão dos picos. É importante salientar que os resultados dessa tabela representam tanto a análise do bombeamento na banda de 1040 nm quanto o bombeamento na banda de 550 nm, pois ambos diferem por menos de 10%. Os resultados dessa análise estão na Tabela III.

A partir do espectro da Figura 14, obteve-se a razão das intensidades de oscilador para as polarizações relevantes nas transições em questão. A intensidade como já mencionado, é o produto da altura vezes a largura à meia altura. Os resultados dessa análise estão na Tabela IV.

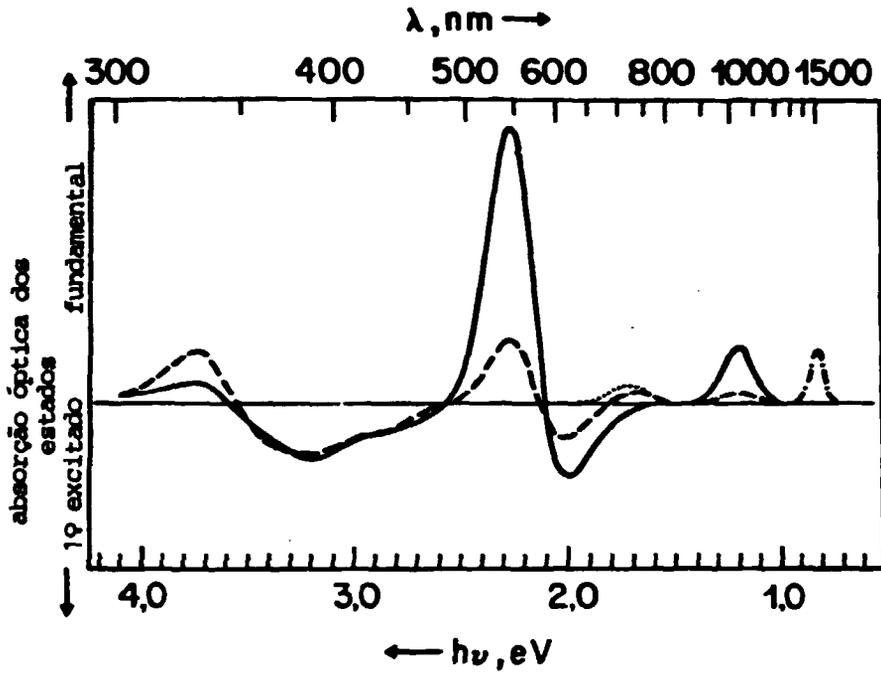


FIGURA 14. Resultados da medida de absorção rotulada dos centros de $\text{Tl}^{2+}(1)$. O feixe bombeador é polarizado ao longo da direção $[100]$; a direção de propagação do feixe bombeador e do feixe de prova é a $[001]$. A curva sólida representa as medidas com a polarização do feixe de prova coincidente com a do feixe de bombeamento; a curva tracejada é o resultado da transmissão do feixe de prova na polarização perpendicular à do feixe de bombeamento. A curva pontilhada representa a reconstrução da banda de 720 nm. A curva tracejada-pontilhada representa a luminescência (veja o texto).

TABELA III. RAZÃO DE POLARIZAÇÕES MEDIDAS NA EXPERIÊNCIA DE ROTULAMENTO

λ (BANDA)	RAZÃO DE POLARIZAÇÃO
550	4,4
1040	4,9
620	2,2

TABELA IV. RAZÃO DE INTENSIDADES DE OSCILADOR MEDIDAS NA EXPERIÊNCIA DE ROTULAMENTO

BANDAS	f
$\frac{550}{1040}$	6,6
$\frac{620}{550}$	0,34
$\frac{(720)_x}{(1040)_z}$	20,35

TABELA V. RAZÃO DE POLARIZAÇÃO DA EMISSÃO PARA EXCITAÇÃO NAS VÁRIAS BANDAS DE ABSORÇÃO

Bombeamento na banda	$\frac{\text{paralelo}}{\text{perpendicular}}$
1040 nm	3,0
725 nm	0,55
550	4,6

IV.1.2. Medidas da Luminescência

Para se medir a luminescência associada à banda centrada em 1040 nm, utilizou-se novamente como bombeador a linha laser de 1064 nm do Nd:YAG. A região do infravermelho próximo foi analisada e a única banda de emissão detectada possuía um pico em 1520 nm, com meia largura de 670 cm^{-1} . Essa meia largura é da ordem de metade da meia largura da banda de absorção (1360 cm^{-1}), e ambas podem ser visualizadas na Figura 14. Obedecendo ao mesmo critério para a análise das intensidades de transição nas várias polarizações, que já foi descrito, analisou-se a sua dependência com a polarização da luz incidente. O resultado dessa análise é mostrado na Figura 15.

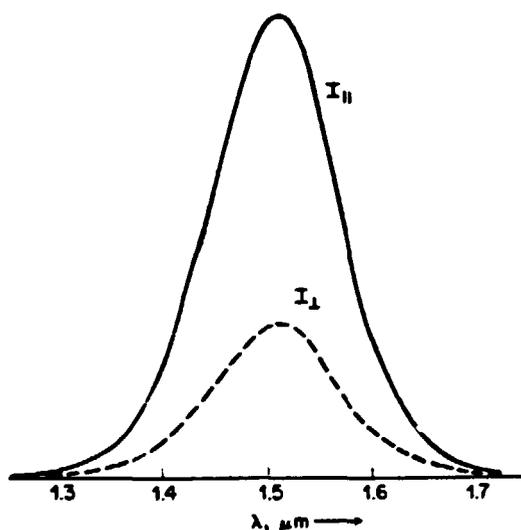


FIGURA 15. Intensidade da luminescência dos centros de $Tl^{0}(1)$ em função do comprimento de onda para as polarizações paralela e perpendicular indicadas na Figura 13 e para o bombeamento na banda de 1040 nm (veja o texto).

Procurou-se também a luminescência excitando-se nas outras bandas de absorção do estado fundamental, isto é, nas bandas de 725 nm e 550 nm. Para isso, utilizou-se as linhas do laser de kriptônio de 752,5 nm e 568,2 nm, respectivamente. Obteve-se também, nesses casos, a mesma e única banda de emissão, centrada em 1520 nm. O resultado da análise das polarizações relativas dessas bandas é mostrado na Tabela 5.

Mediu-se também a diferença de fase entre a luz bombeadora modulada ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$) e a emissão, em função da temperatura, usando as técnicas já descritas no capítulo precedente. A frequência de modulação utilizada foi de

$\omega/2\pi = 50$ KHz, e com o uso da expressão 97 obtêm-se um tempo de decaimento de $1,60 \pm 0,05 \mu\text{s}$. Os resultados das medidas do tempo de decaimento em função da temperatura, são mostrados na Figura 16. Nota-se que na região de baixa temperatura o tempo de decaimento é praticamente independente da temperatura. Esse comportamento, associado ao fato que os centros de $Tl^0(1)$ se constituem num sistema simples no qual não há um decaimento não radiativo independente da temperatura, nos leva a assumir que a eficiência quântica da luminescência, na parte de baixas temperaturas, é de 100%. Dessa maneira, o tempo de decaimento luminescente é o tempo de decaimento radiativo real.

IV.2. CENTROS DE $In^0(1)$

Analogamente à formação dos centros de $Tl^0(1)$, procurou-se obter centros de $In^0(1)$ em KCL, em amostras com baixa concentração de dopante e nas mesmas faixas de irradiação dos centros de $Tl^0(1)$. No caso de cristais de KCL: In, sabe-se que outros centros associados ao In estão presentes e que pode-se reduzi-los experimentalmente com o tratamento termo-óptico à mais alta temperatura, como já descrito anteriormente. Obviamente que, após a irradiação, as bandas correspondentes aos centros F em KCL, já mencionadas no caso dos centros de $Tl^0(1)$, estavam presentes no cristal.

Após o tratamento termo-óptico, o espectro de absorção óptica, à temperatura de nitrogênio líquido, apresenta um desaparecimento completo da banda F e o aparecimento de uma nova banda, bastante intensa, centrada em 610 nm, conforme mostrado na Figura 17. Além disso, nota-se a presença de bandas no infravermelho cuja intensidade é bastante pequena e de difícil resolução.

O comportamento é bastante análogo ao observado para os centros de $Tl^0(1)$.

IV.2.1. Absorção Rotulada dos Estados Fundamental e Primeiros Estados Excitados dos Centros de $In^0(1)$

Por analogia à estrutura apresentada pelos centros de $Tl^0(1)$, identificou-se a banda centrada em 610 nm com a banda de 550 nm dos centros de $Tl^0(1)$. Para efetuar a experiência de rotulamento, bombeou-se essa banda utilizando-se a linha de 647 nm do laser de kriptônio.

Pode-se então reconstruir inteiramente a parte de alta energia dessa banda, além de identificar duas bandas no infravermelho centradas em ~ 810 nm e ~ 960 nm, mostradas na Figura 18. Devido à sobreposição (embora pequena), entre a banda de 960 nm e a linha de emissão laser do Nd:YAG (1.064 nm) podemos reconstruir totalmente a parte do espectro visível da Figura 18.

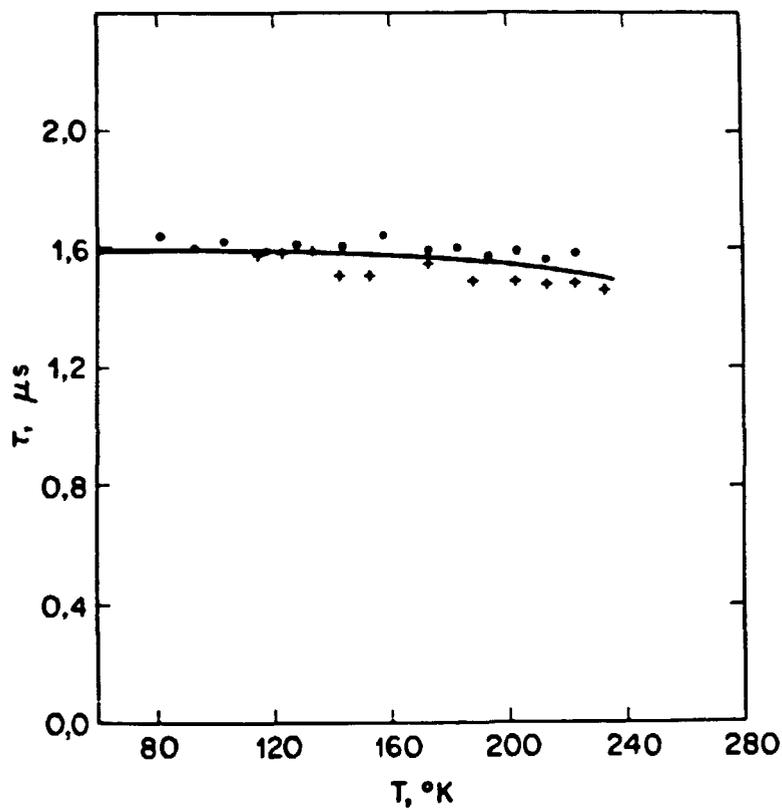


FIGURA 16. Medida do tempo de decaimento, τ , dos centros de $Tl^{2+}(1)$, em função da temperatura do cristal. Os pontos e as cruzes representam resultados obtidos para duas amostras diferentes.

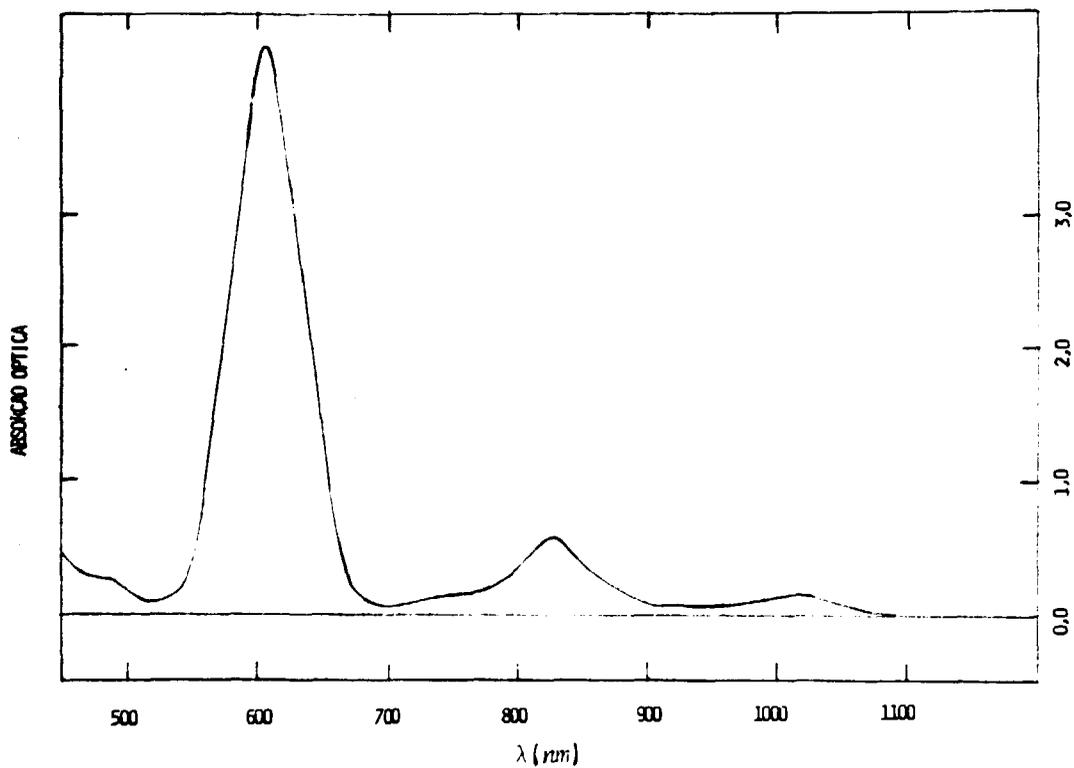


FIGURA 17. Espectro de absorção de cristais de KCl dopados com In ($\sim 0,1$ mol%), após irradiação com feixe de elétrons e tratamento termo-óptico.

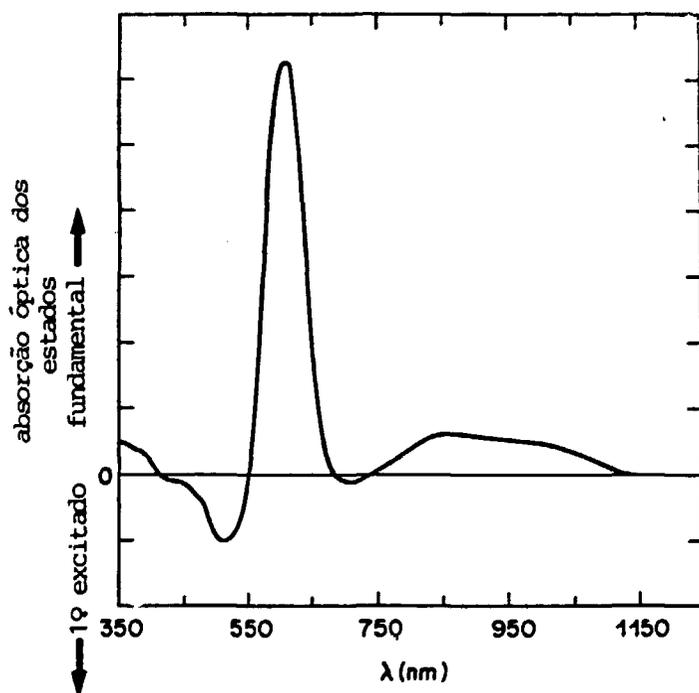


FIGURA 18. Resultados da medida de absorção rotulada dos estados fundamental e primeiro excitado dos centros de $\text{In}^0(1)$. O espectro é uma composição normalizada dos resultados obtidos pelo bombeamento nas bandas centradas em 610 nm e 960 nm.

O feixe bombeador foi modulado com a frequência de 50 KHz, e a diferença de fase entre ele e a luz transmitida modulada é menor que 2° , implicando num tempo de decaimento menor que 200 ns. Esse tempo de decaimento relativamente curto resulta numa modulação consideravelmente menor que no caso dos centros de $Tl^0(1)$, e assim, correspondentemente, numa diminuição na intensidade dos sinais obtidos.

Analisando-se a dependência da polarização relativa das bandas com o mesmo esquema experimental já descrito para os centros de $Tl^0(1)$, obteve-se os seguintes resultados:

- a) bombeando-se com a linha laser de 647 nm a banda de absorção é quase completamente polarizada na direção de polarização paralela à polarização do feixe;
- b) para o bombeamento na linha de 1064 nm a banda de absorção centrada em 610 nm mostra uma razão de polarização (\parallel / \perp) de 0,8;
- c) não se detectou nenhuma polarização das bandas no infravermelho bombeando-se na banda de 610 nm devido à pequena intensidade dos sinais modulados.

IV.2.2. Medidas de Luminescência dos Centros de $In^0(1)$

O arranjo experimental para essas medidas é similar ao já descrito anteriormente. Como não observássemos nenhuma emissão significativa dos centros de $In^0(1)$, mesmo usando fontes de laser intensas para o bombeamento óptico e detetores de maior eficiência (InAs, $T = 77^\circ K$), dentro do intervalo espectral analisado ($\lambda \leq 3,5 \mu m$, imposto pela transmissão das janelas de quartzo do criostato), utilizamos um criostato que permite medidas em temperaturas de até 4 K. Foi observada uma emissão extremamente fraca, na região de $\sim 2 \mu m$, mas devido à sua pouca intensidade não pôde ser definitivamente associada aos centros de $In^0(1)$. Considerando-se o fato que as experiências de rotulamento nos dão informação de que o tempo de decaimento é bastante curto ($\tau < 200$ ns), conclui-se que o retorno ao estado fundamental se dá via transições não-radiativas.

V. APLICAÇÃO DO MODELO A ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V.1. CENTROS DE $Tl^0(1)$

A aplicação do modelo começa com a análise dos descobrimentos de energia do multiplete p . O ajuste é obtido com a escolha judiciosa de dois parâmetros: o termo do campo cristalino γ e a energia de spin-órbita Δ , que produzem o desdobramento de energia da Figura 8. Conforme a Figura 2, atribui-se as funções $|\phi^\pm\rangle$, $|\psi^\pm\rangle$ e $|\chi^\pm\rangle$ aos estados, fundamental, primeiro e segundo excitados, respectivamente. Ao ramo de menor energia atribui-se a função de onda $|\phi^\pm\rangle$, ao primeiro estado excitado a função de onda $|\psi^\pm\rangle$ como indicado na Figura 2. Atribuímos às bandas de absorção as transições dentro do multiplete, isto é, a banda de 1040 nm a transição é $|\phi^\pm\rangle \rightarrow |\psi^\pm\rangle$, para a banda de 725 nm, $|\phi^\pm\rangle \rightarrow |\chi^\pm\rangle$. Além disso, os parâmetros físicos escolhidos devem também explicar a luminescência desse centro. Assim, o ajuste realmente começa com o deslocamento Stokes, da transição $\phi \rightarrow \psi$, que aqui será indicada como $\psi^* \rightarrow \phi^*$ o que corresponde à transição responsável pela luminescência. Essa relaxação é explicada fisicamente considerando-se a densidade eletrônica do elétron na posição da vacância. Como indicado pelas equações (26), a função de onda do orbital $|\phi^\pm\rangle$ é predominantemente do tipo p_z , pois a projeção dessa função de onda no orbital p_z apresenta uma interferência construtiva que gera uma probabilidade alta nessa componente; já a componente p_{xy} apresenta uma interferência destrutiva, diminuindo a sua densidade de probabilidade. Sendo o orbital do tipo p_z , a parte da sua distribuição da densidade eletrônica ocupa a posição da vacância. Assim, os íons positivos circundando a vacância são atraídos para o centro da mesma gerando, conseqüentemente, uma carga efetiva q relativamente grande na sua configuração normal. Quando o centro passa ao estado excitado, (isto é, vai ocupar o orbital ψ), a situação se inverte, e o orbital predominante na composição da função ψ é principalmente do tipo p_{xy} . Assim, a "ausência" da densidade de carga eletrônica na vacância produz uma repulsão dos íons positivos, produzindo uma carga q relativamente menor. Portanto, espera-se que a magnitude de campo cristalino seja reduzida na emissão, fazendo com que o sistema se desloque na curva da Figura 8, pela redução mostrada acima. Forma-se então um sistema de 4 níveis ideal, como já descrito na parte introdutória, onde nesse caso específico a coordenada de configuração é a intensidade do campo perturbativo da vacância.

V.1.1. Composição das Funções de Onda do Multiplete p

De acordo com o discutido anteriormente, o melhor ajuste experimental tanto para a absorção como para a luminescência, nos dá um valor para a energia de spin-órbita do centro de $Tl^0(1)$ de $\Delta = 6500 \text{ cm}^{-1}$.

* O asterisco designa os parâmetros da configuração relaxada.

Nesse caso, na configuração normal, a razão $\gamma/\Delta = \alpha$ vale 0,5 e na configuração relaxada (isto é, a luminescência) $\gamma^*/\Delta = 0,25$. Nesses cálculos consideramos que a energia de spin-órbita é a mesma quer seja na configuração normal, quer seja na configuração relaxada. Toda a dependência da parametrização, na configuração relaxada, é tomada pelo fator γ^* .

A Tabela VI mostra as energias medidas e as previstas com a escolha dos parâmetros acima. Desse modo, o deslocamento Stokes pode ser explicado dentro das premissas do modelo.

TABELA VI. ENERGIAS DE TRANSIÇÃO DO MULTIPLETO 6p

TRANSIÇÃO	ΔE (cm ⁻¹) PREVISTO	ΔE (cm ⁻¹) MEDIDO	ERRO %
$\phi \rightarrow \chi$ (abs.)	13.000	13.889	- 6,4
$\phi \rightarrow \psi$ (abs.)	9.750	9.615	+ 1,3
$\psi \rightarrow \phi$ (lum.)	6.630	6.623	+ 0,1

A escolha do valor de γ/Δ para a absorção e luminescência é também ditada pelo fato que a largura da banda de emissão (~ 670 cm⁻¹) é somente metade da largura da banda de absorção (1360 cm⁻¹), para a transição $\phi \rightarrow \psi$ à baixa temperatura. Pode-se imaginar que as larguras de banda são devidas ao modo de respiro dos íons que circundam a vacância, produzindo uma variação na carga efetiva, e portanto no parâmetro do campo cristalino, γ . Dessa forma, se associarmos uma variação gaussiana do parâmetro γ , podemos determinar a forma das bandas no eixo das energias, como mostrado na Figura 19. Escolhendo pontos nessa curva cujas derivadas estejam na proporção de 2:1, pode-se então projetar larguras de banda com aproximadamente a mesma razão, como requerido pelos resultados experimentais.

Deve-se notar que, embora os parâmetros tenham sido determinados basicamente para a transição fundamental, eles projetam um valor de energia para a transição $\phi \rightarrow \chi$ que está razoavelmente de acordo com os resultados experimentais, como mostrado na Tabela VI.

Os parâmetros físicos escolhidos parecem fisicamente aceitáveis. Para um valor de energia $\gamma = 0,5 \times 6.500$ cm⁻¹, correspondente à configuração normal, obtém-se a energia de interação equivalente a uma carga unitária à

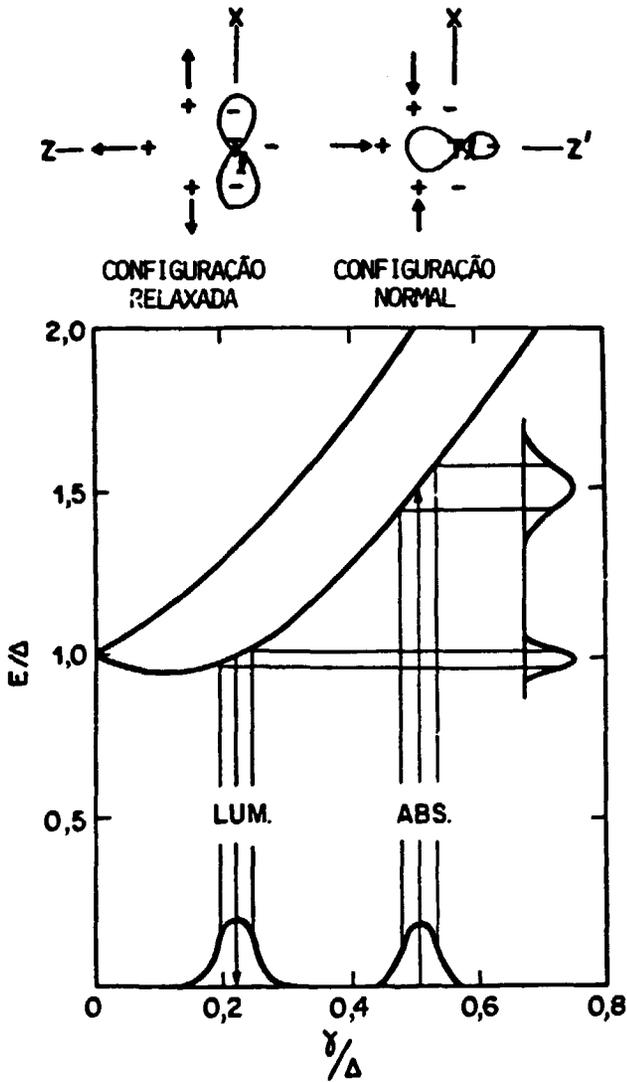


FIGURA 19. Energias das transições $\phi \rightarrow \psi$ e $\phi \rightarrow \chi$ em função da intensidade do campo cristalino γ . A absorção ocorre em $\gamma/\Delta = 0,5$ (configuração normal) e a emissão ocorre para $\gamma/\Delta = 0,25$ (configuração relaxada). A projeção no eixo vertical das distribuições Gaussianas no eixo horizontal fornece as larguras das bandas de absorção e emissão. A mudança em γ/Δ é responsável tanto pelo deslocamento Stokes como pelas larguras de banda relativas. Acima do gráfico é representada a distribuição de cargas do elétron do átomo de Tl e sua interação com a rede, nas configurações relaxada e normal.

distância cátion-anion na rede (r_0). É claro que na configuração relaxada essa carga é reduzida à metade.

O melhor valor para a energia de spin-órbita no centro de cor é aproximadamente 5/6 da energia do átomo livre. Como discutido anteriormente, uma redução na energia de spin-órbita é esperada, em analogia com os centros de $T\ell^0(0)$ e de acordo com um espalhamento da parte radial da função de onda.

De acordo com os valores de γ e Δ obtidos, pode-se determinar as energias de cada nível pelas expressões (23); a partir desses valores o ângulo θ é então determinado pela expressão (27). Para $\gamma/\Delta = 0,5$, o ângulo θ vale 35° . A partir desse valor, pode-se determinar os fatores g correspondentes da Figura 3, dos resultados de R.S.E.¹⁸, para os estados p puros. Quando a mistura dos estados s é introduzida (que não é precisamente conhecida), conforme os resultados do trabalho de E.S.R., o valor de g_{\parallel} se torna grande demais e o de g_{\perp} ainda é pequeno demais. Certamente o ajuste aos fatores g dados no trabalho de E.S.R. é consideravelmente melhor. Em compensação, os parâmetros lá escolhidos não produzem um ajuste global tão bom aos resultados da espectroscopia óptica.

Para o estado relaxado, o valor $\gamma/\Delta = 0,25$ produz um valor para θ_* de $21,6^\circ$.

V.1.2. Composição das Funções de Onda Totais

Com o ajuste de energias obtido na secção anterior e a diferença de energia entre os níveis no centro de cor, pode-se então calcular os coeficientes específicos para as funções de onda.

Utilizando-se as expressões (47a) e (47b) para a configuração normal e tomando-se $\eta_E = 2,122$ (que é a razão das energias das transições $\phi \rightarrow \Sigma$ / $\psi \rightarrow \Sigma$), os coeficientes da mistura das funções $|\Sigma\rangle$ no multiplete p são:

$$|\phi'^{\pm}\rangle = |\phi^{\pm}\rangle + \beta' (\cos 35^\circ + \sqrt{2} \times \sqrt{1,36} \times \sin 35^\circ) |\Sigma^{\pm}\rangle \quad (102a)$$

$$|\psi'^{\pm}\rangle = |\psi^{\pm}\rangle + \beta' \eta_E (\sqrt{2} (\cos 35^\circ) \times \sqrt{1,36} - \sin 35^\circ) |\Sigma^{\pm}\rangle \quad (102b)$$

Ocorre que a razão dos coeficientes da mistura das funções Σ é 1,03, e portanto tomando-se $\beta = 1,86 \beta'$, e considerando-se desprezível os 3% de diferença entre eles, pode-se então escrever as funções de onda totais para os centros de $T\ell^0(1)$:

$$\begin{aligned}
 |\phi^+\rangle &= 0,819 R_{3/2} \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^- \right) \\
 &- 0,574 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{1}{3}} |1,1\rangle^- \right) - \beta |\Sigma^+\rangle
 \end{aligned}
 \tag{103a}$$

$$\begin{aligned}
 |\phi^-\rangle &= 0,819 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |1,0\rangle^- - \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^+ \right) + \\
 &+ 0,574 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^- + \sqrt{\frac{1}{3}} |1,1\rangle^+ \right) + \beta |\Sigma^-\rangle
 \end{aligned}
 \tag{103b}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi^+\rangle &= 0,819 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^+ + \frac{1}{\sqrt{3}} |1,1\rangle^- \right) + \\
 &+ 0,574 R_{1/2} \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^- \right) + \beta |\Sigma^+\rangle
 \end{aligned}
 \tag{103c}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi^-\rangle &= 0,819 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^- + \sqrt{\frac{1}{3}} |1,1\rangle^+ \right) - \\
 &- 0,574 R_{1/2} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |1,0\rangle^- - \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^+ \right) + \beta |\Sigma^+\rangle
 \end{aligned}
 \tag{103d}$$

Para compor as autofunções do estado relaxado, é necessário o conhecimento das energias relativas das transições $\phi^* \rightarrow \Sigma_*$ e $\psi^* \rightarrow \Sigma_*$. Do espectro de absorção rotulada (vide Figura 14), a transição de mais baixa energia que advém do primeiro estado excitado é a correspondente à banda com pico em 620 nm (16.153 cm^{-1}). Espera-se que essa energia esteja no intervalo delimitado pela energia de separação no átomo livre entre os estados $7S_{1/2}$ e $6P_{1/2}$ (-26.000 cm^{-1}) e a energia de separação entre os estados ψ e Σ , na configuração normal (8.565 cm^{-1}). Dessa maneira, é perfeitamente plausível que a energia de transição dos estados $\psi^* \rightarrow \Sigma^*$, seja a dada acima. Com esse valor e a energia de separação dos estados ϕ^* e ψ^* , obtemos o coeficiente de energias $\eta_e^* = 1,53$. Um diagrama de energias dos vários estados em função da magnitude do campo cristalino é mostrado na Figura 20.

A partir desses valores de θ^* e η_e^* , podemos construir as funções de onda na configuração relaxada. Nesse caso, como $\beta_* = 1,59 \beta$, temos, por exemplo:

$$\begin{aligned}
 |\phi_*^+\rangle &= 0,930 R_{3/2} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,1\rangle^- \right) \\
 &- 0,368 R_{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1,0\rangle^+ + \sqrt{\frac{1}{3}} |1,1\rangle^- \right) - \beta_* |\Sigma_*^+\rangle
 \end{aligned}
 \tag{104a}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi^-\rangle = & 0,930 R_{3/2} (\sqrt{2/3} |1,0\rangle^- + \sqrt{1/3} |1,-1\rangle^+) - \\
 & - 0,368 R_{1/2} (\sqrt{1/3} |1,0\rangle^- - \sqrt{2/3} |1,-1\rangle^+) + 1,24 B_* |\Sigma_*^-\rangle
 \end{aligned}
 \tag{104b}$$

Deve-se notar que na composição das funções de onda da configuração relaxada, a função de onda do estado fundamental é composta de 88,6% da componente p_z e 11,4% de componente p_{xy} . A situação é exatamente a reversa no estado excitado, o que concorda com os argumentos físicos para explicar a relaxação, descritos anteriormente.

Dessa maneira, podemos então escrever as seções de choque teóricas com os parâmetros determinados acima, que são mostrados na Tabela VII.

V.1.3. Análise da Razão de Polarização e Intensidades de Oscilador das Transições Principais

Com o conhecimento dos coeficientes específicos das funções de onda determinados na seção precedente, é possível então comparar as predições teóricas com os resultados da análise de polarização da experiência de rotulamento, como mostrado na Figura 14. Para reduzir esses dados experimentais e compará-los com as seções de choque teóricas para esses centros, deve-se levar em consideração o fato que o cristal contém um número igualmente distribuído de centros de $Tl^0(1)$ nas várias orientações [001], [010] e [100]. As razões de polarização medidas representam então uma média das várias polarizações intrínsecas às transições. Para deconvoluir essa informação é então necessário se utilizar as medidas da razão de polarização de emissão, conforme resultados da Tabela V.

Vamos designar as intensidades resultantes da emissão como $I_{//}$ e I_{\perp} para as emissões paralela e perpendicular, respectivamente. Tomemos $\rho_1 = I_{//} / I_{\perp}$ para o bombeamento na banda de 1040 nm, e $\rho_2 = I_{//} / I_{\perp}$ para o bombeamento na banda de 550 nm. Os valores experimentais são $\rho_1 = 3,0$ e $\rho_2 = 5,2$.

Para a redução dos resultados da experiência de rotulamento, tomemos $A_{//}$ e A_{\perp} como a intensidade das absorções de maneira análoga a $I_{//}$ e I_{\perp} . Consideremos também que a razão $A_{//}$ e A_{\perp} , medida em 550 nm quando os centros são bombeados em 1040 nm, deve ser (e essencialmente é) idêntica a $A_{//} / A_{\perp}$ medida na banda de 1040 nm quando se bombeia a banda de 550 nm. À essa razão comum chamamos de ρ_3 , onde $\rho_3 = 5,0$ (vide Figura 9). Finalmente, tomemos R_1, R_2 e E como a razão σ_z / σ_x para as bandas de absorção de 1040 nm e 550 nm e a banda de emissão ($\lambda = 1,52 \mu\text{m}$) respectivamente. Tomemos como exemplo do cálculo a emissão quando se bombeia na banda de 1040 nm. A polarização do feixe incidente é tomada como vertical.

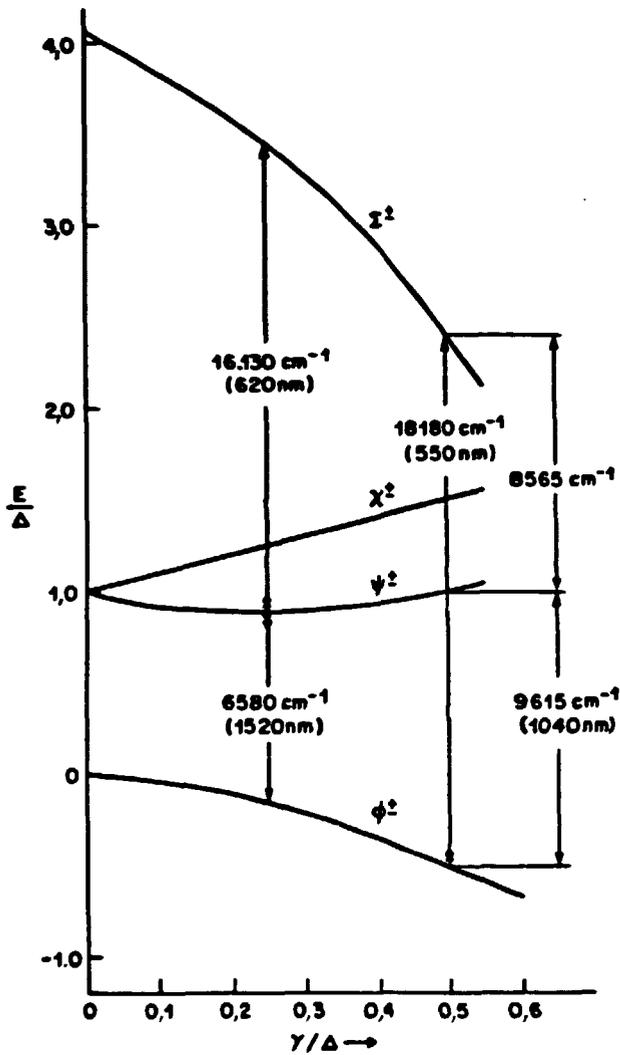


FIGURA 20. Diagrama experimental dos níveis de energia dos centros de $Tl^2(1)$. A energia dos níveis e a intensidade do campo cristalino γ são medidos em unidades de energia de spin-órbita, Δ . A energia do estado Σ é baseada nos pontos γ/Δ iguais a 0,25 e 0,5. O ponto $\gamma/\Delta = 0$ reflete a energia da transição $6P_{1/2} \rightarrow 7S$ do átomo livre, enquanto que os outros dois pontos são baseados nas energias de transição indicadas para as configurações normal e relaxada, respectivamente, do centro de cor. (Nota-se que, conforme indicado anteriormente, a diferença de energia entre o estado Σ e o estado fundamental depende de outros fatores do campo cristalino, além de γ . Assim, para as finalidades do diagrama de energias acima, deve-se entender que essas outras componentes do campo cristalino são proporcionais a γ).

TABELA VII. SECÇÕES DE CHOQUE TEÓRICAS E RAZÕES DE POLARIZAÇÃO

	$f \rightarrow \psi$	$\psi^* \rightarrow \psi^*$	$\phi \rightarrow X$	$\phi \rightarrow \Sigma$	$\psi^* \rightarrow \Sigma^*$
$\frac{\sigma_z}{\sigma_0}$ (calculado)	$4,99 \frac{\beta^2}{1 + \epsilon^2} (1 + 0,822 \epsilon)^2$	$7,14 \frac{\beta^{*2}}{1 + \epsilon^{*2}} (1 + 0,821 \epsilon^*)^2$	0	$\frac{2,27}{1 + \epsilon^2} (1 + 0,815 \epsilon)^2$	$\frac{1,12}{1 + \epsilon_0^2} (1 + 0,835 \epsilon^*)^2$
$\frac{\sigma_x}{\sigma_0}$ (calculado)	$1,73 \frac{\beta^2}{1 + \epsilon^2} (1 - 0,402 \epsilon)^2$	$2,53 \frac{\beta^{*2}}{1 + \epsilon^{*2}} (1 - 0,402 \epsilon^*)^2$	$1,57 \frac{\beta^2}{1 + \epsilon^2} (1 - 0,414 \epsilon)^2$	$\frac{0,062}{1 + \epsilon^2} (1 - 0,377 \epsilon)^2$	$\frac{0,96}{1 + \epsilon_0^2} (1 - 0,409 \epsilon^*)^2$
$\frac{\sigma_z}{\sigma_x}$ (calculado)	$2,88 \left(\frac{1 + 0,822 \epsilon}{1 - 0,402 \epsilon} \right)^2$	$2,82 \left(\frac{1 + 0,821 \epsilon^*}{1 - 0,402 \epsilon^*} \right)^2$	0	$36,6 \left(\frac{1 + 0,815 \epsilon}{1 - 0,377 \epsilon} \right)^2$	$1,17 \left(\frac{1 + 0,835 \epsilon^*}{1 - 0,409 \epsilon^*} \right)^2$

Dessa maneira temos:

Posição do centro de $T\ell^0(1)$ ($\uparrow \vec{E}$)				SOMA
Probabilidade de absorção com polarização vertical	$\sigma_z(1040)$	$\sigma_x(1040)$	$\sigma_x(1040)$	
Probabilidade normalizada de absorção	R_1	1	1	
Probabilidade de emissão com polarização vertical	$\sigma_z(1,52)$	$\sigma_x(1,52)$	$\sigma_x(1,52)$	
Probabilidade de emissão normalizada	E	1	1	
Probabilidade total (absorção e emissão) vertical	$R_1 E$	1	1	$R_1 E + 2$
Probabilidade de emissão com polarização horizontal	$\sigma_x(1,52)$	$\sigma_z(1,52)$	$\sigma_x(1,52)$	
Probabilidade de emissão horizontal normalizada	1	E	1	
Probabilidade total (absorção e emissão) perpendicular	R_1	E	1	$R_1 + E + 1$

onde:

$$R_1 = \frac{\sigma_z(1040)}{\sigma_x(1040)} \quad \text{e} \quad E = \frac{\sigma_z(1,52)}{\sigma_x(1,52)}$$

Portanto, a razão ρ_1 é dada por:

$$\rho_1 = \frac{R_1 E + 2}{R_1 + E + 1} \quad (105a)$$

que é a razão das probabilidades totais.

Analogamente, para as outras medidas, temos:

$$\rho_2 = \frac{R_2 E + 2}{R_2 + E + 1} \quad (105b)$$

TABELA VIII. SECÇÕES DE CHOQUE TEÓRICA E EXPERIMENTAL E RAZÕES DE POLARIZAÇÃO ($\epsilon = 0,317$)

	$\phi \rightarrow \psi$ ABSORÇÃO EM 1040 nm	$\psi^* \rightarrow \phi^*$ EMISSÃO EM 1520 nm	$\phi \rightarrow \chi$ ABSORÇÃO EM 725 nm	$\phi \rightarrow \Sigma$ ABSORÇÃO EM 550 nm	$\psi^* \rightarrow \Sigma^*$ ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO
σ_z / σ_0 (calc.)	7,2 β^2	10,3 β^{*2}	0	3,26	1,63
σ_x / σ_0 (calc.)	1,2 β^2	1,75 β^{*2}	1,1 β^2	0,044	0,66
σ_z / σ_x (calc.)	6,0 ^a	5,9	0	74,6	2,46
σ_z / σ_x (exp)	6,0	6,3	-0	32	3,0

a: valor de ajuste experimental

$$\rho_3 = \frac{R_1 R_2 + 2}{R_1 + R_2 + 1} \quad (105c)$$

A solução dessas equações, para os valores de ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 citados, está mostrada na última linha (colunas 1, 2 e 4) da Tabela VIII. Nessa tabela também estão mostradas as razões de polarização das bandas de 725 nm e 620 nm. Devido às dificuldades experimentais na detecção da banda 720 nm, pode-se somente dizer que essa razão de polarização é ~ 0 . A razão de polarização da banda em 620 nm é determinada usando-se os valores de R_1 e R_2 já determinados das equações (105). Os valores teóricos dos resultados (exceto coluna 2) foram obtidos tomando-se $\epsilon = 0,317$, um valor escolhido para ajustar o valor experimental de R_1 . O parâmetro ϵ^* deve ser menor que ϵ , mas dentre os dados experimentais, só existe um dado (coluna 2) para ajustá-lo. Dessa maneira tomamos $\epsilon = \epsilon^*$. Deve-se notar que o acordo global dos resultados experimentais foi obtido essencialmente com um único parâmetro ϵ (a quantidade ϵ^* não é verdadeiramente independente de ϵ mas, de qualquer forma, só afeta uma das cinco razões).

As intensidades relativas das quatro absorções medidas na experiência de absorção rotulada (Figura 14) também podem ser analisadas pelo modelo, conforme as considerações anteriores. As razões experimentais das várias bandas estão mostradas na Tabela VIII. Utilizando-se da expressão (90), podemos ajustar o valor de β para satisfazer os resultados experimentais. Tomamos $\beta^2 = 0,0686$ ou $\beta = 0,26$, para ajustar o valor experimental das intensidades relativas das bandas em 550 nm e 1040 nm na polarização z. Os resultados desse ajuste estão mostrados na Tabela IX.

TABELA IX

TRANSIÇÃO	$\frac{550 \text{ nm } (\sigma_z)}{1040 \text{ nm } (\sigma_z)}$	$\frac{720 \text{ nm } (\sigma_x)}{1040 \text{ nm } (\sigma_z)}$	$\frac{620 \text{ nm } (\sigma_z)}{550 \text{ nm } (\sigma_z)}$
Razão de intensidade experimental	6,6 ^a	$\sim 0,25$	$\sim 0,3$
Razão de intensidade teórica	3,26 / 7,2 β^2	1,1 β^2 / 7,2 β^2	$\frac{1,63}{3,26}$
Intensidades calculadas ($\beta^2 = 0,26$)	6,6	0,15	0,49

O valor de β determinado experimentalmente é suficientemente pequeno ($\beta = 0,26$) para justificar a teoria de perturbação utilizada, pois termos de 2ª ordem (*proporcionais a β^2*) são correções de ~ 6%. A normalização da função de onda também está correta dentro de ~ 6%, o que nas aproximações do modelo simples adotado é perfeitamente razoável.

Deve-se notar ainda que os 5 resultados experimentais das razões de polarização (*Tabela VIII*) e as 3 intensidades relativas (*Tabela IX*) são essencialmente ajustados com a escolha de 2 parâmetros, β e ϵ . O valor de β_* é dependente de β , pois ambos são diferentes no denominador de energia e por um fator geométrico da parte angular. Dessa forma:

$$\beta^* = 0,68 \beta \quad (106)$$

se considerarmos que as funções radiais não se alteram quando o sistema passa para a configuração relaxada. De qualquer modo, a expressão (106) determina um valor mínimo para β^* pois espera-se que na configuração relaxada a função de onda radial esteja menos confinada, reduzindo o valor da integral radial $I_{1/2, s}$.

O acordo obtido entre a teoria e a experiência é realmente bom, considerando-se que a comparação precisa entre eles envolve várias dificuldades. Primeiro, pelas razões citadas anteriormente, a intensidade experimental da banda de 725 nm não foi precisamente determinada. Quanto à banda de 620 nm, existem 2 incertezas: a banda é parcialmente sobreposta à banda mais intensa em 550 nm, fazendo com que esta aparente ser menos intensa do que realmente é; as intensidades relativas para as bandas de 620 nm e 550 nm foram comparadas com base na estimativa (*provavelmente incorreta*) de que a relaxação não produza mudanças na parte radial da função de onda e portanto não afete os elementos de matriz de transição.

As intensidades relativas das polarizações apresentam uma maior discrepância para a transição $\phi \rightarrow \Sigma$. O valor experimental é ~ 2 vezes menor que o obtido teoricamente. Isso pode ser devido ao fato da magnitude da secção de choque σ_z ser muito maior que σ_x nessa transição. Desse modo um bombeamento com somente alguns graus fora da direção [001] já é suficiente para modular uma fração das populações com distribuição perpendicular à população incidente, mas na transição com polarização ao longo de z. Daí decorre uma razão menor que a verdadeira.

A partir dos resultados obtidos com a medida da fluorescência é possível calcular a intensidade de oscilador da emissão centrada em $1,52 \mu\text{m}$. Utilizando-se da expressão (67), onde $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$, $n = 1,47$, $\tau_f = 1,6 \mu\text{s}$, e para as regiões de temperatura onde a eficiência quântica é essencialmente a unidade, obtêm-se:

$$f_l = 0,0075 \quad (107)$$

um valor bastante modesto, de acordo com a premissa de que as transições envolvidas são promovidas por uma mistura de funções de onda de paridade par no

multiplete p.

O valor calculado para a secção de choque de emissão no pico pode ser obtido com a expressão (78) de onde se obtêm:

$$\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (108)$$

Como a intensidade de oscilador \bar{f} é proporcional ao elemento de matriz ao quadrado, e portanto é proporcional a β^2 , podemos escrever, usando os resultados da Tabela VII:

$$\frac{f_{ab}}{f_l} = \frac{\beta^2}{\beta_*^2} \quad (109)$$

Como, pela expressão (106), dispomos de uma relação entre β e β_* , temos que a intensidade de oscilador para a absorção é $f_{ab} = 0,03$. Como sabemos a razão de intensidades entre as bandas de 550 nm e 1040 nm, segue imediatamente que a intensidade de oscilador para a banda de 550 nm é cerca de 6 vezes maior que a da banda de 1040 nm. Portanto para a transição de $\phi \rightarrow \Sigma$ a intensidade de oscilador é $\bar{f} = 0,18$. Nota-se que a intensidade de oscilador para a transição atômica equivalente no átomo de Tl é $f = 0,15^{21}$. Novamente, a proximidade dos números obtidos está num acordo razoável com os valores experimentais.

V.2. CENTROS DE $\text{In}^0(1)$

A análise dos resultados experimentais dos centros de $\text{In}^0(1)$ segue exatamente o mesmo procedimento já adotado na análise dos centros $\text{Tl}^0(1)$; seu diagrama de energia se encontra na Figura 5. As funções de onda derivadas do multiplete p e a função s são designadas da mesma maneira que anteriormente, e podemos associar às bandas de absorção da Figura 17 as seguintes transições:

À banda de 960 nm associamos a transição $\phi \rightarrow \psi$
 À banda de 860 nm associamos a transição $\phi \rightarrow \chi$
 À banda de 610 nm associamos a transição $\phi \rightarrow \Sigma$

e procuramos então determinar os parâmetros γ e Δ que produzam o melhor ajuste ao modelo. Como não foi possível identificar a emissão desses centros, o ajuste de parâmetros foi feito com base nas energias das transições de 960 nm (10.416 cm^{-1}) e 860 nm (11.627 cm^{-1}). Com o uso das relações (23), (24) e (25), obtemos os valores de $\Delta = 1940 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma = 3625 \text{ cm}^{-1}$. Um diagrama das energias obtido com esse ajuste é mostrado na Figura 21, conjuntamente com os resultados obtidos para os centros de $\text{Tl}^0(1)$. Comparando-se essas quantidades com as obtidas para os centros de $\text{Tl}^0(1)$ vemos que a redução na energia de spin-órbita foi maior no caso do $\text{Tl}^0(1)$ (17%) do que no caso dos centros de $\text{In}^0(1)$ (de 2200 cm^{-1} para 1940 cm^{-1}) (- 12%). Além disso, a energia do campo cristalino γ , que no caso do $\text{Tl}^0(1)$ é 3250 cm^{-1} , foi aumentada para 3625 cm^{-1} , o que equivale a um

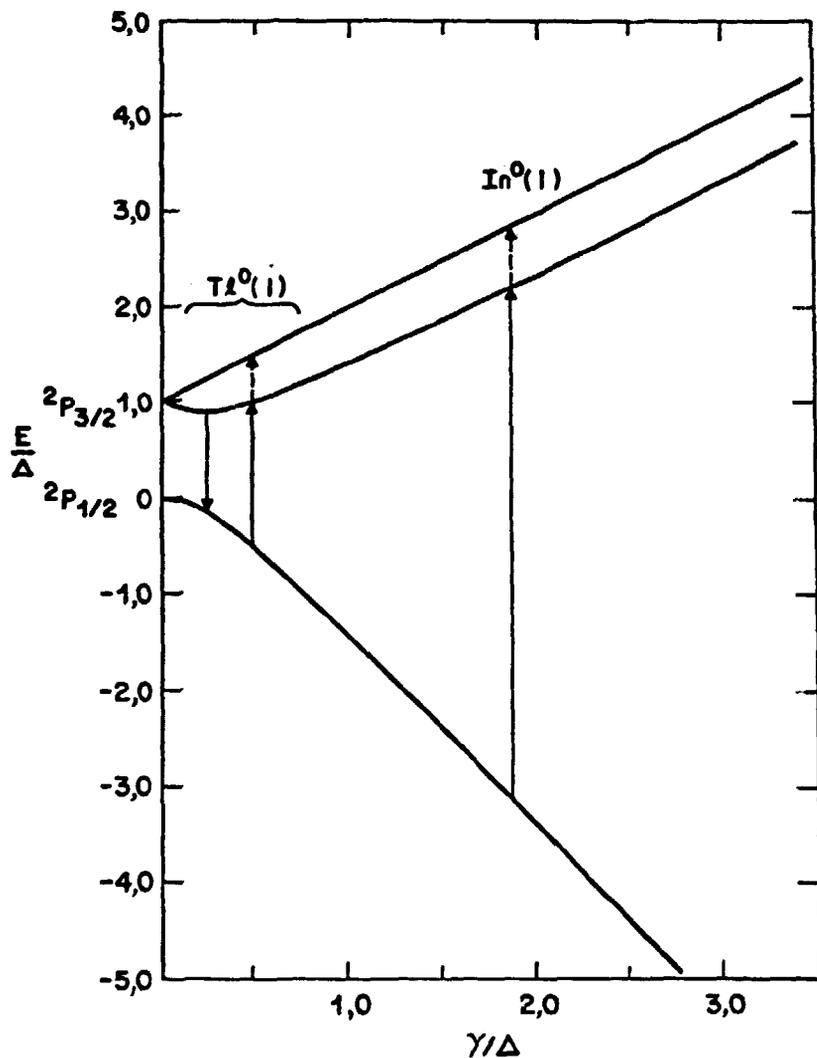


FIGURA 21. Energia do multiplete p em função da intensidade do campo cristalino γ . Ambas as quantidades estão normalizadas pela energia de spin-órbita. As energias de transição dos centros de $Tl^0(1)$ são mostradas para comparação com as dos centros de $In^0(1)$.

aumento de - 10%.

Para outros centros de $\text{In}^0(1)$, a razão $\gamma/\Delta = 1,87$. Se fôssemos inferir essa razão com o valor de γ obtido para o centro de $\text{Tl}^0(1)$ e tomássemos a razão de energias de spin-órbita dos átomos livres para obtê-la, teríamos

$$\frac{\gamma}{\Delta} \times \frac{\Delta_{\text{Tl}}}{\Delta_{\text{In átomo}}} = 1,77, \text{ um valor bastante próximo do obtido experimental}$$

mente (dentro de 5%).

Deve-se notar que essa razão de γ/Δ já está próxima do limite assintótico dos ramos superiores de energia da Figura 21; de fato, no caso mais extremo ($\alpha \rightarrow \infty$) a separação entre os ramos é $\frac{2}{3} \Delta$ ($- 1817 \text{ cm}^{-1}$). Nesse caso extremo, as funções de onda tendem a se tornar relativamente puras, pois a perturbação é tão forte que tende a alinhar os centros ao longo da direção z , no estado fundamental, produzindo estados essencialmente do tipo p_z .

V.2.1. Composição das Funções de Onda do Multiplete p

A razão $\gamma/\Delta = 1,87$ associamos, pela expressão (28), o ângulo $\theta = 49,7^\circ$. Com o valor de energia da transição $\phi \rightarrow \Sigma$, podemos então compor os coeficientes de mistura relativos das funções de onda, com as seguintes simplificações:

- as funções de onda radiais do multiplete p são tomadas iguais, isto é, despreza-se a correção relativística para o átomo de In (no caso do átomo de $\text{Tl}^0(1)$, essa correção é de - 10%, conforme os resultados de R.S.E.¹⁸).
- tomamos as funções dos orbitais $6s^2 S_{1/2}$ e $5d^2 D$ com a mesma dependência radial mas de sinal oposto.

Essas aproximações podem ser visualizadas na Figura 4, considerando que as funções radiais do átomo de In têm um comportamento similar à do Tl. De qualquer modo, espera-se que a mistura de funções d no multiplete p seja pequena, como no caso dos centros de $\text{Tl}^0(1)$.

As funções de onda do $\text{In}^0(1)$ são então:

$$|\phi^\pm\rangle = 0,996 R_p |1,0\rangle^\pm - 0,088 R_p |1, \pm 1\rangle^\pm + \beta |\Sigma^\pm\rangle \quad (110a)$$

$$|\psi^\pm\rangle = 0,088 R_p |1,0\rangle^\pm + 0,996 |1, \pm 1\rangle^\pm + \frac{\beta}{4} |\Sigma^\pm\rangle \quad (110b)$$

$$|\chi^\pm\rangle = |1, \pm 1\rangle^\pm \quad (110c)$$

$$|\Sigma^\pm\rangle = R_S \frac{|0,0\rangle^\pm + \epsilon R_S |2,0\rangle^\pm}{\sqrt{1 + \epsilon^2}} \quad (110d)$$

onde:

$$\beta = 1,725 \frac{eq}{3} \frac{I_{s,p}}{\epsilon_s - E_\phi} \text{ e a razão das energias } \bar{\eta} = 2,74, \text{ o}$$

que gera a composição acima pelas expressões (26) e (47). Pode-se notar que a função $|\phi^\pm\rangle$ é essencialmente do tipo p_z (-99%) e a função $|\psi^\pm\rangle$ é essencialmente do tipo p_{xy} .

V.2.2. Análise das Razões de Polarização e Intensidades de Oscilador / das Transições Principais

Devido ao caráter relativamente puro das funções de onda, dadas pelas expressões (110), devemos esperar que a transição do estado fundamental (ϕ) para o nível Σ (banda em 610 nm) seja fortemente permitida e bastante polarizada ao longo do eixo z do centro. Essa polarização é ainda mais fortalecida pela interferência construtiva do orbital d_{z^2} na função de onda Σ . De fato, pela Tabela VII, σ_z depende de uma soma envolvendo ϵ . De fato, foi medida uma transição na banda de 610 nm essencialmente polarizada ao longo da direção z , muito mais pura que a medida para o centro de $T\mathcal{L}^0(1)$, onde o orbital do estado fundamental não tem um caráter de orbital p_z tão forte e efeitos de interferência não são tão evidentes. O coeficiente calculado da razão de polarização para essa transição é:

$$\frac{\sigma_z}{\sigma_x} (\phi \rightarrow \Sigma) \approx 258 \left(\frac{1 + 0,894 \epsilon}{1 - 0,447 \epsilon} \right)^2 \quad (111)$$

dentro das aproximações consideradas. O coeficiente dessa razão é uma medida do caráter dos orbitais envolvidos e a parte de interferência da função d_{z^2} é representada pelo termo entre parênteses. Esses argumentos explicam a absorção quase que totalmente polarizada da banda de 610 nm quando essa mesma banda é bombeada pela linha de 647 nm.

A mistura dos estados Σ nas várias autofunções do multiplete $5p$ depende da fração de orbital p_z contida na autofunção considerada. Assim, como já determinado (expressão 110), o estado fundamental tem 4 vezes mais mistura de funções Σ que o estado ψ e o estado χ não tem mistura. Assim, qualitativamente, em primeira aproximação, se pensaria que o caráter predominante da transição seria determinado pelo orbital preponderante nos estados ψ e χ , que é o orbital p_{xy} . Mas, devido a efeitos de interferência, a magnitude da secção de choque σ_x é reduzida, e conforme os resultados da Tabela VII, temos:

$$\frac{\sigma_z}{\sigma_x} (\phi \rightarrow \psi) = 0,2 \left(\frac{1 + 2\epsilon/\sqrt{5}}{1 - \epsilon/\sqrt{5}} \right)^2 \quad (112)$$

Para que essa razão seja ~ 1 , conforme os resultados das medidas

de polarização quando se bombeia a transição $\phi \rightarrow \psi$ com a linha de 1064 nm e se observa a banda de 610 nm, é necessário que $\epsilon = 0,637$. Como a magnitude da mistura do orbital d_z^2 depende da quantidade de orbital p_z presente no autoestado, justifica-se uma maior composição desse orbital nos centros de $\text{In}^0(1)$ onde o estado fundamental é de caráter p_z mais puro que nos centros de $\text{Tl}^0(1)$, onde $\epsilon = 0,317$.

Além desse efeito de despolarização, essa maior mistura de orbital d_z^2 reduz a magnitude da transição $\phi \rightarrow \psi$, em princípio polarizada no eixo x, diminuindo sua intensidade relativa à banda $\phi \rightarrow \Sigma$ (610 nm), quando comparada com a razão de intensidades das transições nos centros de $\text{Tl}^0(1)$.

Para a transição $\phi \rightarrow \chi$, esperava-se uma transição com componente somente em x, mas não se detetou nenhuma polarização definida. Novamente temos o efeito da interferência destrutiva entre os orbitais s e d_z^2 nessa transição, que diminuem a sua magnitude e fazem com que a pequena presença de outros orbitais, não consideradas no modelo, sejam realçados nas medidas de polarização.

Em suma, apesar dos resultados experimentais não permitirem uma comparação mais detalhada com os resultados teóricos, foi possível explicar as características gerais das transições e compará-las com as obtidas para os centros de $\text{Tl}^0(1)$. Observou-se a presença de duas bandas, próximas, no infravermelho, de baixa intensidade de oscilador, uma absorção intensa na região do visível e uma transição do 1º estado excitado, localizada próxima à banda de maior intensidade (ver Figura 18). Assim, o diagrama de níveis dos centros de $\text{In}^0(1)$ (Figura 5) é análogo ao dos centros de $\text{Tl}^0(1)$ (Figura 3).

V.2.3. Desexcitação dos Centros de $\text{In}^0(1)$

Como foi descrito na parte experimental, não observamos nenhuma emissão definitivamente associada aos centros de $\text{In}^0(1)$, mesmo utilizando-se fontes de excitação intensas e temperaturas tão baixas quanto 4 K. A procura se estendeu até 3,5 μm .

A medida de fase obtida nas experiências de absorção modulada indica um tempo inferior a 200 ns. Dentro do modelo proposto essa transição é de 1ª ordem de perturbação, portanto fracamente permitida, devendo apresentar tempos relativamente longos de decaimento. Dessa forma, podemos concluir que o retorno ao estado fundamental ocorre por transições não-radiativas. Existem 2 mecanismos possíveis para essa desexcitação:

1. a presença de outros centros associados aos átomos de In, detetados por E.S.R.³¹, que são produzidos simultaneamente à formação dos centros de $\text{In}^0(1)$, como os centros de $\text{In}^0(2)$ e

In^0 (orto) que ocorrem na mesma faixa de temperatura e condições de irradiação. Infelizmente, dados de espectroscopia óptica desses centros não são disponíveis e não foram estudados neste trabalho.

2. Uma outra possível explicação para o decaimento não radiativo é apoiada pelo modelo de D.K.R.⁵⁰. Esse modelo baseia-se no diagrama de coordenadas de configuração e prediz que, se as parábolas que representam os poços de potencial na configuração normal e relaxada se cruzam num ponto cuja energia é menor que a energia mínima de excitação do estado excitado na configuração normal, então o sistema relaxa não radiativamente, trocando fonons com a rede. Posteriormente, esse modelo foi aprimorado com considerações sobre os termos anarmônicos da aproximação adiabática de Born Oppenheimer, que então, no ponto de cruzamento, determinam a probabilidade do sistema desexcitar para o mínimo do estado excitado e posteriormente emitir radiação ou seguir para o mínimo do estado fundamental, trocando fonons com a rede⁵¹. Um esquema dessa configuração é mostrado na Figura 22.

Esse modelo foi aplicado com sucesso para explicar a ocorrência ou não de luminescência em centros F^{52} .

Recentemente, esse modelo foi adaptado para explicar a ausência de luminescência em centros de $\text{In}^0(1)$ e $\text{Ga}^0(1)$ ⁵³. Esse último centro foi estudado nesse trabalho, e sua estrutura mostrou-se exatamente análoga à descrita até agora.

Esse modelo utiliza as seguintes aproximações:

- i) o desdobramento em energia dentro do multiplete p é dominado pelo potencial quadrático da vacância atuando no elétron de valência do átomo, e conseqüentemente o parâmetro γ é proporcional a q^{-3} , onde q é uma coordenada de configuração.
- ii) a energia do estado fundamental $\bar{\epsilon}$, incluindo a energia elástica, quadrática em $(q - q_0)$.
- iii) a energia elástica é a mesma para os três tipos de centros.

Na realidade, o item i é uma aproximação para $b(r)$ que, devido ao confinamento das funções radiais $R_{3/2}$ e $R_{5/2}$, deve ser válida. Dessa maneira, o estado fundamental tem sua energia dada por:

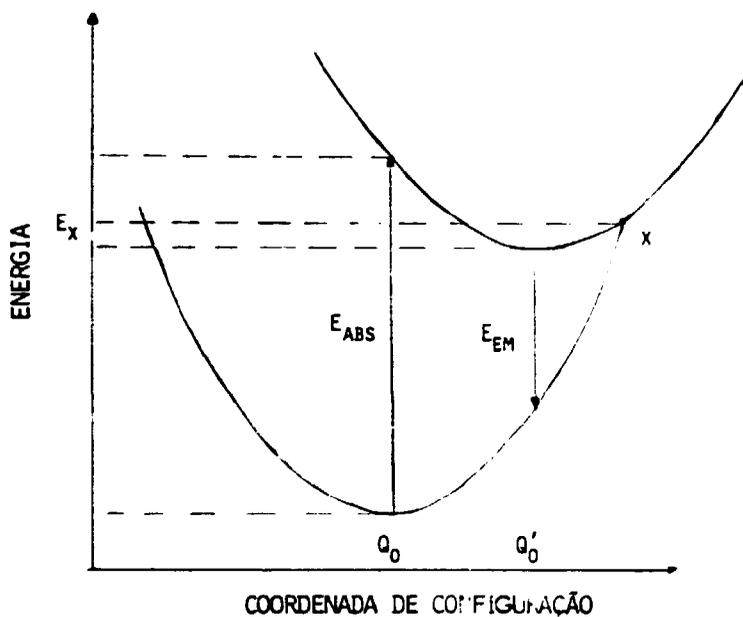


FIGURA 22. Níveis de energia hipotéticos de um centro de cor que apresenta emissão não radiativa. As parábolas representam os poços de potencial nas configurações normal (Q_0) e relaxada (Q'_0). Se a energia E_x no ponto de cruzamento (x), for menor que a energia de excitação (E_{abs}), o sistema decai não radiativamente (veja o texto).

$$E_g = \frac{1}{2} K \left[\left(\gamma_0 / \gamma \right)^{1/3} - 1 \right]^2 \quad (113)$$

À essa energia \bar{e} somada a diferença de energia entre os níveis, dada pelas expressões (23). γ_0 \bar{e} o valor de equilíbrio do campo cristalino na configuração do estado fundamental, correspondendo à coordenada de configuração q_0 . Na emissão, o novo valor de equilíbrio \bar{e} é dado por γ_1 , que corresponde à posição de equilíbrio no estado excitado.

A relação $\left(\frac{\partial E_{x1}}{\partial \gamma_1} \right)_{\gamma_1} = 0$ determina o valor de equilíbrio γ_1 . (E_{x1} \bar{e} a energia do estado excitado). Dessa condição, pode-se estabelecer uma relação entre K , γ^0 e γ^1 . Para os centros de $Tl^0(1)$, $\gamma_0 = 0,5 \Delta$ e $\gamma_1 = 0,25 \Delta$. Então:

$$K = 3 \gamma_1^{5/3} (9 \gamma_1 - \Delta) / \left(\gamma_0^{1/3} (\gamma_0^{1/3} - \gamma_1^{1/3}) \left[(\Delta - \gamma_1)^2 + 8 \gamma_1^2 \right]^{1/2} \right) \quad (114)$$

O parâmetro que determina a condição de luminescência Λ \bar{e} tal que se $\Lambda < 0,25$ existe luminescência e, se $\Lambda > 0,25$ o decaimento \bar{e} não-radiativo onde Λ \bar{e} definida como:

$$\Lambda = \left[\frac{E_{abs} - E_{em}}{2 E_{abs}} \right] \quad (115)$$

Em função dos parâmetros do modelo aqui desenvolvido temos:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\left[(\Delta - \gamma_1)^2 + 8 \gamma_1^2 \right]^{1/2}}{\left[(\Delta - \gamma_0)^2 + 8 \gamma_0^2 \right]^{1/2}} \right) \quad (116)$$

Para os centros de $Tl^0(1)$, $\Lambda = 0,156$, de acordo com a forte luminescência observada. Para os centros de $In^0(1)$ e $Ga^0(1)$, Λ vale 0,319 e 0,334, que determinam a ausência de luminescência. Portanto, o modelo descrito prevê corretamente a ausência de luminescência para o centro de $In^0(1)$ e a presença para o centro de $Tl^0(1)$. Apesar disso, deve-se mencionar que o modelo produz um cruzamento de níveis que nunca ocorre na descrição original dos centros, pois a relaxação do sistema sempre ocorrerá sob as curvas de E/Δ x γ/Δ , mostradas na Figura (21). A eficiência quântica de luminescência predita pelo modelo \bar{e} de $\sim 0,1$. Além disso, considerando-se o valor de γ_1 obtido por esse modelo, pode-se então determinar a composição da função de onda do estado relaxado e comparar as seções de choque de emissão com as de absorção. Com a razão $\frac{\gamma_1}{\Delta} = \alpha^* = 0,64$,

obtemos $\theta^* = 39,4^\circ$. O valor de η_e^* é estimado como o mínimo possível, isto é, $\eta_e^* = 1,23$ (*máxima relaxação*).

Dessa forma, obtém-se que σ^* é 2 vezes menor que σ para essa transição. Isso implica que, como os sinais já são de pequena magnitude na absorção, seriam 2 vezes menos intensos na emissão, se essa pudesse ser coletada integralmente. Devido ao ângulo sólido de coleção, somente 1% dessa emissão pode ser detectada, considerando a eficiência do sistema de coleção e detecção como unitária. Portanto isso justifica a não observação da emissão mesmo às baixas temperaturas.

VI. CONCLUSÕES DO ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Utilizando-se uma técnica simples, de absorção rotulada, foram identificadas as transições de mais baixa energia de centros associados aos \bar{a} tomos de Tl e In em KCl, chamados de centros de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$, respectivamente. Em particular, identificou-se três bandas de absorção adicionais à banda de absorção fundamental (em 1040 nm) da espécie laser ativa, que é o centro de $Tl^0(1)$. Nesse caso, observou-se uma única emissão definitivamente associada com esse centro. No caso dos centros de $In^0(1)$ nenhuma emissão significativa foi observada. Podemos também medir intensidades de oscilador e propriedades de polarização de todas as cinco transições dos centros de $Tl^0(1)$ e as características gerais das bandas principais dos centros de $In^0(1)$.

Investigamos o modelo de um átomo neutro adjacente a uma vacância aniônica, baseado essencialmente no modelo originado nos estudos de R.S.E.¹⁸, que explicou as propriedades do estado fundamental. Em particular, nós estendemos esse modelo para calcular as energias e funções de onda para os estados excitados do multiplete p . Também pudemos criar um modelo semi-empírico para o primeiro estado de paridade par (estado Σ).

No caso dos centros de $Tl^0(1)$, as predições do modelo simples fazem um ajuste global notável aos resultados da espectroscopia óptica. Primeiro, com dois parâmetros ajustáveis (a energia do campo cristalino Υ_1 e a energia de spin-órbita, Δ , sendo que essa última quantidade é só ligeiramente ajustada ao seu valor no átomo livre), pudemos ajustar, dentro de uma pequena porcentagem, as energias do multiplete $6p$ (incluindo o deslocamento Stokes entre a absorção e a emissão da banda fundamental). Segundo, com o ajuste de dois outros parâmetros, β e ϵ , pudemos ajustar a intensidade de transição relativa e as polarizações das cinco transições principais (as três primeiras absorções do estado fundamental, a absorção de menor energia do estado excitado e a emissão). As características mais marcantes desses resultados são:

1. a banda de absorção em 550 nm é extremamente polarizada ao longo da direção z e tem uma intensidade de oscilador grande porque representa uma transição de um orbital predominantemente do tipo P_z para um orbital basicamente do tipo $s(\Sigma)$;
2. a banda mais fraca em 725 nm é polarizada no plano xy porque representa uma transição de uma pequena componente do estado Σ no estado fundamental para um orbital P_{xy} puro;
3. a banda de absorção em 1040 nm e a banda de emissão associada envolvem pequenas misturas de função Σ tanto no estado inicial como no final; essa mistura aumenta a polarização z devido à interferência construtiva entre a componente

predominante, tipo s, e a componente d_z^2 . Essa interferência é destrutiva no caso da polarização z.

No caso dos centros de $\text{In}^0(1)$, os resultados experimentais não apresentam a mesma qualidade e extensão dos obtidos no centro de $\text{Tl}^0(1)$. Apesar disso, pudemos identificar bandas de absorção que retratam o esquema de níveis já identificado para os centros de $\text{Tl}^0(1)$. Nesse caso, nenhuma emissão definitivamente associada a esses centros foi identificada.

Particularmente, o ajuste das energias do multipletto p resultou em parâmetros Δ e Υ muito próximos ($\sim 6\%$) aos que poderiam ser inferidos dos resultados obtidos para os centros de $\text{Tl}^0(1)$ e os valores da energia de spin-órbita dos átomos livres. Como para os centros de $\text{In}^0(1)$ a intensidade do campo cristalino é bem maior que a energia de spin-órbita, os estados resultantes são mais puros no tipo de carácter de orbital que os compõem: o estado fundamental é essencialmente polarizado ao longo do eixo z e os estados excitados no plano perpendicular. Essa configuração está de acordo com os principais resultados / obtidos.

1. a polarização da transição do estado fundamental ao primeiro estado de paridade par (Σ) está essencialmente ao longo da direção z , como se espera de uma transição do tipo $Pz \rightarrow s$; além disso a intensidade de oscilador dessa transição é grande;
2. as bandas que correspondem a transições dentro do multipletto p não apresentam nenhuma polarização preferencial. Isto é devido a efeitos de interferência destrutiva para a transição no plano xy entre as funções que compõe a função (Σ). Como essa transição é a que deveria prevalecer, a intensidade total de oscilador é drasticamente reduzida, produzindo transições de pequena intensidade.

É importante salientar neste ponto que os resultados deste trabalho não sustentam o modelo de um certo tipo F_A , isto é, o modelo de um centro de cor tipo F perturbado por um íon de Tl^+ na posição do cátion vizinho. Tal modelo requer que o estado fundamental seja essencialmente do tipo s enquanto com o estado predominante do tipo p encontrado neste trabalho e nos trabalhos de R.S.E.^{17, 18, 30, 31, 32}. Dessa forma, a intensidade de oscilador modesta das duas transições de mais baixa energia exige que os dois primeiros estados excitados também sejam predominantemente da mesma paridade. Tal sucessão de estados

é muito improvável. Também, é claro, seria difícil explicar as polarizações aqui medidas.

Deve-se notar que o modelo do centro de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$ é consistente com a alta estabilidade desses centros, tanto na armazenagem como no uso como meio laser ativo (no caso do centro de $Tl^0(1)$). Primeiro, como entidades eletricamente neutras com respeito à rede cristalina, esses centros devem ser, no máximo, armadilhas rasas de elétrons, e desse modo, um elétron nelas a prisionado deve ser facilmente arrancado. Segundo, as duas componentes desses centros, isto é, o átomo metálico e a vacância, devem exercer uma atração coulombiana entre si. Para cargas unitárias, separadas pela distância cátion-ânion (3,15 Å) em KCl, o potencial atrativo é de ~ 4,5 eV; considerando que existe uma delocalização da carga eletrônica do centro (para fora do átomo de Tl), ocorre uma redução nessa energia. De qualquer forma, deve-se esperar um termo coulombiano de ~ 1 eV, que irá somar-se a todas as energias requeridas para a quebra desse centro. Assim, a energia de ligação dos centros de $Tl^0(1)$ deve ser consideravelmente maior que a energia de ~ 1 eV dos centros conhecidos do tipo F_A .

Dessa maneira, o modelo teórico por nós proposto associa definitivamente os dados da espectroscopia óptica ao modelo dos centros de $Tl^0(1)$ e $In^0(1)$ proposto nos trabalhos de R.S.E. Recentemente, uma verificação direta dessa associação foi feita, utilizando-se de uma técnica que associa a ressonância magnética à detecção das transições ópticas⁵⁴. A técnica consiste em modular a população da espécie escolhida, variando-se a intensidade da fonte de rádio frequência quando esta está ressonante com as transições da espécie sendo estudada. Dessa maneira, pode-se primeiro, identificar com muito mais precisão a espécie a ser estudada e, segundo, identificar, sem dúvidas, as transições ópticas dessa espécie. Tal técnica foi aplicada aos centros de $Tl^0(1)$ ⁵⁵ e os resultados obtidos confirmam integralmente o modelo aqui proposto para o multiplete p . Essa confirmação inclui as energias de transição e as suas intensidades. Em particular, as energias das transições em 1040 nm, 725 nm, 620 nm e 550 nm foram confirmadas. Pode-se, também, com as funções de onda apresentadas neste trabalho, obter um ajuste global das intensidades relativas das transições dentro do multiplete p . Para a transição do estado fundamental ao primeiro estado de paridade par ($\phi \rightarrow \Sigma$), os resultados teóricos não foram bons. A explicação para isso é que no estado Σ a função de onda é mais simétrica e espalhada, podendo então haver uma transferência de carga para a vacância, destruindo assim o modelo do centro de $Tl^0(1)$. De fato, estudos experimentais do comportamento das energias de transição, dentro do multiplete p , em vários haletos alcalinos⁵⁶, mostram que é possível interpretar os resultados conforme o modelo aqui proposto. Tomando-se as energias de transição aqui deduzidas, e considerando-se que a intensidade do campo cristalino, γ , é proporcional a c^{-3} , onde q é a distância cátion-ânion, foi possível se obter um ajuste muito bom do comportamento dessas energias em função das várias redes estudadas.

Por outro lado, a energia da transição $\phi \rightarrow \Sigma$ segue mais proximamente uma relação do tipo Mollow-Ivey⁵⁷, e portanto tem características de centro F.

De maneira geral, o modêlo simples aqui proposto explica as características mais gerais dos centros que envolvem a associação de um metal cuja camada de valência é do tipo p, substitucional a um cátion numa rede de haleto alcalino, associado a uma vacância aniônica vizinha. Como foi ilustrado no caso dos centros de $\text{In}^0(1)$ (e $\text{Ga}^0(1)$ ⁵³), nem todo o tipo de centro que se enquadra nesse modêlo é laser ativo. De acordo com os estudos da dinâmica de relaxação⁵³, existem condições entre a energia de spin-órbita e a energia do campo cristalino que favorecem a luminescência desse tipo de centro.

VII. DISCUSSÃO GERAL DE LASERS DE CENTRO DE COR

Devido às propriedades ópticas dos centros de cor, desde a época dos primeiros lasers, na década de 60, eles sempre foram candidatos a meios laser ativos. Em particular, a ação laser foi primeiramente demonstrada num bastão, contendo centros $F_A(II)$ em KCl , bombeado por uma lâmpada pulsada⁵⁸. Todavia, a eficiência de extração de potência desse laser foi extremamente pequena. Além disso, a propriedade de possuir uma banda de emissão (e absorção) larga o que possibilita a sintonia desse laser, não foi devidamente explorada. Esses fatos marginalizaram inicialmente centros de cor como meio laser ativo. A demonstração de que centros de cor podem sustentar ação laser contínua, sintonizável e eficiente foi feita somente aproximadamente uma década após a primeira tentativa⁵⁹. Nessa demonstração utilizou-se, à semelhança dos lasers de corante, um meio compacto, com alta densidade de centros, numa cavidade que confina fortemente o modo do laser no meio ativo. Esse por sua vez, pode ser eficientemente bombeado por outro laser e nessa configuração pode-se obter uma superposição grande da região bombeadora com o modo do laser. Esse trabalho estimulou e guiou a procura de novos centros laser ativos, o que induziu a um estudo mais aprofundado e quantitativo das características físicas desses centros (para uma revisão, veja por exemplo as referências 4 e 60). Atualmente, lasers de centro de cor já cobrem quase que continuamente a região espectral compreendida entre $-0,8 \mu m$ até $-4,0 \mu m$, e portanto se constituem em lasers complementares aos lasers de corante, que cobrem essencialmente a região do visível e se tornam instáveis quimicamente na região do infravermelho. Devido ao ciclo óptico de bombeamento e às seções de choque de emissão envolvidas, esses lasers são eficientemente bombeados por outros lasers. Portanto, além de se determinar as características ópticas, é necessário dispor de um laser que possa bombear convenientemente os centros laser ativos, inconveniente esse também compartilhado pelos lasers de corante. A Tabela X mostra os vários tipos de centros de cor nos quais já foi demonstrada a ação laser. Além disso, indica-se o laser bombeador, o intervalo de sintonia dos lasers e a potência máxima obtida.

Serão discutidas neste capítulo as propriedades ópticas dos centros de $Tl^+(I)$ como meio ativo e as propriedades do ressonador óptico utilizado. Posteriormente discutiremos a operação no modo contínuo (c.w.) desses lasers (Capítulo VIII). Será mostrado que é possível, de uma maneira simples, se obter a ação laser em um único modo longitudinal, com largura de linha estreita, utilizando-se de grade de difração e um telescópio de reflexão interno ao laser. (Capítulo IX). Esse modo de operação permite a sintonia do laser com o uso de um único controle. Será discutida ainda a operação no regime de geração de pulsos curtos ($\sim ps$) pela técnica de acoplamento de modos ("mode-locking" por bombeamento síncrono (Capítulo X)), sendo que pela primeira vez se obteve pulsos curtos nesse modo de geração com um meio cujo tempo de decaimento é bastante longo.

TABELA X. CARACTERÍSTICAS DOS LASERS DE CENTRO DE CÔR

CRISTAL	CaO	LiF	NaF	KF	NaCl	KCl:Na	KCl:Li	KCl:Na	KCl:Li	RbCl:Li	KI:Li
CENTRO	F^+	F_2^+	$(F_2^+)^*$	F_2^+	F_2^+	$(F_2^+)_A$	$(F_2^+)_A$	$F_B(II)$	$F_A(II)$	$F_A(II)$	$(F_2^+)_A$
LASER BOMBEADOR λ (μm) potência (W)	0,351 0,11	0,647 4	0,87 1	1,064 5	1,064 5	1,34 0,1	1,34 0,15	0,647 15	0,647 2,6	0,647 2,2	1,73 6 mJ (pulsado)
INTERVALO DE SINTONIA (μm)	0,36 0,40	0,82 1,05	0,99 1,22	1,22 1,50	1,4 1,75	1,62 1,91	2,0 2,5	2,25 2,65	2,5 2,9	2,6 3,3	2,38 3,99
POTÊNCIA MÁXIMA (CW)	20 mW	1,8 W	400 mW	2,7 W	1 W	12 mW	10 mW	35 mW	240 mW	55 mW	0,3 mJ (pulsado)
REFERÊNCIA	61	7	62	7	63	64	65	66	66	66	67

- Muitos desses lasers já estão disponíveis comercialmente dado o bom desempenho já obtido.

VII.1. PROPRIEDADES DOS CENTROS DE $Tl^{0}(1)$ COMO MEIO LASER ATIVO

Como foi demonstrado com o estudo das propriedades ópticas dos centros de $Tl^{0}(1)$, esses centros possuem um ciclo de bombeamento óptico de 4 níveis, alargado homogeneamente, apresentando uma banda de absorção centrada em 1040 nm, que pode ser eficientemente bombeada pela linha de 1064 nm do laser de Nd:YAG. A banda de emissão é centrada em 1,52 μ m, suficientemente separada da absorção para que efeitos de autoabsorção sejam desprezíveis. Tipicamente, a concentração de centros obtida nesses cristais está na faixa de $\sim 10^{17}$ a 10^{18} centros/cm³. Considerando-se que a desexcitação da configuração relaxada fundamental para a configuração relaxada normal é extremamente rápida à temperatura de nitrogênio líquido, e como a eficiência quântica de bombeamento é unitária, a cada fóton absorvido temos um centro com a população invertida. Além disso, como as degenerescências dos estados fundamental e primeiro estado excitado são iguais, podemos escrever a variação da população do estado excitado com o tempo da seguinte forma:

$$\dot{N}_2 = U_p N_1 - \frac{N_2}{\tau} - W_L N_2 \quad (117)$$

onde pela definição da expressão (71):

$$U_p = \sigma_a I_p \quad \text{é a taxa de bombeamento do estado fundamental;}$$

$W_L = \sigma_e I_L$ é a probabilidade de emissão estimulada pelo campo eletromagnético de intensidade I_L . τ , como já definido anteriormente, é o tempo de decaimento total desses centros. No caso dos centros de $Tl^{0}(1)$, esse tempo é o tempo de decaimento radiativo que é de 1,6 μ s. A secção de choque de decaimento estimulado é $1,3 \times 10^{-17}$ cm².

Vamos nos limitar a analisar, por enquanto, as equações de taxa para bombeamento contínuo. No regime estacionário ($\dot{N}_2 = 0$) e na ausência de ação laser:

$$N_2 = \sigma_a I_p N_1 \tau \quad (118)$$

Portanto, a população invertida para a ação laser é, nesse caso, proporcional à intensidade absorvida pela amostra. Como o coeficiente de absorção óptica é dado por:

$$\beta = \sigma_a N_1 \quad (119)$$

onde σ_a é a secção de choque de absorção ($\sim 5 \times 10^{-17}$ cm²), a expressão da população invertida pode ser escrita como:

$$N_2 = \beta \tau I_p \quad (120)$$

A grandeza mais relevante para a obtenção da ação laser é o ganho, por comprimento unitário, que é definido, de acordo com a lei de Beer, para populações invertidas, como:

$$g = \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \sigma_e N_2 \quad (121)$$

Dessa maneira, para um meio de comprimento L , o ganho total é dado por gL .

Podemos expressar esse ganho em função das intensidades do bombeador:

$$g_L = \sigma_e L \beta \tau I_p \quad (122)$$

Essa expressão permite definir, em função das grandezas físicas conhecidas, essencialmente como podemos obter ganho suficiente para ação laser. No caso dos centros de $Tl^0(1)$, β é tipicamente 20 cm^{-1} , $\sigma_e \approx 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$, $\tau \approx 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ (no pico da emissão), o que nos dá, para o ganho total:

$$gL = 4 \times 10^{-22} I_p L \quad (123)$$

Como veremos posteriormente, para se obter ação laser é suficiente que $gL \sim 0,2$. Portanto devemos ter o produto $I_p L \sim 5 \cdot 10^{20} \text{ f\u00f3tons} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}$. Assim, conhecendo-se as características do bombeador, é possível determinar o comprimento do meio de ganho e como bombear eficientemente o meio laser ativo. Como o bombeador é um laser de Nd:YAG, operando em $1,064 \mu\text{m}$ que é bem absorvido pelos centros de $Tl^0(1)$, podemos dispor facilmente de pot\u00eancias de $\sim 0,1 \text{ W}$ ($\sim 5 \times 10^{17} \text{ f\u00f3tons/s}$), para atingir o limiar. Dessa forma, a raz\u00e3o $\frac{L}{A}$ deve ser $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Na pr\u00e1tica, o feixe bombeador pode ser facilmente focalizado para di\u00e2metros de algumas dezenas de micra, o que indica que espessuras do meio ativo de mil\u00edmetros j\u00e1 s\u00e3o suficientes para se obter a\u00e7\u00e3o laser. De fato, essa estimativa nos d\u00e1 um limite inferior para o ganho e determina as condi\u00e7\u00f5es para a constru\u00e7\u00e3o do ressonador \u00f3ptico. Na pr\u00e1tica, \u00e9 mais conveniente manusear amostras com espessuras de alguns mil\u00edmetros ($\sim 2 \text{ mm}$). Podemos tamb\u00e9m obter facilmente feixes com di\u00e2metros de $\sim 40 \mu\text{m}$. Assim, a cavidade determinada pelas condi\u00e7\u00f5es de m\u00e1ximo aproveitamento dos par\u00e2metros dos centros de $Tl^0(1)$ \u00e9 uma cavidade do tipo confocal, que apresenta a menor cintura do feixe. Al\u00e9m disso, o bombeamento deve ser colinear para a maior superposi\u00e7\u00e3o entre a regi\u00e3o bombeada e o modo do ressonador. Para outros centros de cor, cujas se\u00e7\u00f5es de choque s\u00e3o maiores que a dos centros de $Tl^0(1)$, a efici\u00eancia desse arranjo \u00e9 ainda maior. Portanto, a partir de uma an\u00e1lise simples pode-se determinar qual o tipo de bombeamento e como se deve confinar o campo eletromagn\u00e9tico para a obten\u00e7\u00e3o eficiente de a\u00e7\u00e3o laser.

VII.1.1. CONDIÇÃO DE LIMIAR DE AÇÃO LASER

O tratamento que será dado aqui visa exclusivamente o estudo dos centros de $Tl^0(1)$. Para um tratamento geral, existe uma vasta literatura básica, da qual recomendamos as referências 68 e 69.

Consideremos um ressonador simples, cujas propriedades, para a análise que está sendo aqui desenvolvida, são basicamente a de produzir uma realimentação no meio laser ativo nele contido e permitir um acoplamento do campo eletromagnético para fora do ressonador, com o fim de extração de potência. Esse ressonador é constituído de dois espelhos com refletividades R_1 e R_2 , como pode ser visto na Figura 23. Existem várias maneiras de se obter a condição de limiar, sendo que a que daremos a seguir é bastante simplificada, mas que serve perfeitamente para determiná-la. Tomemos como ganho líquido do meio óptico a quantidade $(g - \alpha)L$, onde α representa perdas devido a espalhamento, auto absorção, reflexão das superfícies, etc... Assim, cada vez que o feixe penetra no meio, ele sofre um ganho dado por:

$$I_1(L) = I_1(0) e^{(g - \alpha)L} \quad (124a)$$

$$I_2(L) = I_2(0) e^{(g - \alpha)L} \quad (124b)$$

Essas intensidades se relacionam, pois $I_2(L) = R_1 I_1(L)$ e $I_1(0) = R_2 I_2(0)$. Portanto, num regime estacionário, a condição de oscilação é dada por:

$$R_1 R_2 e^{2(g - \alpha)L} = 1 \quad (125)$$

Definindo-se o ganho líquido total como:

$$\gamma = R_1 R_2 e^{2(g - \alpha)L} \quad (126)$$

pode-se interpretar a condição de oscilação como aquela na qual o ganho do meio laser ativo compensa exatamente as perdas do ressonador (inclusive as perdas úteis, como o acoplamento de saída, $1 - R_1$). Se $\gamma < 1$, as perdas superam o ganho e não há oscilação. Se $\gamma > 1$, o ganho sobrepuja as perdas aumentando a intensidade do campo eletromagnético dentro do meio, que por sua vez induz decaimento estimulado que depopula o nível excitado, reduzindo o ganho. Dessa maneira, o sistema retorna à condição de oscilação. Essa condição é chamada de saturação do ganho, pois o ganho é fixado num valor chamado de ganho de limiar, g_L . Obviamente, a população invertida, pela expressão (121) também é fixada na população de limiar N_L . Analisando as equações de taxa, devemos, a partir do limiar, incluir o termo devido ao decaimento estimulado. No estado estacionário, a partir da expressão (117) obtêm-se:

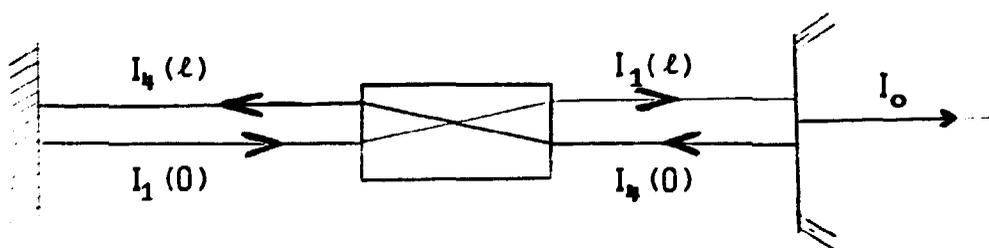


FIGURA 23. Esquema das intensidades do campo eletromagnético presentes no ressonador. Os feixes I_1 e I_4 se propagam sofrendo perdas no ressonador e ganho no meio ativo. No estado estacionário existe uma compensação perfeita dos ganhos e perdas e as intensidades são constantes. $I_o = I_1(L) - I_4(0)$ é a intensidade transmitida.

$$N_L = \frac{U_p N_0}{U_p + 1/\tau + W_L} \quad (127)$$

pois a população N_2 é a população de limiar. Então:

$$g_L = \sigma_e N_L \frac{\sigma_e U_p N_0}{U_p + 1/\tau + W_L} \quad (128)$$

e portanto podemos determinar o comportamento da intensidade I_L , dentro do ressonador, em função da intensidade de bombeamento. Para isso, considera-se que a ação laser é momentaneamente bloqueada ($I_L = 0 = W_L$). Então, definindo-se g_0 como o ganho não saturado temos:

$$g_0 = \frac{\sigma_e U_p N_0}{U_p + 1/\tau} \quad (129)$$

e portanto:

$$g_L = \frac{g_0}{1 + \frac{W_L}{U_p + 1/\tau}} \quad (130)$$

Portanto:

$$I_L = \frac{1}{\sigma_e} \left[U_p + 1/\tau \right] \left[\frac{g_0}{g_L} - 1 \right] \quad (131)$$

Evidentemente essa expressão é uma função complicada da intensidade de bombeador pois g_0 é o ganho não saturado, definido pela expressão (129).

Utilizando a expressão (99), podemos reescrevê-la de forma a evidenciar os parâmetros físicos. Dessa forma:

$$I_L = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \left[I_p + I_s \right] \left[\frac{\sigma_e N_0 I_p}{(I_p + I_s) g_L} - 1 \right] \quad (132)$$

Dessa forma, a intensidade do campo do laser no ressonador só é diferente de zero para:

$$I_p \geq \frac{I_s g_L}{g_M - g_L} \quad (133)$$

onde $g_M = \sigma_e N_0 L$, que é a população máxima para inversão. Para os centros de $Tl^0(1)$, $i_s = 1,2 \times 10^{22} \frac{\text{fótons}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ assumindo um ganho de limiar de $\sim 0,2$ e para concentrações $\sim 4 \times 10^{16}$ centros/cm², $g_M = 0,25$:

$$I_p \geq 6 \times 10^{21} \text{ fóton} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (134)$$

o que corresponde a uma potência de bombeamento (numa área de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$) de 9 mW, que é bastante pequena. Na prática, as considerações acima assumem duas

aproximações:

- i) O modo do laser é exatamente o mesmo que o modo do bombeador;
- ii) Dentro do ressonador, as ondas são estacionárias, e portanto a intensidade do laser no meio ativo tem uma variação espacial e a depopulação depende fortemente do número de modos oscilantes. Essa dependência será estudada posteriormente.

Essas considerações fazem com que a expressão (133) seja um limite inferior para a potência bombeadora.

VII.1.2. Extração de Potência

A intensidade I_L determinada pela equação (131) é a normalidade, a média das intensidades em cada ponto do ressonador⁶⁸. Então:

$$I_L(R_1) = \sqrt{I_1(L) I_4(L)} \quad (135)$$

e como $I_4(L) = R_1 I_1(L)$, temos que:

$$I_L = \sqrt{R_1} I_4(L)$$

A potência acoplada à saída é dada por $P_S = A [I_4(L) - I_1(L)]$, que ainda pode ser escrita como:

$$P_S = A I_L \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \quad (136)$$

onde A é a área do modo no meio ativo.

Portanto a potência de saída do laser é:

$$P_S = A \frac{\sigma_a}{\sigma_e} (h \nu_e) \left[I_p + I_s \right] \left[\frac{g_M}{9L} \frac{I_p}{I_p + I_s} - 1 \right] \times \frac{1 - R_1}{\sqrt{R_1}} \quad (137)$$

que depende essencialmente do regime de bombeamento.

Como $I_s \sim 9 \text{ KW/cm}^2$ para os centros de $\text{Tl}^0(1)$ e a área bombeada $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2$, a potência de bombeamento de saturação é $\sim 90 \text{ mW}$, que é bastante modesta.

Para um bombeamento bem acima do limiar, $I_p \gg I_s$, a expressão se

simplifica para:

$$P_S(I_p \gg I_S) = A \frac{\sigma_a}{\sigma_e} (h\nu_e) I_p \left[\frac{2g_M L}{2g_L L} - 1 \right] \left[\frac{1 - R_1}{\sqrt{R_1}} \right] \quad (138)$$

Portanto, para regimes acima do limiar, a potência de saída é aproximadamente linear com o bombeamento.

A dependência da potência de saída, em função da refletividade do espelho de saída R_1 , é uma função complexa pois o ganho de limiar depende dessa refletividade (expressão 125).

Definindo-se:

$$2\alpha L - \ln R_2 = \xi \quad (139)$$

onde ξ representa as perdas totais do ressonador, temos então que a potência de saída, usando a expressão (125), é dada por:

$$P_S(I_p \gg I_S) = A \frac{\sigma_a}{\sigma_e} h\nu_e I_p \left[\frac{2g_M L}{\xi - \ln R_1} - 1 \right] \frac{1 - R_1}{\sqrt{R_1}} \quad (140)$$

Considerando-se que a refletividade do espelho é próxima de 1, pode-se trivialmente obter a transmissão de acoplamento ótimo para a maior eficiência de extração de potência. Impondo $\frac{\partial P_S}{\partial T} = 0$, obtemos:

$$T_0 = \sqrt{2g_M L \xi - \xi} \quad (141)$$

Para $2g_M L \sim 2$, a transmissão ótima é $T \sim \sqrt{2\xi - \xi}$ e considerando-se perdas de - 10%, a transmissão ótima é ~ 35%.

VII.2. PROPRIEDADES DO RESSONADOR ÓPTICO

Uma vez determinadas as condições para a ação laser, o tipo de confinamento do campo eletromagnético será determinado essencialmente pelo tipo de ressonador utilizado. Iremos descrever aqui somente os pontos mais relevantes de ressonadores, com ênfase nas propriedades físicas dos seus parâmetros. Um estudo completo desses ressonadores é encontrado na referência 69. Para uma revisão geral deste assunto veja as referências 68, 70 e 71.

As condições físicas mais relevantes para a determinação do tipo de ressonador a ser adotado são:

A) Estabilidade do Modo

- Num ressonador óptico, os campos eletromagnéticos que sobrevivem são os que reproduzem sua amplitude e fase após repetidas reflexões nos espelhos. Há duas maneiras de se obter as condições de estabilidade de um ressonador. Uma delas é puramente geométrica e considera raios de luz se propagando numa sequência periódica de lentes. O raio é estável desde que eles sejam periodicamente refocalizados. Uma segunda aproximação considera a propagação de feixes considerando sua natureza ondulatória. Ambos os métodos nos levam à mesma condição de estabilidade:

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_1} \right) \left(1 - \frac{L}{R_2} \right) < 1 \quad (142)$$

onde L é a distância de separação entre os espelhos M_1 e M_2 , com raios de curvatura R_1 e R_2 , respectivamente. Cavidades ressonantes, que não obedecem à relação (142), são ditas instáveis.

B) Distribuição de Energia

- Para determinar a forma da distribuição do campo eletromagnético dentro do meio, utiliza-se a teoria de difração de Kirchhoff⁷², como no trabalho original de Fox e Li⁷³, ou alternativamente resolve-se equação de onda escalar⁶⁹. Para espelhos M_1 e M_2 com simetria esférica, a solução, para o modo de ordem mais baixa, dá um perfil gaussiano de distribuição radial de energia, e a frente de onda de mesma fase tem um raio de curvatura como uma onda esférica. Tomando-se $\omega(z)$ como o raio em que a intensidade do campo eletromagnético cai a $1/e^2$ do valor de pico, temos que os parâmetros que definem esse feixe do tipo gaussiano são:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left[\frac{z}{b} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (143a)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left[\frac{b}{z} \right]^2 \right] \quad (143b)$$

onde λ é o comprimento de onda, ω_0 é a cintura do feixe e b (parâmetro confocal) é a distância na qual $\omega(b) = \sqrt{2} \omega_0$. A definição de b é:

$$b = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (144)$$

A figura 24 mostra o contorno de um feixe gaussiano ao longo da direção de propagação. O valor mínimo de ω acontece em $z = 0$ ($\omega(0) = \omega_0$).

A figura 25 mostra o comportamento da frente de onda ao longo da direção de propagação. Nota-se que $R(z)$ tem um mínimo em $z = b$ e, para distâncias de propagação maiores, se aproxima do limite assintótico $R(z) = z$, que é uma frente de onda esférica.

A região $z \gg b$ é conhecida como a região de campos distantes, na qual o modo se comporta como uma fonte pontual de óptica geométrica. O ângulo de divergência do feixe, na região de campo distante, ϕ , é dado por:

$$\phi = \frac{\omega}{R(z)} \approx \frac{\omega_0 z}{z b} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad (145)$$

C) Dependência do Modo com os Espelhos

- Uma maneira simples de se montar um ressonador é estabelecer qual a cintura do feixe desejada e as distâncias t_1 e t_2 da cintura, colocar espelhos com raio de curvatura $R_1(t_1)$ e $R_2(t_2)$. Existem então uma infinidade de ressonadores equivalentes que produzem o mesmo perfil de fase e amplitude do campo. Para um ressonador genérico, como o mostrado na Figura 26, a cintura do feixe é dada por⁶⁹:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \sqrt{\frac{L (R_1 - L) (R_2 - L) (R_1 + R_2 - L)}{(R_1 + R_2 - 2L)^2}} \quad (146)$$

e as distâncias da cintura relativamente aos espelhos t_1 e t_2 são dadas por:

$$t_1 = \frac{L (R_2 - L)}{R_1 + R_2 - 2L} \quad (147a)$$

$$t_2 = \frac{L (R_1 - L)}{R_1 + R_2 - 2L} \quad (147b)$$

Dentre as geometrias mais utilizadas, a de menor cintura é a do tipo esférico, onde a distância entre os espelhos é da ordem da soma dos raios de curvatura. Analisando-se em termos de óptica geométrica, um ponto central terá refletido sobre si mesmo a luz emitida, confinando assim a distribuição da luz nesse ponto. De fato se tomarmos $R_1 + R_2 = L$, verificamos que ω_0 é nulo. Na realidade, essa condição foge do intervalo de estabilidade; portanto ω_0 não

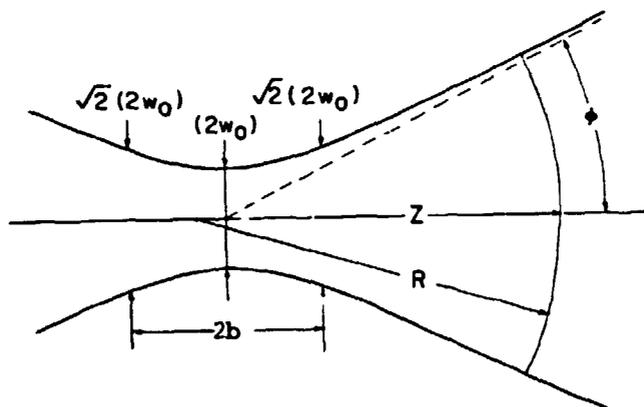


FIGURA 24. Perfil de propagação de intensidades de um feixe Gaussiano. As hipérbolas representam a intensidade do feixe no ponto onde ela vale $1/e^2$ da intensidade de pico. w_0 é a cintura do feixe e corresponde à máxima intensidade. R é o raio de curvatura da frente de onda. ϕ é o ângulo de abertura de campos distantes;

$$\phi = \frac{\lambda}{\pi w_0} ; b \text{ determina a distância onde } W(b) = \sqrt{2} w_0.$$

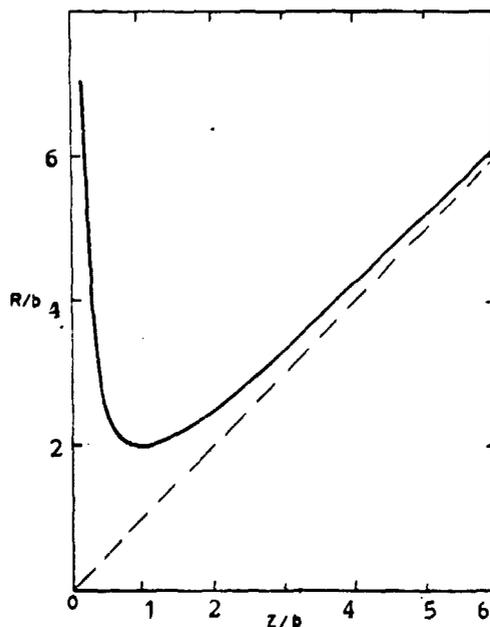


FIGURA 25. Comportamento do raio de curvatura da frente de onda de um feixe Gaussiano ao longo da distância de propagação. A reta tracejada é o raio de propagação de uma frente de onda esférica.

chega a ser nulo e é sempre limitado por difração.

D) Frequências de Vibração

- Como o esquema de bombeamento óptico é colinear, a região de ganho se comporta como uma abertura que então limita o modo do laser. Como modos transversais apresentam uma distribuição de intensidades mais espalhada que os modos longitudinais puros, a cavidade apropriada para a ação laser dos centros de $Tl^0(1)$ só apresenta o modo TEM_{00} .
- Para os modos puramente transversais, a cavidade se comporta como uma cavidade de tipo Fabry-Perot, onde o espaçamento entre as frequências de oscilação, $\Delta \nu$, é dado por:

$$\Delta \nu = \frac{c}{2L} \quad (148)$$

Na prática, $\Delta \nu$ é muito menor que a largura da banda de emissão e ele se torna relevante quando se opera com vários modos simultaneamente (acoplamento de modos) ou quando se procura sintonizar o laser com largura de linha fina.

VII .2.1. Leis de Transformação de Feixes Gaussianos

Existem basicamente duas situações em que se quer determinar o efeito de uma lente num feixe gaussiano: dentro de um ressonador óptico, onde a lente além de alterar a forma do modo afeta o intervalo de estabilidade; e o efeito de uma lente num feixe gaussiano no espaço livre. Ambas as situações são descritas na referência 74.

A imagem de uma distribuição de campo a uma distância d_1 , por uma lente de foco f , está localizada em d_2 , onde:

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} = \frac{1}{f} \quad (149)$$

Além disso, a lente atuando num ponto, cujo centro de curvatura é C_1 , produz uma imagem cujo centro de curvatura é C_2 . Os centros de curvatura das ondas esféricas são conjugados do outro, e obedecem a relação de focos conjugados:

$$\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{1}{f} \quad (150)$$

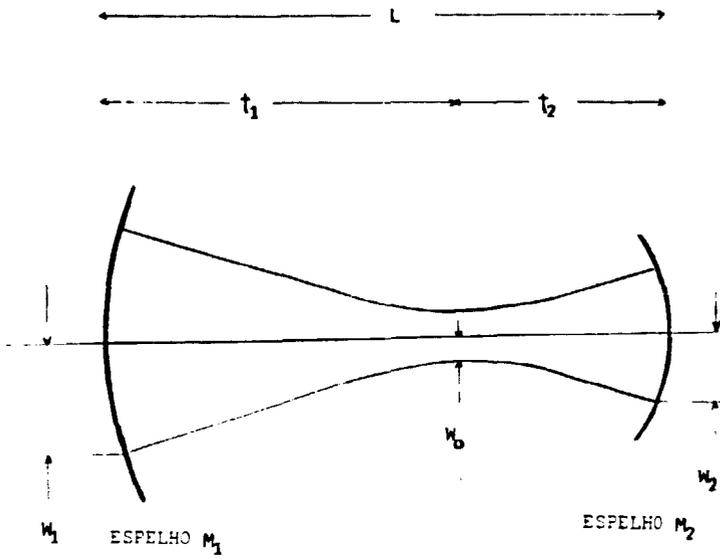


FIGURA 26. Esquema de um ressonador com espelhos M_1 e M_2 com raios de curvatura R_1 e R_2 , respectivamente. A cintura do feixe w_0 está localizada as distâncias t_1 e t_2 dos espelhos M_1 e M_2 , respectivamente. O comprimento do ressonador é L ($L = t_1 + t_2$).

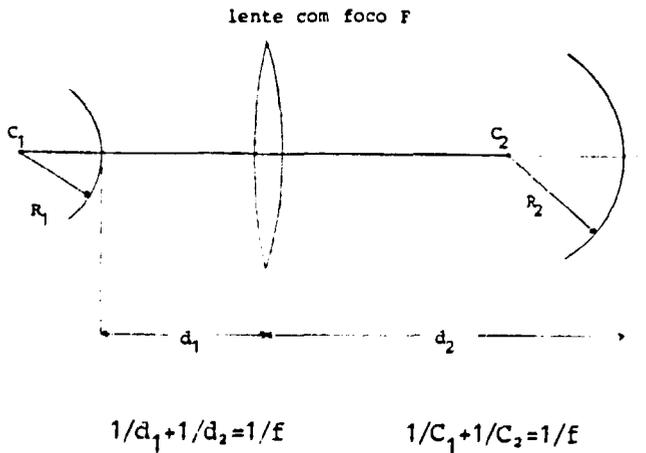


FIGURA 27. Transformação de uma frente de onda de raio de curvatura R_1 à distância d_1 de uma lente com distância focal f . A imagem é uma frente de onda de curvatura R_2 à distância d_2 da lente.

Mas $C_1 = R_1 + d_1$ e $C_2 = R_2 - d_2$ (veja figura 27) e portanto:

$$\frac{1}{R_1 + d_1} + \frac{1}{R_2 - d_2} = \frac{1}{f} \quad (151)$$

As expressões 149 e 151 foram a base para o cálculo tanto de espelhos equivalentes como de transformação de feixes gaussianos.

Na Figura 27, se tomarmos um espelho de raio R_2 à distância d_2 da lente, pode-se então determinar o raio de curvatura do espelho equivalente à distância d_1 , com raio de curvatura R_1 . Desse novo espelho, pode-se então aplicar as condições de estabilidade e calcular a cintura do feixe, conforme descrito na seção anterior.

Para se calcular o efeito de uma lente, no espaço livre, atuando no feixe gaussiano, deve-se considerar a região de campos distantes e que imediatamente às vizinhanças da lente a densidade de energia é a mesma para os dois feixes ($\theta_1 R_1 = \theta_2 R_2$). Essa condição, mais as anteriores, dão as leis de transformação do feixe gaussiano no espaço livre:

$$\frac{1}{\omega_2^2} = \frac{1}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{d_1}{f} \right)^2 + \frac{1}{f^2} \left(\frac{\pi \omega_1}{\lambda} \right)^2 \quad (152a)$$

$$d_2 - f = (d_1 - f) \frac{f^2}{(d_1 - f)^2 + \left[\frac{\pi \omega_1^2}{\lambda} \right]^2} \quad (152b)$$

Deve-se notar que não consideramos efeitos de difração pois as lentes e espelhos são tomados com dimensões muito maiores que as dimensões dos feixes.

Uma aproximação importante é quando $d_1 \gg f$. Nesse caso

$$\omega_2 = f \theta = f \frac{\lambda}{\pi \omega_1} \text{ e } d_2 \approx f.$$

VII .2.2. A Cavidade com Compensação Astigmática

Como já foi discutido nas considerações sobre o meio laser ativo, a cavidade ideal é a do tipo concêntrica. No entanto, essa cavidade apresenta o grande inconveniente das frentes de onda dos seus modos serem esféricas em todo o seu volume. Isso dificulta sobremaneira a inserção de elementos de sintonia que distorceriam essas frentes de onda, ocasionando perdas dentro do ressonador. A cavidade ideal seria então uma que confinasse o modo numa região pequena e numa outra região apresentasse um parâmetro confocal grande, onde as ondas são praticamente planas.

Uma dificuldade adicional é que os cristais de haletos alcalinos são relativamente higroscópicos, de pequeno tamanho e portanto não é conveniente depositar camadas antirefletoras em suas superfícies. Dessa maneira, é necessário utilizar o cristal operando no ângulo de Brewster, onde a reflexão para o modo transversal magnético é nula, e assim as perdas por reflexão introduzidas no ressonador pelo cristal são nulas. Assim, o feixe desse tipo de laser é naturalmente polarizado. O fato de se colocar o meio ativo no ângulo de Brewster introduz um astigmatismo no feixe, e este, que inicialmente tem uma seção circular, passa, no cristal, a ter uma seção elíptica⁷⁵. Uma cavidade que permite a compensação exata desse astigmatismo e que ainda possui uma cintura do feixe pequena e uma região de frentes de onda aproximadamente planas é a cavidade de 3 espelhos em "V"⁷⁶. Como pode ser visto na Figura 28, a cavidade apresenta dois ramos. No ramo mais curto, o modo é confinado e possui uma cintura estreita (ω_{01}) que está localizada na região do cristal. No ramo mais comprido, o feixe é essencialmente plano, com uma cintura (e parâmetro confocal) maior, ω_{02} . O espelho de saída sendo plano tem uma das cinturas sobre ele. O ângulo β é o ângulo de Brewster para o modo cujo campo elétrico está no plano do papel, mostrado na Figura 28. A compensação astigmática é feita pelo espelho M_2 (raio R_2), que se comporta como uma lente de foco $f = R_2/2$. Por estar inclinada de um ângulo 2θ entre os ramos do ressonador, a lente introduz um astigmatismo pois seu foco, no plano do papel ($f \cos \theta$), é diferente do foco no plano perpendicular ($f/\cos \theta$). Portanto, essa cavidade pode ser analisada como sendo 2 cavidades (em planos perpendiculares) e a finalidade da compensação astigmática é produzir a máxima superposição nos intervalos de estabilidade delas. Em particular, as relações:

$$2Nt = 2f \operatorname{sen} 6 \operatorname{tg} \theta \quad (153)$$

onde t é a espessura do cristal e:

$$N = (n^2 - 1) \sqrt{n^2 + 1} / n^4 \quad (154)$$

onde n é o índice de refração do cristal, determinam a condição de compensação entre as duas cavidades.

Pode-se, utilizando as fórmulas (149) e (151) obter a posição do espelho equivalente R_2 e a sua curvatura. De fato, tomando d_2 como a distância entre M_2 e o espelho de saída, o raio de curvatura do espelho equivalente é da por:

$$R_2^0 = \frac{f^2}{d_2 - f} \quad (155)$$

A distância desse espelho equivalente é dada pela expressão:

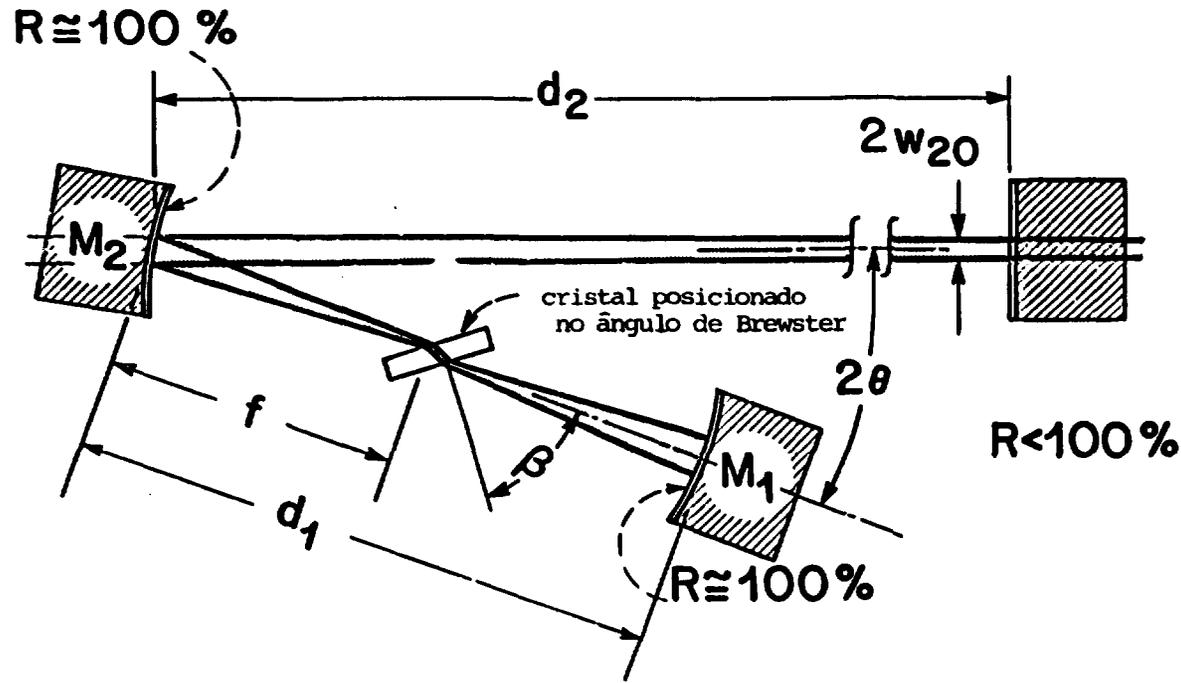


FIGURA 28. Esquema da cavidade de três espelhos. O cristal tem uma espessura t , e é colocado no ângulo de Brewster (β) no raio menor da cavidade. O espelho M_2 está inclinado de um ângulo θ em relação a cada ramo. O espelho M_1 é dicróico, permitindo a transmissão do laser bombeador.

$$d' = \frac{d_2 f}{d_2 - f} \quad (156)$$

Tomando-se como d_1 (vide figura 28) a distância entre os espelhos M_1 e M_2 , a distância de separação entre o espelho M_1 e o espelho equivalente (lente) \bar{d} é:

$$d = d_1 - \frac{d_2 f}{d_2 - f} \quad (157)$$

Tomando-se a distância de separação como aproximadamente a distância soma do raio de curvatura R_1 de M_1 e a distância focal de M_2 , f , temos que:

$$d_1 = f + R_1 + \delta \quad (158)$$

onde δ é uma quantidade ajustável, pequena ($\delta \ll R_1$).

A condição de estabilidade, dada pela expressão 142, dá como limites de estabilidade $d = R_1 + R_2'$ e $d = R_1$. Dessa forma, podemos estabelecer o intervalo de variação de δ em que a cavidade ainda é estável. Nesse caso temos:

$$0 \leq (2S - \delta) \leq \frac{f^2}{d_2 - f} \quad (159)$$

onde $2S$ é o parâmetro de estabilidade.

Em princípio, pode-se calcular, usando as expressões 146 e 147, o raio do feixe na cintura e a sua localização. Para a análise aqui sendo desenvolvida, basta saber que a cintura do feixe está aproximadamente no foco de M_2 e que o parâmetro confocal (diretamente ligado a ω_0), no meio do intervalo de estabilidade vale:

$$b \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{f^2}{d_2 - f} \quad (160a)$$

e

$$\omega_{01} = f \left(\frac{\lambda}{2\pi(d_2 - f)} \right)^{1/2} \quad (160b)$$

A área do feixe no cristal, nessas condições, é dada por:

$$A \approx n \pi \omega_{01}^2 = n \lambda \frac{f^2}{d_2 - f} \quad (161)$$

Desse modo, todas as grandezas do ressonador podem ser obtidas a partir de ω_0 . O diâmetro do feixe no espelho M_2 é dado por:

$$\omega_{M_2} = \frac{2}{f} (d_2 - f) \omega_{01} \quad (162a)$$

E no espelho de saída:

$$\omega_{02} = \frac{f \lambda}{\pi \omega_{01}} \quad (162b)$$

Existe uma maneira qualitativa de se determinar o intervalo de estabilidade dado pela expressão 159.

Quando o parâmetro confocal do ramo mais comprido for muito maior que a distância d_2 , então a frente de onda é aproximadamente plana em toda a sua extensão; a cintura do feixe no ramo mais curto está essencialmente no foco de M_2 e portanto: $\delta = 0$. Se por outro lado $b_2 \ll d_2$, então o espelho M_2 está na região de campos distantes de ambos os ramos de cavidade, e as duas cinturas podem ser consideradas como objeto e imagem utilizando-se de óptica clássica. Nesse caso, pode-se imediatamente calcular que a cintura do feixe no ramo mais curto estará formada a uma distância igual a $f + f^2/(d_2 - f)$ de M_2 . Como essa cintura deve estar no centro de curvatura de M_1 , logo: $\delta = f^2/(d_2 - f)$.

VIII. ARRANJO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO LASER

A cavidade básica é a cavidade com compensação astigmática descrita no capítulo anterior. Um esquema da sua montagem experimental é mostrado na Figura 29. A câmara que contém o dedo frio e o cristal, que operam à temperatura de N_2 líquido, é mantida em vácuo para isolação térmica do conjunto. O criostato utilizado foi descrito anteriormente e seu diagrama encontra-se na Figura 10. O vácuo também é necessário para evitar a condensação de umidade nas superfícies do cristal. Como o cristal está localizado no ramo mais curto do ressonador, onde as ondas apresentam uma curvatura pronunciada, evitou-se a utilização de janelas ópticas colocando-se os espelhos M_1 e M_2 dentro da câmara de vácuo. As janelas ópticas, montadas em ângulo de Brewster, nas paredes da câmara, produzem um astigmatismo mínimo, pois se encontram na região em que as ondas são praticamente planas.

O ângulo θ nessa montagem é de 10° por facilidade de construção. Esse ângulo é tal que, para um índice de refração de $n = 1,45$ a espessura ótima é $t = 1,74$ mm. Essa espessura é bem adequada a esse tipo de laser, como foi demonstrado no Capítulo VI.

O espelho R_1 tem um raio de curvatura de 25 mm, escolhido para tornar a montagem compacta. O espelho R_2 é escolhido de maneira a se ter um intervalo de estabilidade razoável ($\Delta \propto f^2$) e ainda se ter uma espessura do cristal de fácil manejo, e que satisfaça a condição de ganho ($t \propto f$); no nosso caso $R_2 = 50$ mm.

A distância d_2 é da ordem de ~ 400 mm, o que pela expressão 159 nos dá um intervalo de estabilidade de $\sim 1,5$ mm; assim, pela expressão 160 b o raio da curvatura do feixe, ω_{01} , vale $\sim 20 \mu\text{m}$. A esse raio corresponde uma área de $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. Nesses cálculos considerou-se o comprimento de onda de emissão dos centros de $Tl^0(1)$ ($\lambda_{\text{pico}} = 1,52 \mu\text{m}$). O feixe de saída tem um raio de $\sim 600 \mu\text{m}$.

Para permitir o bombeamento óptico coaxial, o espelho M_1 é diacrítico, com uma transmissão preferencialmente maior que 85% para a linha do laser bombeador. O feixe bombeador é bastante focalizado pela lente L_3 ($f \sim 25$ mm) que conjuntamente com o espelho M_1 , produz um foco efetivo de ~ 33 mm, medido da superfície de M_1 . Para poder atingir uma cintura do feixe de $20 \mu\text{m}$, o feixe bombeador deve ser magnificado de tal modo que, para um feixe paralelo, o diâmetro do feixe na entrada deve ser de ~ 1 mm. Para atingir a posição de foco desejada e o diâmetro necessário é utilizado um conjunto de lentes L_1 e L_2 , onde L_1 magnifica o feixe ($f \sim 50$ cm) e L_2 torna-o ligeiramente convergente ($f \sim 150$ cm). Assim, tanto o foco como a posição lateral do feixe bombeador podem ser precisamente controlados pelo ajuste de L_2 . É também possível controlar o volume do modo bombeador em relação ao volume do modo do laser no cristal.

Além disso, o feixe bombeador é utilizado para reproduzir o modo do laser de maneira a facilitar o alinhamento do ressonador. Primeiramente as

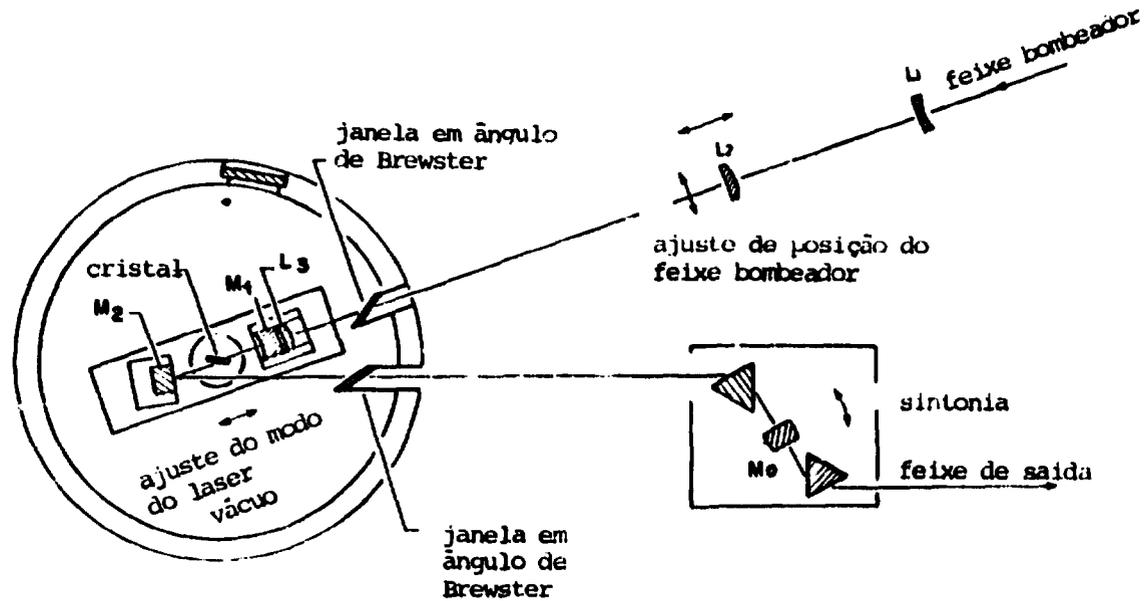


FIGURA 29. Esquema da montagem experimental do ressonador. A câmara do cristal é mantida em vácuo pois o cristal opera a temperatura de 77 K. As janelas da câmara se encontram no ângulo de Brewster para o modo cujo campo elétrico está contido no plano do papel. As lentes L_1 e L_2 expandem o feixe bombeador e permitem ajustes do mesmo. A sintonia é feita pelo prisma dentro do ramo longo do ressonador.

lentes L_1 e L_2 são removidas e o feixe é ajustado de maneira a se propagar paralelamente a um eixo ótico definido de maneira que fixe mecanicamente a direção correspondente ao ângulo 2θ . As lentes L_1 e L_2 são então reposicionadas e ajustadas de maneira que a parte do laser refletida pela superfície curva de M_1 seja refocalizada exatamente sobre o feixe bombeador. Assim garante-se que a frente de onda está coincidente com o raio de curvatura R_1 de M_1 e portanto o feixe bombeador está focalizado no centro de curvatura de M_1 . Esse efeito de retroalimentação pode ser bem acompanhado se o laser bombeador operar próximo do limiar. Nessas condições, uma pequena realimentação já é suficiente para produzir uma variação significativa da potência de saída. A segunda parte do alinhamento consiste em se ajustar a posição de M_2 de tal modo que o feixe se propague ao longo do ramo mais comprido, e que ele tenha um mínimo num anteparo distante. Esse último ajuste coloca d_1 no extremo inferior do intervalo de estabilidade ($\delta = 0$), onde então o conjunto R_1 e R_2 se comporta como um telescópio perfeitamente ajustado. O comportamento do feixe pode ser estudado com o uso das expressões 152; para $\delta = 0$, a nova cintura do feixe é a mínima possível. Uma vez determinado esse limite, pode-se deslocar M_2 para o meio do intervalo de estabilidade, movendo-o de uma distância conhecida. Esse movimento é permitido pelo uso de um translador em miniatura precisamente orientado para movimento ao longo do eixo de bombeamento e portanto não afeta o ajuste angular de M_2 . O translador pode ser operado de fora da câmara durante a operação laser por meio de passadores de vácuo que o acoplam mecanicamente à parede externa da câmara. Os ajustes preliminares são feitos com o sistema utilizando-se um cristal transparente, tendo a mesma espessura óptica do meio laser ativo, e sem a necessidade de vácuo.

O ajuste final envolve o alinhamento do espelho M_0 ; esse ajuste é mais fácil de ser feito com o cristal verdadeiro no lugar e observando-se a dependência do sinal de luminescência com os ajustes do espelho M_0 . Imediatamente antes de se obter ação laser é comum se observar variações de intensidade de até um fator 2 quando se realimenta o meio laser ativo com a luz que incide em M_0 .

Uma vez que a ação laser foi atingida, os espelhos M_1 e M_2 podem ser transladados de maneira solidária ao longo do eixo do feixe bombeador, pois ambos estão montados sobre um outro mini estágio de translação, que pode ser acionado pelo lado externo da câmara, de forma já descrita. Pode-se assim, obter a máxima superposição entre a região das cinturas do feixe no cristal. Esse movimento deve ser acompanhado por um ajuste focal na lente L_2 . Assim, é importante que a lente L_2 esteja montada num translador x-y-z.

Finalmente, deve-se mencionar que o cristal preso ao dedo frio, ainda possui movimentos ao longo da direção perpendicular, pois ele é suportado por um anel elástico de fenolite (isolante térmico) e acoplado a um tubo sanfonado no compartimento de N_2 líquido. Assim pode-se escolher pontos no cristal

que não contenham riscos ou outras imperfeições.

Deve-se mencionar que o material utilizado para a construção da parte criogênica e a câmara devem ter sua superfície polida para não absorver umidade que pode, quando evacuado, condensar-se na superfície do cristal. Esse efeito reduz o tempo de operação dos centros de $Tl^0(1)$ para poucas semanas. Esse tempo de utilização pôde ser estendido a vários meses pela utilização de uma máscara térmica (à temperatura de N_2 líquido) envolvendo o cristal.

A discussão até este ponto se restringiu a considerações sobre o ressonador básico. Como as outras configurações utilizadas são variações dessa configuração, elas serão descritas nos capítulos pertinentes.

IX. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA OPERAÇÃO LASER CONTÍNUA

Por operação contínua simples entende-se que não há maiores cuidados com as características temporais ou com a frequência da saída do laser. Nesse caso, a sintonia é feita por um prisma de quartzo, de maneira que as suas superfícies estejam no ângulo de Brewster para o feixe e portanto as perdas introduzidas por ele são desprezíveis. Esse elemento é o mais simples elemento de sintonia utilizável, mas ele apresenta uma seletividade de banda larga (> 100 GHz). Dessa forma, vários modos longitudinais podem oscilar devido ao efeito de "holeburning" espacial (*esse tópico será descrito com mais detalhes posteriormente*). Assim, com vários modos competindo dentro do laser, o meio ativo é de populado homogeneamente, permitindo uma maior extração de potência. A Figura 29 mostra o posicionamento desses prismas. O prisma colocado fora do ressonador compensa exatamente o desvio sofrido, por refração, pelo feixe do laser, e o conjunto dos prismas e o espelho são montados solidariamente a um mesmo suporte com ajuste no plano x-y. Assim, durante a sintonia, o feixe laser de saída é mantido praticamente sem desvio de sua direção, que é paralela à direção do feixe bombeador.

Devido ao deslocamento Stokes, uma parte da energia absorvida no cristal ($\sim 1/3$) é convertida em energia térmica. Uma vez que se utiliza altas intensidades do laser bombeador no cristal, isso acarretaria num aquecimento local. Dessa forma, para evitarmos um aquecimento excessivo, o laser bombeador foi amostrado (*com um "chopper"*) com uma eficiência de 50%. Os resultados que aqui serão descritos são realmente as potências de pico da saída amostrada.

Os resultados da análise do comportamento do laser CW utilizam-se de várias transmissões do espelho de saída, encontram-se na Figura 30. A potência de saída é medida no pico ($\lambda = 1,52 \mu\text{m}$). Nota-se o comportamento aproximadamente linear para potências acima da potência de limiar. De fato, na região intermediária de bombeamento, onde a intensidade de bombeamento é comparável à intensidade de saturação, a potência de saída é uma função complicada da potência de bombeamento.

Para analisar teoricamente o comportamento do laser necessita-se introduzir uma eficiência na expressão 137, que é essencialmente devida à superposição dos modos do laser e o volume bombeado no cristal. Considera-se que essa eficiência é a mesma para todas as transmissões utilizadas. Além disso, toma-se as perdas do ressonador como sendo as mesmas para todos os espelhos, isto é, espera-se que a absorção em todos eles seja a mesma. Os resultados obtidos experimentalmente são descritos a seguir. Operando-se o espelho de saída com transmissão de 34%, no centro da banda, a eficiência de emissão laser foi de 20%, com uma potência de limiar de ação laser de 185 mW, um número bem maior do que o estimado teoricamente (9 mW). Para as transmissões dos espelhos de 12% e 24%, as eficiências obtidas foram de 9% e 16%, respectivamente. Tomando - se

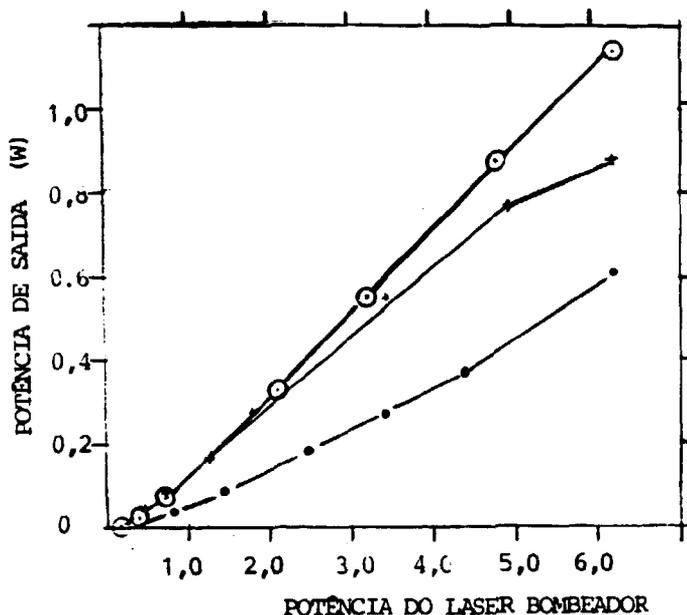


FIGURA 30. Potência extraída do laser em função da potência de bombeamento para várias transmissões do espelho de saída. A eficiência de extração de potência média é 9%, 16% e 20% para transmissões dos espelhos de 12%, 22% e 34%. As curvas são representadas por: — . — . T= 12%; — x — x T= 24%; — e — e T= 34%.

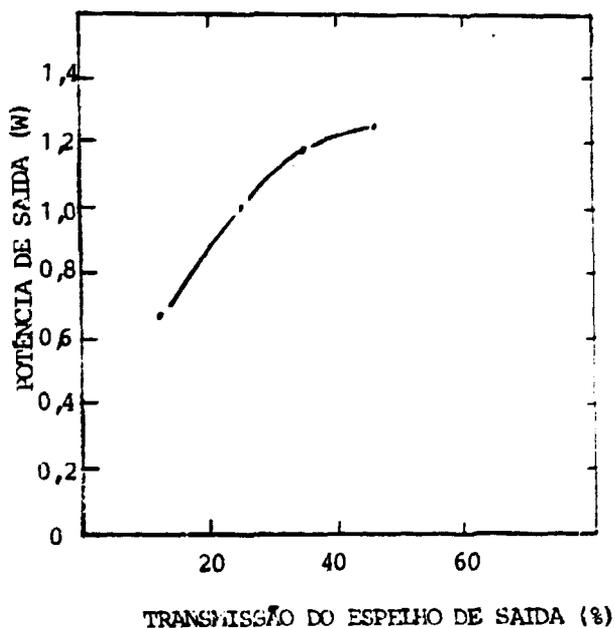


FIGURA 31. Potência extraída do laser para várias transmissões do espelho de saída. A potência do bombeador é de 6,25 W. A curva é somente um guia visual.

$\sigma_e \sim 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\tau = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}$, a intensidade de saturação é $I_s = 40 \text{ mW}$, e como a razão de secções de choque (teóricas, obtidas no Capítulo V, secção 1.3) é $\frac{\sigma_a}{\sigma_e} \sim 4$ e a razão de energia dos fótons é $\frac{h\nu_e}{h\nu_a} \sim \frac{2}{3}$, a expressão para a potência de saída do laser fica:

$$P_S = \eta_1 \cdot \frac{6}{3} \frac{T}{\sqrt{R}} \left[\frac{2 g_m l}{\xi - \xi_n R_1} - 1 \right] \quad (P_p = 40 \text{ mW}) \quad (163)$$

onde P_p é a potência bombeadora.

Utilizando-se da expressão acima para analisar os resultados experimentais determinou-se que o ganho máximo ($2 g_m l$) é de 3,3, o que corresponde a uma concentração de centros de $6,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. As perdas totais obtidas, ξ , são extremamente grandes ($\xi = 1,87$), o que determina uma condição de limiar proporcionalmente grande. A emissão laser se situa na região do segundo sobre tom vibracional das moléculas de água (o coeficiente de absorção óptica⁷⁷ nessa região pode chegar até 17 cm^{-1}), e a espessura do filme de água necessária para produzir essa perda é aproximadamente 0,2 mm por superfície do cristal. Tal filme seria facilmente visível a olho nu, o que não foi observado. A presença de água em cristais de haletos alcalinos na configuração do laser já foi identificada⁷⁸ e mediu-se uma densidade óptica de até 2,5 na região do primeiro sobretom, após 17 horas de operação. Por outro lado, além da água não ser a única fonte de perdas no ressonador, existe uma aproximação implícita na obtenção da expressão (163), que é considerar-se que o feixe bombeador e o modo do laser têm uma sobreposição perfeita no meio de ganho. A consideração desse efeito introduz outras eficiências nas fórmulas da potência de saída que a nossa análise não considera. Além disso, na troca de espelhos e no posterior realinhamento do laser, não se pode garantir que a eficiência global seja a mesma.

A Figura 31 mostra a dependência da potência máxima extraída no pico da banda de emissão com a transmissão do espelho de saída. Nota-se que para a máxima transmissão utilizada o laser ainda estava com acoplamento de saída baixo. Esse resultado confirma novamente as altas perdas obtidas, pois, pela expressão 141, obtemos como a melhor transmissão possível $T \sim 60\%$.

Assim, são necessárias precauções especiais para evitar a presença de água no sistema, pois ela diminui, em muito, a eficiência da extração de potência e a vida do laser.

Mediu-se também a dependência da potência de saída com o comprimento de onda sintonizado pelo prisma. Os resultados, para as transmissões de 12% e 34%, estão mostrados na Figura 32. Nota-se primeiramente que, como a secção de choque é função da frequência, o ganho não saturado g_0 , varia conforme a

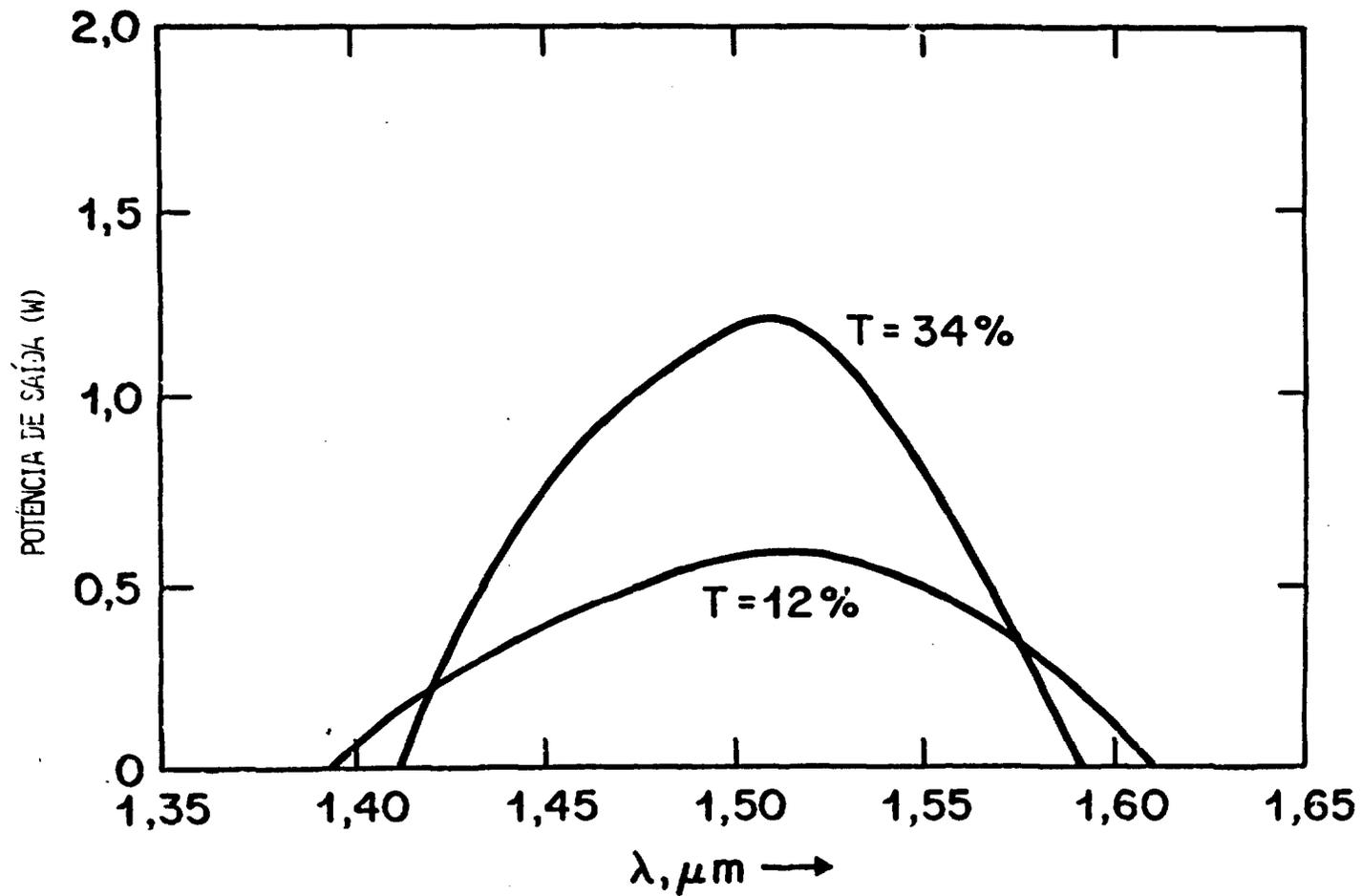


FIGURA 32. Potência de saída em função do comprimento de onda para as transmissões de 12% e 34%. A assimetria da banda não deve ser atribuída ao espelho (veja o texto).

forma de linha $g(\nu)$. Assim, como o limiar é mantido, a razão g_m/g diminui e portanto a potência de saída acompanha a forma da linha. Obviamente, quanto menores as perdas, maior a extensão na qual o laser é sintonizável, o que está de acordo com o maior intervalo de sintonia obtido com o espelho de 12% de transmissão ($1,4 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1,6 \mu\text{m}$).

Nota-se também que a curva de sintonia não é simétrica em torno do ponto de potência máxima. Tal fato não decorre de imperfeições nos espelhos, que tem uma curva de refletividade praticamente plana na região de sintonia. A queda brusca da curva de sintonia no lado de comprimentos de onda grandes deve ser devida a uma absorção interna, provavelmente causada pela presença de centros de Tl_2^+ , cuja banda de absorção⁷⁹ é centrada em $1,76 \mu\text{m}$.

X. OPERAÇÃO EM UMA ÚNICA FREQUÊNCIA COM UM ÚNICO CONTROLE

X.1. INTRODUÇÃO AO PROBLEMA

Descreveremos aqui uma maneira simples de combinar a sintonia de um laser, por um único controle, com a operação em uma única frequência, em lasers com espectro de emissão largo. Por operação em uma única frequência entende-se que procuramos a operação em um modo longitudinal de cada vez. No nosso esquema, a sintonia é feita por um único elemento, uma grade usada no modo Littrow (*retro reflexão*)⁸⁰. A possibilidade de sintonia contínua, dentro de grandes intervalos de frequência, permite o seu uso em aplicações tais como a espectroscopia de espectros complexos. Iremos demonstrar uma aplicação bem sucedida desse esquema em experiências feitas com o laser de centro de côm de $Tl^0(1)$ operando no regime contínuo, embora esse esquema deva funcionar igualmente bem em qualquer laser que utilize um meio ativo compacto e homogêneo alargado.

Para se obter ação laser em uma única frequência numa cavidade de ondas estacionárias deve-se eliminar os efeitos da modulação espacial do ganho no meio ativo ("*SPATIAL HOLE BURNING*")⁸¹⁻⁸⁵. Nos pontos de nód da intensidade do campo eletromagnético, dentro do meio ativo, a população invertida cresce acima da população de limiar, de modo que outros modos longitudinais têm o potencial de atingir um ganho acima do ganho de limiar e portanto oscilar conjuntamente. Para suprimir esses modos indesejáveis é comum a utilização de prismas, grades ou outros elementos de sintonia em conjunção com um ou mais etalons⁸⁶. Assim, devido ao pequeno intervalo espectral do etalon e à necessidade de conjugação desse elemento com a sintonia dos outros elementos de seleção no ressonador, a operação desse tipo de sistema com varredura em frequência é complexa e difícil.

É claro que o problema da modulação espacial do ganho pode ser evitado pelo uso de um laser em anel⁸⁵. Nesse arranjo, ondas viajantes unidirecionais depopulam o meio de ganho ao longo da direção de propagação, sem produzir a modulação espacial do ganho. Embora assim se obtenha facilmente a operação em uma única frequência longitudinal^{87, 88}, é necessário utilizar um rodador de polarização (eg., *Tipo Faraday*) e outros elementos ópticos para garantir operação unidirecional. Esses elementos tem geralmente perdas altas, são difíceis de operar, além de serem caros. Essa perda é especialmente alta no infravermelho.

No esquema aqui proposto¹⁴, obtém-se operação em uma única frequência numa cavidade com ondas estacionárias, devido aos seguintes fatores:

1. O espelho (M_1) é posicionado tão próximo quanto possível (- 3,7 mm no nosso laser de centro de côm) do meio laser ativo,

de maneira a se obter a máxima separação possível entre o modo longitudinal desejado e os modos potencialmente competidores;

2. A profundidade da grade iluminada, e conseqüentemente sua dispersão, são selecionados de modo a suprimir completamente todos os possíveis modos competidores. A iluminação adequada da grade de difração é obtida com o uso de um telescópio interno ao ressonador, formado por dois espelhos. Assim, o feixe pode ser expandido para um diâmetro dentro do intervalo de 3 mm a 5 mm, que com a escolha apropriada do espaçamento do reticulado (e portanto do ângulo de retro-reflexão, θ) nos fornece a profundidade adequada. A Figura 33 mostra um diagrama da configuração experimental.

A reflexão de ordem zero da grade é utilizada como acoplamento de saída, e um segundo espelho plano, que gira com a grade, mantém uma direção e localização constantes do feixe, enquanto se sintoniza o laser^{89,90}. O feixe de saída apresenta um diâmetro ainda compatível com a maior parte dos componentes ópticos usualmente encontrados nos laboratórios, e além disso possui um parâmetro confocal maior que o usual. Assim, seu diâmetro se mantém praticamente inalterado na propagação e pode ser facilmente focalizado para diâmetros extremamente pequenos, limitados por difração. A desvantagem desse esquema é que distúrbios na cavidade produzem uma flutuação mais severa na frequência de saída do laser, maior do que na cavidade onde se usa etalons. A meia largura na meia altura da linha laser, na média temporal é de $\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$, uma resolução bem mais pobre que a obtida nos melhores lasers operando em uma única frequência. Essa resolução poderia ser bastante melhorada com um desenho mecânico mais adequado e com melhor estabilidade térmica. A resolução instantânea obtida foi muito melhor que a mencionada acima. Por outro lado, uma resolução em frequência de $0,01 \text{ cm}^{-1}$, já é suficientemente boa para muitas aplicações.

X.2. TRATAMENTO TEÓRICO

Nesta seção será tratado o problema da modulação da distribuição de população e suas conseqüências, sob a hipótese de que somente um modo transversal está produzindo a ação laser, isto é, que já se obteve operação em uma única frequência. O tratamento considera, então, a modulação na distribuição espacial devido à presença dessa onda estacionária e o ganho relativo para outras frequências, resultante dessa modulação. Finalmente, o ganho é multiplicado pela resposta da grade de difração obtendo-se então o ganho líquido, γ . O critério óbvio para a operação em uma única frequência é que a curva de

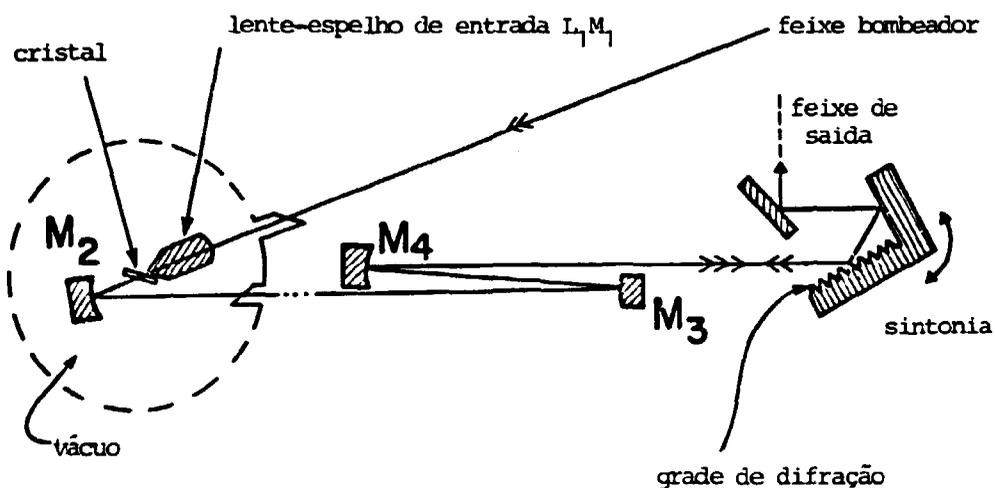


FIGURA 33. Diagrama da cavidade laser contendo o telescópio de magnificação e a grade de difração. O cristal é mantido em vácuo para isolá-lo termicamente.

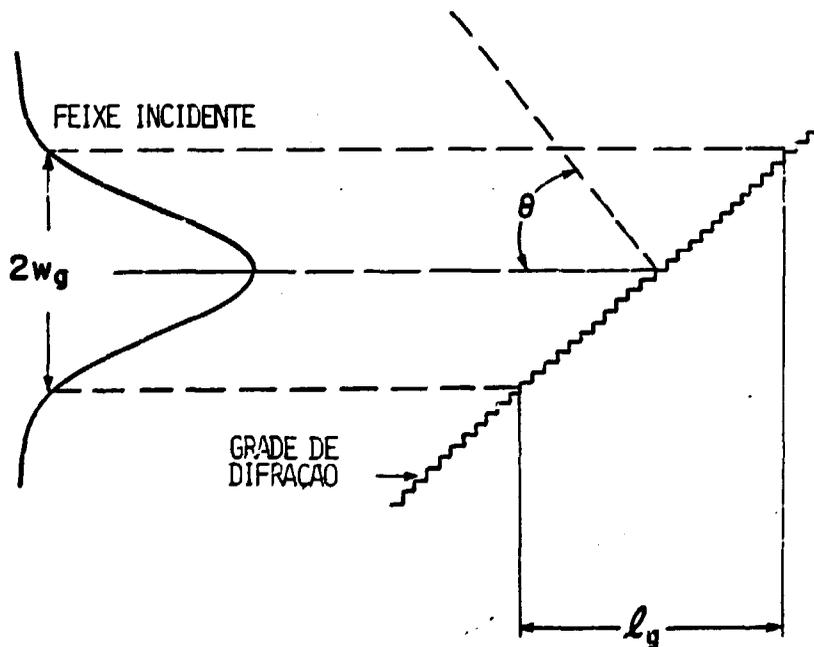


FIGURA 34. Feixe Gaussiano com raio w_g incidindo na grade de difração no ângulo θ de incidência. A profundidade iluminada da grade é l_g .

ganho líquido tenha somente um máximo, localizado na frequência de ação laser pressuposta. Se por outro lado, existe um máximo em qualquer outra frequência, haverá então ação laser em ambas simultaneamente. Será mostrado que o espaçamento entre as frequências competidoras é igual ao espaçamento previamente determinado⁸¹⁻⁸⁵, $c/4d$ (onde d é a distância entre o meio laser ativo e o espelho mais próximo), somente quando a resolução da grade de difração for muito maior que essa quantidade.

A. Distribuição Espacial da População

- Será assumido, como anteriormente, que o meio ativo é um sistema de quatro níveis ideal, e portanto os tempos de relaxação, do nível excitado para o nível excitado relaxado e do nível fundamental relaxado para o nível fundamental normal, são muito menores que o tempo de decaimento espontâneo radiativo. Um diagrama desse esquema de níveis é mostrado na Figura 1. Portanto, como já descrito anteriormente, as populações relevantes são as dos níveis 1 e 2, denominadas N_1 e N_2 respectivamente. Como a população total, N_0 , é constante, temos que $N_1 + N_2 = N_0$, onde N_1 , N_2 e N_0 são as densidades dos centros nos seus respectivos níveis.

A equação de taxa que descreve o ciclo óptico é dada por:

$$\dot{N}_1 = -U_p N_1 + (W_e + W_s) N_2 \quad (164)$$

onde W_s é a probabilidade de decaimento espontâneo ($W_s = 1/\tau$). Aqui vamos considerar que tanto o feixe bombeador como o modo do laser são ondas planas. Essa aproximação no tratamento nos leva a um limite superior no cálculo do ganho pois supõe-se que não exista dependência radial na depopulação dos níveis excitados. Além disso, espera-se que essa aproximação se torne ainda mais válida quando o laser está operando bem acima do limiar, isto é $W_e, U_p \gg W_l$, como demonstraremos posteriormente.

Tomemos o vetor da onda longitudinal do modo do laser já em ação como k_0 (no vácuo). A intensidade da onda estacionária no interior do meio de ganho será dada então por:

$$I = I_{\max} \sin^2(k_0 n z) \quad (165)$$

onde z é a distância ao longo da direção de propagação, n é o índice de refração do meio e I_{\max} é uma função que depende de z muito lentamente. Assim, a taxa de decaimento estimulado é dada por:

$$W_s = \sigma_e I = \sigma_e I_{\max} \sin^2(k_0 n z) \quad (166)$$

onde σ_e é a secção de choque de emissão. Tomando-se $w_{\max} = \sigma_e I_{\max}$ e substituindo a expressão 166 na expressão 164, obtêm-se, na condição de estado estacionário:

$$N_2(z) = \frac{U_p N_0}{U_p + W_\ell + w_{\max} \sin^2(k_0 n z)} \quad (167)$$

Dessa expressão vê-se imediatamente que a população N_2 varia com a metade do período do campo, oscilando entre os valores N_{\min} e N_{\max} , dados por:

$$N_{\max} = \frac{U_p N_0}{U_p + W_\ell} \quad (168a)$$

nos nós do campo do laser e

$$N_{\min} = \frac{U_p N_0}{U_p + W_\ell + w_{\max}} \quad (168b)$$

nos pontos de pico do campo eletromagnético, onde a emissão estimulada é máxima.

B. Análise do Ganho

- Para determinar se o modo potencialmente competidor é capaz de produzir ação laser, devemos primeiro calcular o ganho disponível para ele, devido à presença da distribuição espacial dada pela expressão 167. Consideraremos que, na região de ganho, os dois modos diferem por uma fase ϕ , acumulada durante o percurso das ondas do espelho mais próximo ao meio de ganho, devido à pequena diferença de frequência entre elas. Essa distância é chamada de d . As fases devem ser as mesmas no espelho, onde existe um nó dos campos elétricos. Por simplicidade, assume-se que o meio de ganho é tão fino e as duas frequências tão próximas que ϕ é essencialmente constante dentro do meio de ganho. Embora essa hipótese não seja verdadeiramente correta, ela superestima o ganho disponível para o modo competidor, sendo assim uma hipótese conservadora, dentro de suas finalidades. Portanto, conforme ϕ aumenta com o aumento da separação em frequência dos dois modos, o perfil senoidal da intensidade varre a distribuição de população fixa. O máximo ganho do modo competidor é obtido quando sua intensidade de pico coincide com os picos da distribuição de população.

A diferença de fase ϕ é dada por:

$$\phi = \Delta k d = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_{hb}} \quad (169)$$

onde $\Delta \nu_{hb} = \frac{c}{4d}$ é o espaçamento em frequência dos modos de "hole burning" espacial. $\Delta \nu$ é a diferença de frequência entre o modo fundamental e o modo competidor.

A taxa de decaimento estimulado para o modo competidor [com intensidade I' , dada em $\text{fótons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] é dada por:

$$W(z) = \sigma_e I'_{\max} \sin^2 (k_0 n z + \phi) \quad (170)$$

O coeficiente de ganho, para pequenos ganhos, é calculado tomando-se a média sobre meio período óptico*

$$g(\phi, z) = \frac{4}{\lambda} \int_z^{z+\lambda/2} \frac{\omega(z')}{I'_{\max}} N_2(z') dz' \quad (171)$$

Utilizando-se a expressão 167, obtêm-se:

$$g(\phi) = \frac{2 \sigma_e N_0 U_p}{\pi} \int_0^\pi \frac{\sin^2 (\theta + \phi) d\theta}{U_p + W_c + W_{\max} \sin^2 \theta} \quad (172)$$

Nota-se que agora g é independente de z devido à hipótese do comportamento uniforme de $N_2(z)$. Assim, o ganho total, após a passagem pelo meio é:

$$\frac{I'_{\max}(L)}{I_{\max}(G)} = \exp \{g(\phi) L\} \quad (173)$$

Após a integração e simplificação da expressão 172, obtêm-se:

$$g(\phi) = \sigma N_{\min} G \left[1 - \left[\frac{G-1}{G+1} \right] \cdot \cos 2\phi \right] \quad (174)$$

onde a quantidade G é definida como:

$$G = \sqrt{\frac{N_{\max}}{N_{\min}}} \quad (175)$$

que também é a razão entre o ganho máximo e o ganho de limiar.

* O coeficiente de pequenos ganhos é definido como:

$$g(\phi) = \frac{I(z + \lambda/4) - I(z)}{I(z)}$$

Para $\phi = 0$, $g(0)$ é o coeficiente do modo fundamental e assim o ganho de limiar é dado por:

$$g_{\ell} = 2 \sigma_e N_{\min} \cdot \left[\frac{G}{G+1} \right] \quad (176)$$

Substituindo a expressão 176 na expressão 174, o ganho em qualquer frequência $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ pode ser escrito como:

$$g(\nu) = g_{\ell} \left[1 + (G-1) \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{hb}} \right) \right] \quad (177)$$

Nota-se que o ganho máximo ($g_{\ell} G$) é limitado pelo ganho de limiar e pela densidade máxima possível de centros; isto é, G é sempre menor que $\sqrt{N_0/N_{\min}}$, uma quantidade independente da potência de bombeamento.

C. Resposta da Grade de Difração

- Para calcular a resposta da grade, toma-se um feixe com perfil Gaussiano com uma cintura na grade com raio w_g , como mostrado na Figura 34. O espaçamento entre ranhuras da grade, a , é tomado muito menor que w_g . Nessas condições, é fácil mostrar que a refletividade da grade, em função da frequência, é dada por:

$$R(\nu) = R(\nu_0) \exp \left(-2 \left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu} \right)^2 \right) \quad (178)$$

onde ν_0 é a frequência sintonizada, que obedece à equação fundamental da rede, para a 1ª ordem:

$$\nu_0 = \frac{c}{2d \operatorname{sen} \theta} \quad (179)$$

Nessa frequência, a refletividade da grade é $R(\nu_0)$; $\delta\nu$ é a meia largura no ponto onde $R(\nu)$ cai a $1/e^2$ de $R(\nu_0)$ e é dado por:

$$\delta\nu = \frac{c}{\pi \ell_g} \quad (180)$$

onde ℓ_g é a profundidade iluminada da grade. Formalmente ℓ_g é dado por:

$$\ell_g = 2 w_g \operatorname{tg} \theta \quad (181)$$

onde θ é o ângulo do feixe incidente em relação à normal da rede, como pode ser visto na Figura 34.

Deve-se salientar que a seletividade da grade não depende do espaçamento, mas somente da profundidade iluminada, l_g .

D. Condição para Operação em uma Única Frequência na Presença dos Modos de "Hole Burning"

- O ganho líquido, γ , é produto do ganho com todos os fatores de perda. De acordo com a expressão 126, temos para o ganho líquido:

$$\gamma(\nu) = R(\nu) \exp [2 (g(\nu) - \alpha) L] \quad (182)$$

Como $\gamma(\nu_0) = 1$ (condição de limiar), podemos normalizar essa expressão. Tomando $x = \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{hb}}$, podemos então escrever:

$$\gamma(x) = \exp \left\{ 2g_L L (G-1) \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} x \right) - 2 \cdot \frac{x}{\beta} \right\}^2 \quad (183)$$

onde $\beta = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_{hb}}$, é a razão da meia largura à meia altura da resolução da grade e o espaçamento de frequência normal dos modos "hole burning".

A condição para operação em uma única frequência é que $\gamma(\nu)$ tenha um único máximo em $x = 0$. Se essa condição não for satisfeita, isto é, se existirem outros máximos para $x \neq 0$, então ação laser irá ocorrer também nessas frequências. É claro que, uma vez que a ação laser nessas frequências ocorra, a distribuição de população dada pela expressão 167 será alterada e a nossa análise não será mais válida. Impondo-se a condição de derivada nula para a expressão 182, a condição de máximo é expressa como:

$$\frac{\sin(\pi x)}{x} = \frac{4}{\pi \beta^2} \frac{1}{g_L L (G-1)} \quad (184)$$

Portanto, para a obtenção de operação em uma única frequência, deve-se obedecer a relação:

$$g_L L (G-1) \leq \frac{2 \Delta\nu_{hb}}{\pi \delta\nu} \quad (185)$$

que pode ser expressa simplesmente por:

$$g_t (G - 1) \leq \left(\frac{L_g}{2d} \right)^2 \quad (186)$$

Como já foi destacado anteriormente, G é limitado pela concentração de centros laser ativos. Assim, a condição imposta pelas relações 183 e 184 pode ser sempre satisfeita pela escolha apropriada dos parâmetros da cavidade de.

E. Análise da Cavidade

- A cavidade, como mostrada na Figura 33, é uma modificação da cavidade básica de 3 espelhos. O espelho M_1 original é substituído pelo elemento L_1M_1 , e a posição desse elemento é tal que a frente de onda coincide com seu raio de curvatura. A combinação L_1M_1 substitui a lente focalizadora de entrada na cavidade básica. O foco equivalente desses 2 elementos é de -4mm . A mudança maior na cavidade é a inserção do telescópio de dois espelhos (M_3, M_4). Vamos calcular a condição para a obtenção de um modo estável nesse novo ressonador e sua dependência com os parâmetros do telescópio. Calcularemos também a sua magnificação, m , e a dependência da mesma com os parâmetros da cavidade.
- Primeiramente, vamos calcular a posição e o raio de curvatura do espelho equivalente M_0 . Considera-se nesse raciocínio que a grade é um espelho plano. A Figura 35 mostra um diagrama dessa configuração. Tomemos d_g como a distância entre a grade e o espelho M_4 (com distância focal f_4) e d_t como a distância de espaçamento do telescópio (entre M_4 e M_3). Por conveniência, define-se um parâmetro de ajuste do telescópio, Δ , dado por:

$$\Delta = d_t - f_3 - f_4 \quad (187)$$

Nota-se que, de acordo com a convenção de sinais usual, o foco do espelho convexo M_3 é f_3 , onde $f_3 < 0$. Utilizando-se das regras de formação de imagem de modos óticos⁷⁴, aqui descritas pelas expressões 149 e 151, obtêm-se, em primeira ordem em Δ :

$$d_e = f_3 \left[1 + \frac{1}{M_0} \left(\frac{d_g}{f_4} - 1 \right) + \frac{1}{M_0^2} \left(\frac{d_g}{f_4} - 1 \right) \frac{\Delta}{f_2} \right] \quad (188)$$

onde $M_0 = |f_4 / f_3|$ é o fator de magnificação nominal do telescópio. A distância

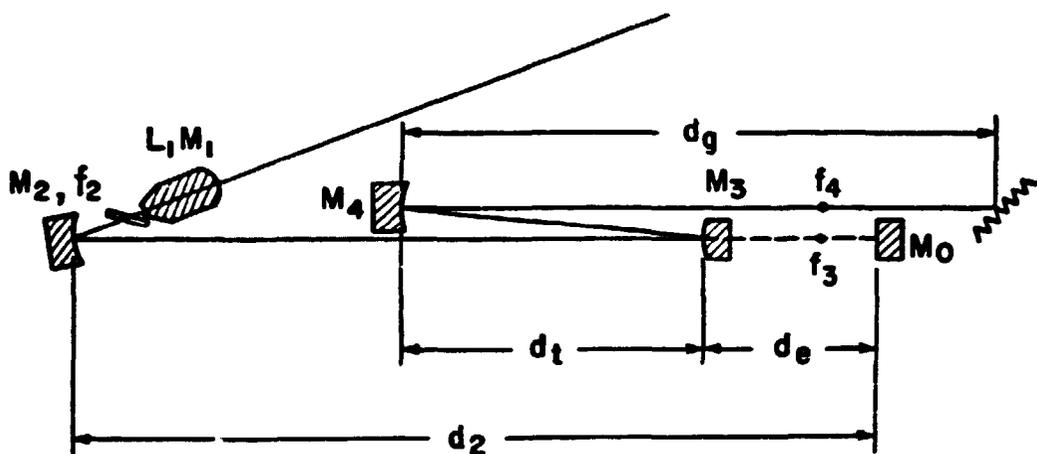


FIGURA 35. A cavidade da figura 33 mostrando as distâncias relevantes para análise da cavidade. O espelho M_0 é o equivalente dos espelhos M_3 e M_4 e a grade de difração.

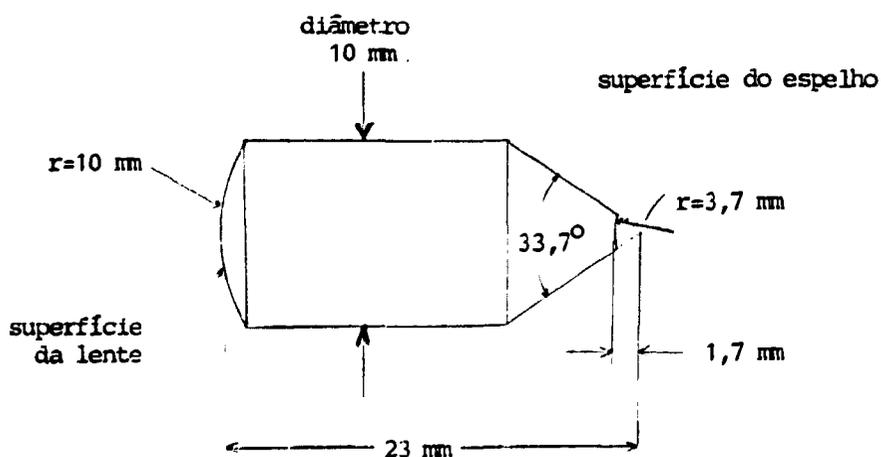


FIGURA 36. Elemento $L_1 M_1$ que contém a lente focalizadora e o espelho dicroico. O material base é BK-7.

d_e é a distância do espelho equivalente ao espelho M_3 , conforme mostrado na Figura 35. Para um ajuste Δ pequeno, o último termo da expressão 188 é desprezível. Como d_g é usualmente comparável a t_4 , a distância equivalente está sempre nas proximidades do ponto focal de M_3 , como indicado na Figura 35.

O raio de curvatura equivalente R_e , do espelho M_0 , é dado por:

$$R_e = f_3 + d_e + \frac{f_3^2}{\Delta} \quad (189)$$

De fato, no limite ($\Delta = 0$) de ajuste perfeito do telescópio, o espelho M_0 é um espelho plano.

Utilizando-se novamente as fórmulas 149 e 151, e aplicando-se a mesma lógica usada para determinar o intervalo de estabilidade do ressonador de 3 espelhos, descrita na secção VII.2.2., obtém-se para o intervalo de estabilidade $2S$, a seguinte expressão:

$$2S = \frac{f_2^2}{d_2 - f_2} + \frac{f_2}{f_3} \cdot \Delta \quad (190)$$

Nota-se, novamente, que para o limite de ajuste perfeito do telescópio, obtém-se o intervalo de estabilidade normal, $2S_0$, para um espelho plano à distância d_e do espelho M_2 , dado pela expressão (159). Consequentemente, a cavidade será estável desde que $2S > 0$, e teremos portanto:

$$\Delta > -2S_0 \left(\frac{f_3}{f_2} \right)^2 \quad (191)$$

Deve-se lembrar que a cintura do feixe no meio de ganho é determinada pelo intervalo de estabilidade e consequentemente por Δ . Em particular, valores grandes de Δ irão proporcionar cinturas muito grandes no meio ativo.

A razão dos diâmetros do feixe na grade e no espelho equivalente M_0 é dada pelo fator de magnificação do telescópio, em primeira ordem:

$$M = M_0 + \frac{\Delta}{f_3} \left[1 - \frac{d_g}{f_4} \right] \quad (192)$$

Assim, quando $\Delta = 0$, obtém-se a magnificação clássica.

X.3. REALIZAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O meio laser ativo utilizado (centros de $Tl^{0}(1)$ em $KCl:Tl$) apresenta emissão larga centrada em $1,52 \mu m$. Para essa região espectral (e em geral

para o infravermelho), grades com alta eficiência são facilmente obtidas (como crescente aumento da eficiência de grades no espectro visível³¹, o método pode ser também estendido para lasers de corrente contínua).

O raio de curvatura R_1 , do espelho de entrada M_1 , é de 3,7 mm. Os detalhes do espelho de entrada podem ser encontrados na Figura 36. Uma vez que $d = R_1$, obtêm-se $\Delta \nu_{hb} = 20$ GHz. Utilizando-se temporariamente de um espelho plano para M_0 ($d_2 = 60$ cm), a potência de saída foi otimizada ajustando-se os parâmetros do ressonador. Nesse ponto colocou-se uma fenda circular no ramo mais longo da cavidade básica. Essa fenda serve de referência para futuras modificações na cavidade. Nessas condições mediu-se uma cintura no feixe de saída de 0,6 mm de raio, como esperado para um raio da cintura, no cristal, de $\sim 20 \mu\text{m}$. Depois desses ajustes, os elementos L_1 , M_1 e M_2 não foram mais tocados em todos os experimentos.

Foram testadas várias combinações para o telescópio utilizando-se raios de curvatura de -120 mm e -200 mm para M_3 e 420 mm, 500 mm e 1000 mm para M_4 ; as combinações (-120 mm, 420 mm) e (-120 mm, 500 mm) apresentaram a melhor estabilidade e facilidade de alinhamento. Assim, a magnificação máxima utilizada foi de $\sim 4,2$, e portanto o diâmetro do feixe na grade ($2\omega_g$) foi limitado a um valor menor que 5 mm.

Duas grades de difração foram testadas para aumentar ainda mais o intervalo de valores de $\delta \nu$, dados pela expressão 180. Essas grades tinham 830 linhas/mm e 1200 linhas/mm, o que, para $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ corresponde a valores de θ para a sintonia de pico (veja expressão 179) de $\sim 38^\circ$ e $\sim 64^\circ$ respectivamente. Ambas as grades possuem uma camada de ouro e na ordem zero apresentavam uma transmissão de 10%. Além disso, esse número de ranhuras limita a ordem de difração até a 1ª ordem.

O espectro de frequências foi analisado utilizando-se um Fabry-Perot de placas planas de varredura, com uma finesse maior que 100, e com distância variável entre as placas.

Mediu-se o espaçamento de frequência dos modos $\Delta \nu$ e o diâmetro do feixe na grade ($2\omega_g$) para várias combinações do telescópio e grade de difração. A Tabela XI mostra os resultados obtidos. A reflexão da grade $\delta \nu$, dada pela expressão 178, é também mostrada. Nota-se que à medida que a dispersão da grade aumenta ($\delta \nu$ diminui) a diferença entre as frequências do modo fundamental e o modo competidor torna-se menor até ser obtida a operação em uma única frequência.

Foram tomados cuidados adicionais quanto ao manuseio do cristal de modo que a perda interna pode ser estimada em 10%, para efeitos de análise. Assim, pela expressão 126, obtêm-se o ganho de limiar ($g_L \sim 0,1$). Portanto, com o valor medido de $\Delta \nu$, pode-se obter o ganho máximo G , pelo uso da expressão 184. Os resultados dessa análise também são mostrados na Tabela XI. Para as experiências com a grade de 830 linhas/mm, (linhas 1 e 2 da Tabela XI) o laser

TABELA XI. PARÂMETROS DO RESSONADOR E DIFERENÇA DE FREQUÊNCIA ENTRE MODOS COM PETIDORES.

	GRADE DE DIFRAÇÃO Linhas/mm	MAGNIFICAÇÃO $M_0 = \frac{-R_4}{R_3}$	DIÂMETRO DO FEIXE $2 W_g$ (mm)	$\Delta\nu$ GHz	$\delta\nu$ GHz	G
1 ^a	830	1 [*]	1,2	14,8	38,5	4,3
2 ^a	830	4,2 = 500/120	4,8	10,8	28,6	4,2
3 ^b	1200	3,5 = 420/120	4,2	5,6	12,8	11,6
4 ^b	1200	4,2 = 500/120	4,8	0	9,6	-
5 ^a	1200	4,2 = 500/120	4,8	0	9,6	

Para uma definição de parâmetros, veja o texto.

* Cavidade sem o uso do telescópio magnificador, a grade está posicionada no espelho M_0 .

a Bombeamento contínuo puro.

b Bombeamento modulado (amostragem de 20%).

foi operado com bombeamento contínuo. A potência de bombeamento foi limitada a $\sim 2W$, pois acima desse valor a potência de saída foi reduzida, provavelmente devido a efeitos térmicos. Em ambos os casos o ganho máximo obtido foi aproximadamente o mesmo.

A Figura 37 mostra o comportamento do ganho, a dispersão da grade e o ganho líquido como função da diferença de frequência entre modos, normalizada pela frequência $\Delta \nu_{hb}$, para o caso de bombeamento contínuo puro. Pode-se ver que, conforme se aumenta a seletividade da grade de difração ($R_1 \rightarrow R_2$), o máximo do ganho líquido (γ_1 e γ_2) se aproxima da frequência do modo fundamental. Deve-se salientar que todos os resultados mostrados na Tabela XI foram obtidos com potências de bombeamento pelo menos uma ordem de magnitude acima da potência de limiar.

Para atingir ganhos maiores e extrair mais potências, o feixe bombeador (agora com $\sim 5W$) foi modulado com uma eficiência de 20%. Com a utilização da rede de difração mais dispersiva (linha 3 da Tabela XI), obtivemos o espectro de frequência, médio no tempo, mostrado na Figura 38. Os dois modos estão separados por 5,6 GHz. A pequena corcova, extra, de baixa amplitude, é atribuída a instabilidades mecânicas, pois o espectro é uma média temporal do espectro de frequências. Numa única varredura rápida no tempo essa corcova não estava presente.

Assumindo-se a mesma perda líquida, como descrita antes, pode-se novamente calcular o ganho máximo disponível no sistema, G . O resultado se encontra na linha 3 da Tabela XI. Nota-se que, no caso do bombeamento rotulado, G é $\sim 2,8$ vezes maior que no caso de bombeamento contínuo puro.

Finalmente, a operação em uma única frequência foi obtida pelo aumento da magnificação do feixe (linha 4 da Tabela XI). O espectro de frequência, tomada a média temporal, é mostrado na Figura 39.

Usando-se o fato de que o telescópio não introduz uma perda significativa (obtêm-se o mesmo ganho máximo com e sem o telescópio, conforme os resultados mostrados nas linhas 1 e 2 da Tabela XI), podemos utilizar o ganho obtido nas condições da linha 3, da Tabela X, para analisar as condições de ganho na vizinhança da operação em uma única frequência. Os resultados dessa análise podem ser vistos na Figura 40. O ganho líquido γ_3 é o resultado da dispersão R_3 da grade atuando no ganho g_L e, nessa situação, pode ainda ser observado um máximo acima do limiar.

Aumentando-se a seletividade da grade (linha 4 da Tabela XI), ($R_3 \rightarrow R_4$), o ganho líquido resultante, γ_4 , não mais ultrapassa a linha de limiar, e o sistema passa a operar em uma única frequência.

De fato, com essa dispersão da grade ($\delta \nu$), e usando-se a mesma perda líquida, pode-se determinar o máximo ganho G em que ainda se obtém operação em uma única frequência (veja expressão 185). Obtemos então que G deve ser menor que 16,5 para operação em uma única frequência.

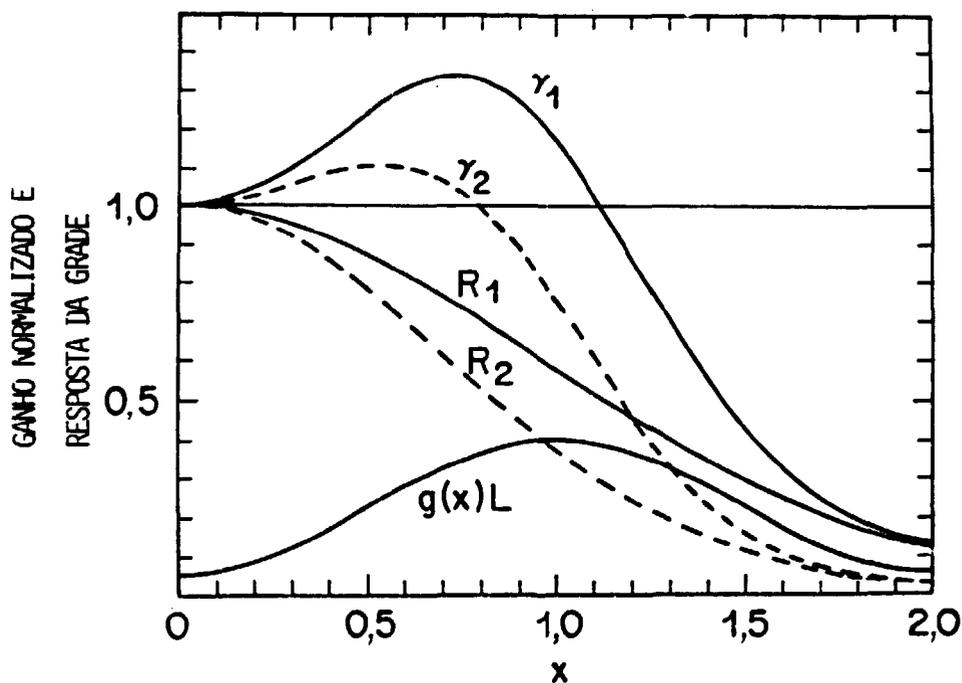


FIGURA 37. As quantidades gL e $R(\nu)$ (o ganho e a resposta da grade de difração) e sua resultante Y , em função do parâmetro de frequência normalizado. (γ_1, R_1) e (γ_2, R_2) são os parâmetros das linhas 1 e 2 respectivamente, da Tabela XI.

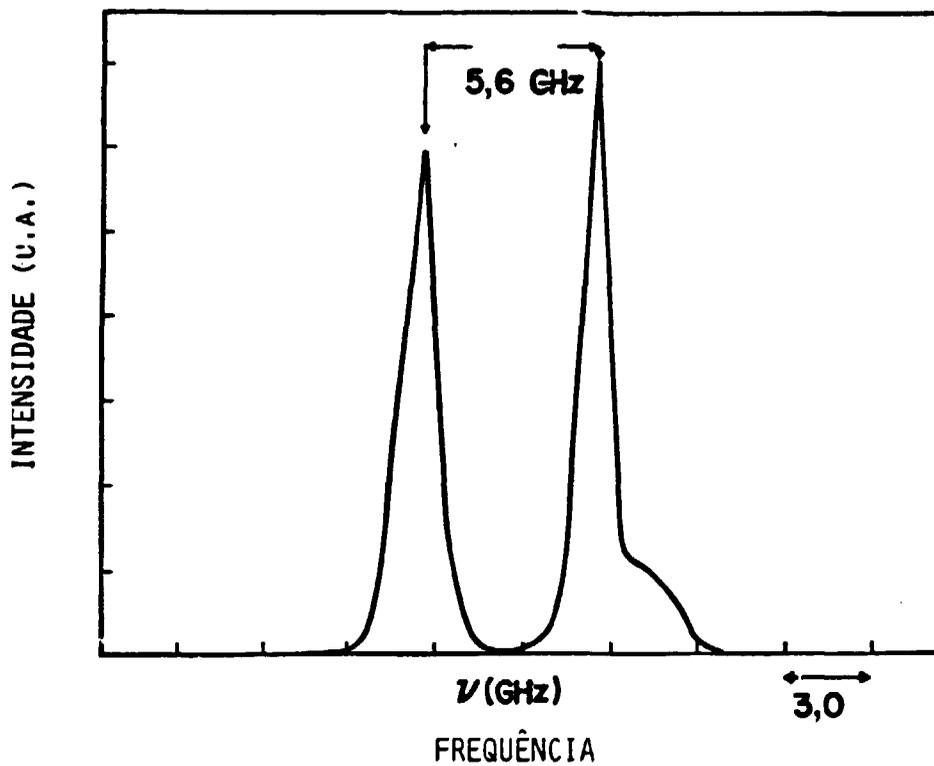


FIGURA 38. Espectro em frequências (na média temporal) da emissão laser usando uma grade de 1.200 linhas/mm e com W_g 2,1mm e com bombeamento modulado (caso 3 da tabela XI).

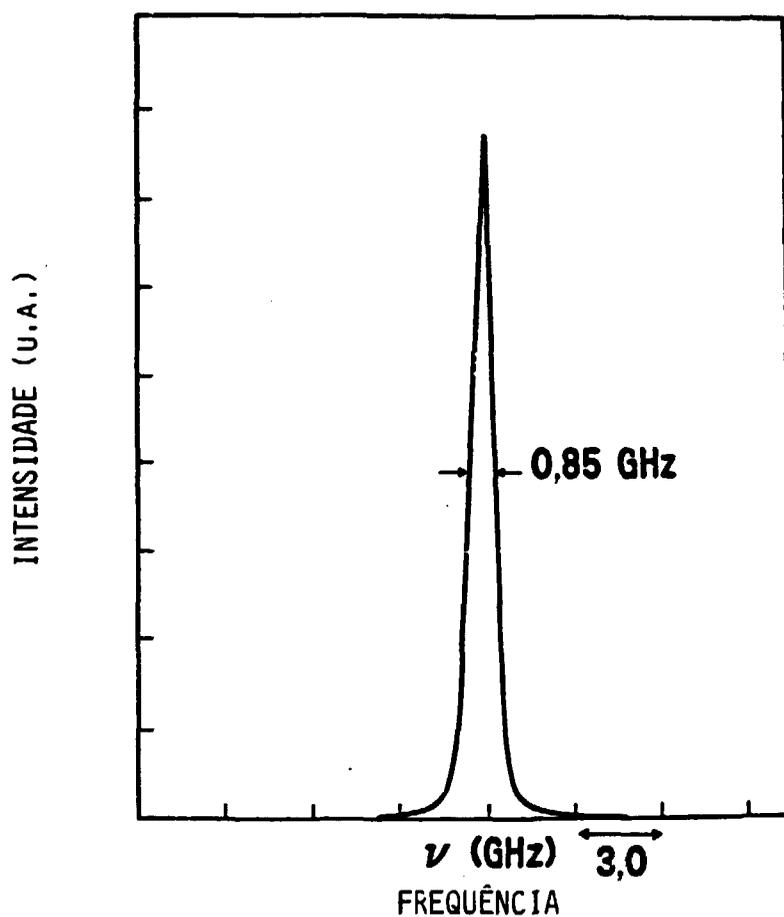


FIGURA 39. Espectro de frequências da saída do laser (na média temporal) para o caso 4 da tabela XI.

A experiência descrita na linha 5 da Tabela XI foi realizada para mostrar o efeito da redução de G na operação em uma única frequência. O espectro de frequências, na média temporal, é mostrado na Figura 41. Nota-se que a meia largura à meia altura nesse caso (0,3 GHz) é muito mais fina que no caso de bombeamento amostrado (0,85 GHz). Esse resultado pode ser entendido observando-se as curvas tracejadas da Figura 40, que representam o ganho líquido para ambos os ganhos calculados acima. Com um ganho menor, flutuações mecânicas e térmicas produzem uma variação menor em torno da frequência fundamental. Quanto menor for o ganho máximo disponível, mais estreita é a curva de ganho líquido e portanto mais definida é a frequência de saída. Notou-se também que o espectro em frequências instantâneo é muito mais estreito que a sua média temporal (Figura 41). Essa observação é a evidência direta da observação de operação em uma única frequência pois as frequências de oscilação dos modos longitudinais do laser estão separadas por $\sim 0,1$ GHz, e o espectro instantâneo tem uma largura que é uma fração dessa frequência. Novamente, se utilizarmos uma cavidade mais estável mecanicamente, poderemos obter uma largura da banda de emissão muito mais reduzida ao longo do tempo.

Todos os resultados e análises foram feitos com o laser sintonizado no pico da banda de emissão. Conforme sintonizamos o laser em comprimentos de onda menores, o ângulo θ diminui e a dispersão da grade também. Esse efeito é compensado pela diminuição da secção de choque de ganho e correspondentemente um decréscimo em G , pois o limiar é fixo. De fato, não se observou o aparecimento de um modo competidor quando se fez a varredura na emissão durante a operação em uma única frequência.

Finalmente, deve-se salientar que aumentando o acoplamento de saída reduz-se o valor de G necessário à obtenção de operação em uma única frequência (veja a expressão 185); além disso, aumenta a quantidade de ondas viajantes dentro do ressonador (decorrente da diferença de amplitude dos campos elétricos indo e vindo do espelho de saída). Essas ondas viajantes depopulam homogeneamente o meio de ganho, reduzindo assim o ganho disponível para o modo competidor. Novamente, os requisitos para obtenção de operação em uma única frequência são superestimados nos nossos cálculos.

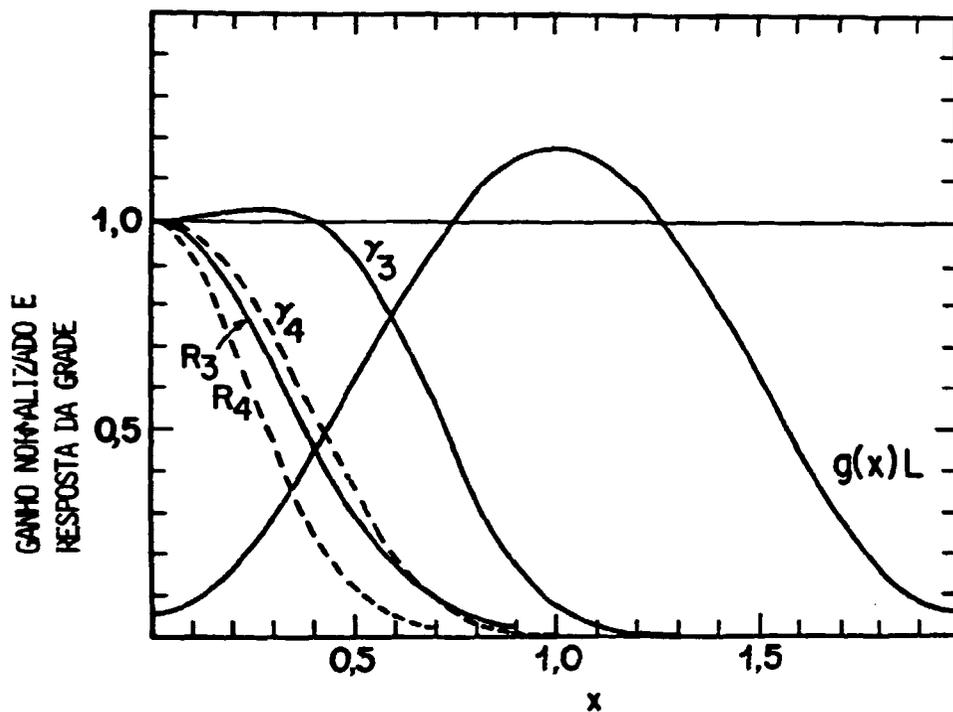


FIGURA 40. O mesmo que a figura 37, para os casos 3 e 4 da tabela XI. y_4 representa o ganho líquido para operação em uma única frequência.

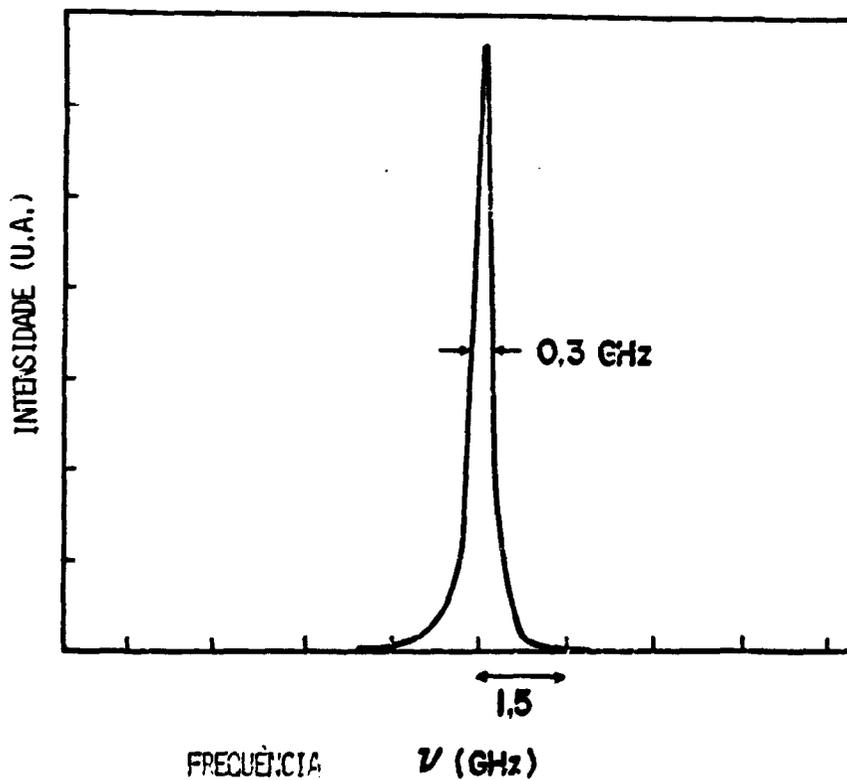


FIGURA 41. Espectro de frequência "instantâneo" para o caso 5 da tabela XI.

XI. OPERAÇÃO DO LASER DE $Tl^0(1)$ NO REGIME "MODE-LOCKED" POR BOMBEAMENTO SÍNCRONO

Até o presente, descreveu-se o estudo do laser de $Tl^0(1)$ basicamente em duas situações. A primeira delas, é a operação laser visando a obtenção de máxima potência de saída, sem preocupações adicionais sobre o comportamento do espectro de frequência da emissão laser. Numa segunda parte, foi estudada uma maneira mais organizada da operação do laser, com um controle da frequência de saída, sendo a operação em uma única frequência transversal obtida.

Neste capítulo, iremos discutir a operação laser quando vários modos podem oscilar simultaneamente, mantendo entre si uma relação de fase fixa e definida. Esse regime é chamado de regime de acoplamento de modos cujas fases, originalmente chamado de "mode locking" ou "phase locking"⁹². Iremos limitar a discussão para regimes contínuos, numa situação de estado estacionário. Além disso, a análise será voltada para meios cuja emissão seja homogeneamente alargada, que é o caso dos centros de $Tl^0(1)$.

Pode-se analisar qualitativamente o comportamento do laser operando no regime "mode-locked", tanto no domínio do tempo como no domínio de frequências. Fazemos inicialmente uma análise no domínio do tempo. Para essa análise, introduz-se dentro de um laser contínuo uma janela temporal estreita. Durante o período em que a janela obtura a ação laser, a população do meio é invertida, ultrapassando a população de limiar. Como a realimentação dos espelhos está bloqueada, a emissão espontânea não retorna ao meio ativo, bloqueando a ação laser. Durante o tempo em que a janela temporal está aberta, a realimentação é permitida e a radiação é reinjetada no meio ativo, sofrendo então um ganho. Se a janela temporal é acionada com um período que coincide com o tempo de trânsito dos fótons no ressonador ($T = 2L/c$), será formado um pulso. A largura temporal desse pulso depende do ganho disponível em cada percurso, das perdas e transmissão do espelho, da taxa de decaimento estimulado, da largura de banda da curva de ganho acima do limiar, e das várias dispersões e limitações em frequência que irão moldar o pulso. Como a probabilidade de emissão estimulada é proporcional à intensidade instantânea do pulso, quanto maior a sua intensidade, mais rapidamente o meio é depopulado e portanto mais curtos são os pulsos formados. Por outro lado, esses pulsos formam um pacote de onda contendo uma série de frequências, correspondendo aos vários modos longitudinais determinados pelo ressonador. Limitações nas possíveis frequências de oscilação no laser, assim como dispersão, irão afetar a composição em frequências do pulso, alterando a sua forma temporal. Num regime estacionário, um compromisso entre esses dois efeitos produz um trem de pulsos com periodicidade T e cuja largura temporal retrata o balanço entre a modulação e a dispersão do meio.

Uma maneira alternativa de se analisar o comportamento do laser em operação "mode-locked", é considerar que o laser oscila em uma frequência

fundamental e que essa frequência sofre uma modulação gerando frequências que diferem da fundamental pela diferença em frequências dos modos transversais do laser. Essas várias componentes em frequência formam um pacote de onda que mantém uma relação fixa das amplitudes e fases de suas componentes. O pacote resultante oscila então numa frequência portadora, onde o envelope dessa função retrata a composição em frequências do pulso. É claro que esse pacote se propaga no tempo com a velocidade da luz. Quanto maior o número de componentes de frequência que compõem o pacote, mais o espectro temporal se aproxima de uma função δ . Assim, limitações nas frequências que compõem o pulso aumentam a sua largura temporal.

Uma descrição geral, quantitativa, do comportamento de lasers operando no regime "mode-locked" pode ser encontrada em vários livros texto (vide referências 93 e 94). Para uma revisão, veja, por exemplo as referências (95, 96 e 97).

Nesta parte do trabalho, a atenção será dirigida à operação "mode-locked" com bombeamento síncrono, na qual o meio ativo sofre uma modulação no ganho com período igual ao tempo de trânsito da luz dentro do ressonador.

XI.1. REGIME "MODE-LOCKED" POR BOMBEAMENTO SÍNCRONO

Neste tipo de regime, o laser é bombeado por um outro laser operando no regime "mode-locked", que então gera um trem de pulsos com período T_p . Esse trem de pulsos bombeia opticamente o meio ativo, produzindo uma modulação temporal periódica do ganho do laser. Essa modulação, em primeira análise, apresenta a mesma situação em que existe a modulação das perdas do ressonador. Se tomarmos o tamanho do ressonador L tal que $T_p \approx 2L/c$, um pulso que se desenvolva no laser irá depopular o meio ativo, diminuindo o ganho. Se, após a depopulação do meio ativo, o ganho resultante for menor que o ganho de limiar de ação laser, então é formada uma janela temporal de ganho, em analogia à janela temporal de perdas, como descrito anteriormente. Dessa análise simples pode-se inferir que, quanto mais estreito o pulso bombeador e maior a intensidade do modo do laser, mais rápida será a modulação no ganho, portanto mais estreita será a janela temporal e mais curtos serão os pulsos formados. Obviamente que a descrição teórica desse comportamento envolve uma análise detalhada da interação das várias componentes de frequência que compõem o pulso no meio ativo, cujo modelo foi baseado num circuito eletrônico equivalente²⁶. Em particular, foi desenvolvida uma teoria baseada nesse modelo, que descreve o comportamento forçado do laser operando no regime "mode-locked"²⁷. Além de analisar uma modulação não senoidal, esse trabalho mostrou a equivalência das descrições teóricas da análise do comportamento do pulso no domínio temporal e de frequências. Essa teoria foi aplicada ao estudo do comportamento de um

laser de corante operando no regime "mode-locked" por bombeamento síncrono¹⁰⁰. Medindo-se o comportamento do ganho do meio ativo e a largura do pulso formado, uma correlação clara entre o mecanismo de formação do pulso com a modulação do ganho do meio ativo pôde ser estabelecida. O comportamento do pulso gerado em função do comprimento do ressonador¹⁰¹ mostra que existe uma região de comprimentos em torno de um comprimento ótimo onde o regime de geração de pulsos curtos é efetivo (tipicamente da ordem de dezenas de microns). Essa região é determinada essencialmente pela capacidade do meio laser ativo de adiantar ou atrasar o pulso, compensando a diferença entre τ_p e $\frac{2L}{c}$. Esse atraso decorre de uma fase introduzida pelo meio ativo quando da passagem do pulso. Ela pode ser interpretada como sendo a diferença de tempo entre a chegada do pulso do bombeador e do pulso do laser. Se o pulso do laser chegar adiantado, o ganho do meio ainda não atingiu o seu máximo e portanto a modulação que este sofre não é a máxima possível. Além disso, o bombeador ainda pode elevar o ganho acima do ganho de limiar, produzindo um pulso satélite. Se, por outro lado, o pulso do laser chegar depois do pulso bombeador, ele experimenta o máximo ganho e portanto tem a máxima intensidade. Nessa região, o meio ativo não compensa exatamente o atraso do pulso, e portanto não há perfeita sincronia entre o período de modulação e o tempo de trânsito dentro do ressonador. Assim, os pulsos não possuem a largura temporal mínima possível apresentando uma estrutura adicional. A análise teórica desse comportamento¹⁰¹ mostra que o tempo de duração do pulso, τ_p , é proporcional à raiz quadrada do tempo de duração do pulso bombeador dividido pela largura de banda do ressonador. A intensidade do pulso gerado é inversamente proporcional ao tempo de duração do pulso bombeador. De acordo com as considerações sobre a modulação de ganho, é necessário bombear o laser com potências altas para produzir a máxima inversão e a máxima intensidade do modo de maneira a se obter os pulsos mais curtos. Como os lasers de corante são de alto ganho, é necessário trabalhar com ganhos de limiar altos para evitar que o bombeador ainda consiga elevar o ganho de maneira a produzir um pulso satélite. O mesmo comportamento foi observado em alguns lasers de centro de cor (centros F_2^+ em KF e em LiF)¹⁰², que também apresentam um alto ganho apesar de seu tempo de decaimento (dezenas de ns) ser maior que o dos corantes (ps). Na escala de tempo dos pulsos envolvidos (-100 ps para o bombeador e - ps para o laser "mode-locked" bombeado) essa diferença de tempos de decaimento é irrelevante. Esse comportamento foi analisado teoricamente no domínio temporal¹⁰³, onde se estudou a evolução temporal do ganho do meio laser ativo, sem a inclusão de elementos que limitem a largura de banda do laser, a não ser o próprio meio ativo. Esse modelo prevê corretamente que a forma de pulso do laser é dada por:

$$I = I_m \operatorname{sech}^2 \left[t/\tau_p \right] \quad (193)$$

onde a largura à meia altura é dada por $1,7627 \tau_p$ e I_m é a intensidade de pico

do pulso. Esses parâmetros estão relacionados com as grandezas básicas do laser e mostra-se que $t_p \approx \Delta / \mathcal{L}n(RG_0)$ onde Δ é a diferença de tempo devido ao comprimento $(L - cT_p/2)$, G_0 é o ganho do meio no instante em que o pulso laser se torna apreciável e R é a refletividade do espelho de saída.

XI.2. ARRANJO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO "MODE-LOCKED"

Para atingir a operação "mode-locked" do laser de $Tl^0(1)$, a cavidade básica foi modificada com a inclusão dos espelhos M_3 e M_4 , conforme mostra na Figura 42. Os espelhos M_3 e M_4 localizam-se aproximadamente no foco do espelho R_4 ($f = R_4/2$) e portanto, como na cavidade original M_3 tem uma cintura, nessa configuração, M_4 também a tem. Assim, pôde-se aumentar o tamanho do ressonador (-1,5m) sem alterar os parâmetros básicos do ressonador de 3 espelhos descrito anteriormente.

O espelho M_0 está fixo num translador que permite ajustes de posição ao longo do eixo de propagação, com precisão micrométrica, de maneira a sincronizar o laser com o trem de pulsos do laser bombeador. O espelho M_0 tem as faces em forma de cunha para evitar que reflexões de segunda superfície sejam injetadas no laser e interfiram com os seus modos, produzindo um efeito de "etalon", que então limitaria a largura de banda do laser, aumentando assim a largura temporal dos pulsos¹⁰⁶.

Para bombear os centros de $Tl^0(1)$ utilizou-se um laser "mode-locked" de Nd:YAG. A operação "mode-locked" é feita por um elemento acusto óptico¹⁰⁵ que modula periodicamente as perdas no ressonador. Esse laser gera um trem de pulsos com frequência de 100 MHz (período entre pulsos de 10 ns), que apresentam uma largura temporal à meia altura de 80 ps. Essa frequência de pulsos impõe um comprimento do ressonador de 1,5m.

Além de prismas, utilizou-se também lâminas birefringentes para limitar a largura de banda do laser, pois foi observado que os pulsos de saída podem apresentar excesso (em frequências) na banda de ganho, que distorce o pulso, tirando-o da condição de "mode-locking" ideal (pulsos com a dependência temporal $\text{sec } h^2 t / \tau$)¹⁰². O efeito dessa lâmina é essencialmente tornar um feixe linearmente polarizado em elipticamente polarizado. Assim, a componente polarizada no modo T.E. apresenta uma perda por reflexão nas superfícies de Brewster presentes no ressonador¹⁰⁴. A lâmina é colocada no ângulo de Brewster (β) dentro do ressonador e seu eixo óptico está contido no plano da superfície do cristal. O eixo óptico pode ser rodado nesse plano e, sendo α o ângulo entre esse eixo óptico e o campo elétrico do modo T.M. do laser, a diferença de fase, ϕ , entre as componentes ortogonais do campo elétrico é dada por:

$$\phi = \frac{2\pi (n_o - n_e) t}{\lambda \text{sen } \beta} (1 - \cos^2 \beta \cos^2 \alpha) \quad (194)$$

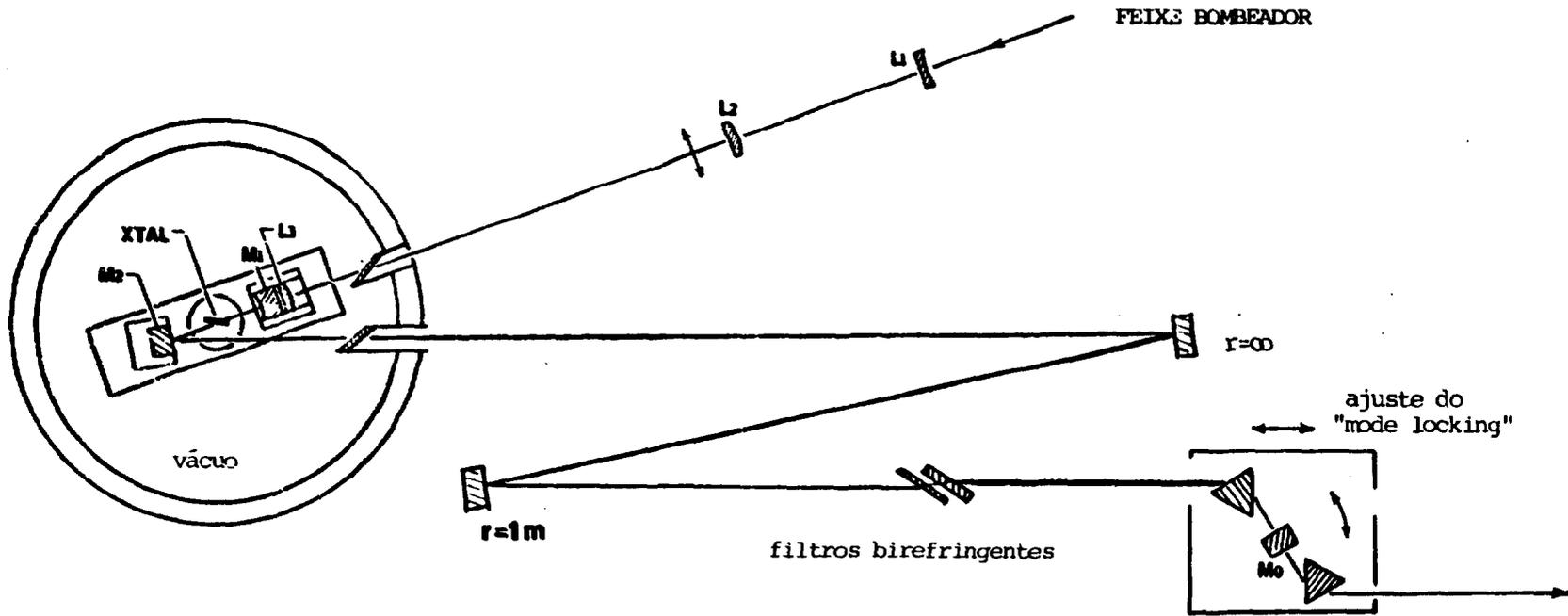


FIGURA 42. Arranjo experimental do laser na configuração de operação "mode-locked". O ajuste do ressonador é feito por um trans_ lador micrométrico que suporta o espelho M_0 e os prismas.

onde n_0 e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinários e t é a espessura da lâmina. Assim, quando ϕ é múltiplo de 2π , a polarização é preservada para esse comprimento de onda e portanto o modo do laser não sofre perdas por reflexão nas superfícies de Brewster. Variando-se o ângulo α , faz-se a varredura em comprimento de onda. Assim, o comprimento de onda de sintonia é dado por:

$$\lambda = \lambda_p/m (1 - \cos^2 \beta \sin^2 \alpha) \quad (195)$$

onde $\lambda_p = (n_0 - n_e)t/\sin \beta$ e m é um inteiro. A utilização de várias lâminas com diferentes espessuras permite a eliminação de ordens maiores. A resposta em frequência de um conjunto de lâminas é função do número delas e do número de suas superfícies em ângulo de Brewster dentro do laser. No nosso caso, uma combinação de lâminas de safira com espessuras de 1mm e 4mm já é suficiente para reduzir a largura de banda para dezenas de GHz.

Os pulsos gerados pelo laser de centro de cor foram analisados por um Fabry-Perot de varredura que permite determinar a sua composição em frequências. Para medir as formas de pulso utilizou-se uma técnica de geração da frequência soma¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. A técnica consiste em se utilizar um interferômetro de Michelson modificado de maneira a se ter dois trens de pulso com um atraso temporal ajustável entre eles. Um esquema do auto correlador é mostrado na Figura 43. A mistura subsequente desses pulsos num cristal não linear (KDP, com espessura de 2mm) fornece uma intensidade de segundo harmônico que é função da intensidade do pulso, sua forma e o atraso entre eles. A técnica de autocorrelação foi inicialmente demonstrada na medida de pulsos com largura temporal na faixa de picosegundos. Para as intensidades obtidas com o laser operando no regime "mode-locked", efeitos ópticos não lineares da resposta dielétrica do meio são facilmente detectáveis. Para uma revisão desse tópico, veja a referência (110). Para a geração eficiente deste segundo harmônico é necessário que as duas ondas permaneçam em fase. Devido à dispersão normal na região óptica, a radiação incidente (frequência ω) e a radiação gerada (frequência 2ω) apresentam velocidades de fase diferentes. Para cristais uniaxiais (que apresentam dois índices de refração), é possível compensar essa diferença pela sua birefringência natural. No nosso caso utilizamos cristais de KDP. Assim, pela escolha da polarização correta e da direção de propagação, é possível se obter a igualdade dos índices de refração de cada onda. No caso deste autocorrelador¹¹¹ as ondas incidentes são polarizadas paralelamente, e o ângulo de "phase matching" em relação ao eixo óptico é de 41° . O ângulo azimutal é de 45° .

Para uma introdução aos fenômenos de geração de segundo harmônico veja a referência (112). Para uma revisão das técnicas de autocorrelação, veja a referência (113). Na técnica utilizada, os dois trens de pulso são focalizados no cristal de KDP, de maneira que o feixe se combine dentro do cristal. Nessa combinação, as ondas eletromagnéticas se propagam nas direções \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , sendo que a direção $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ é a direção de propagação para o "phase matching".

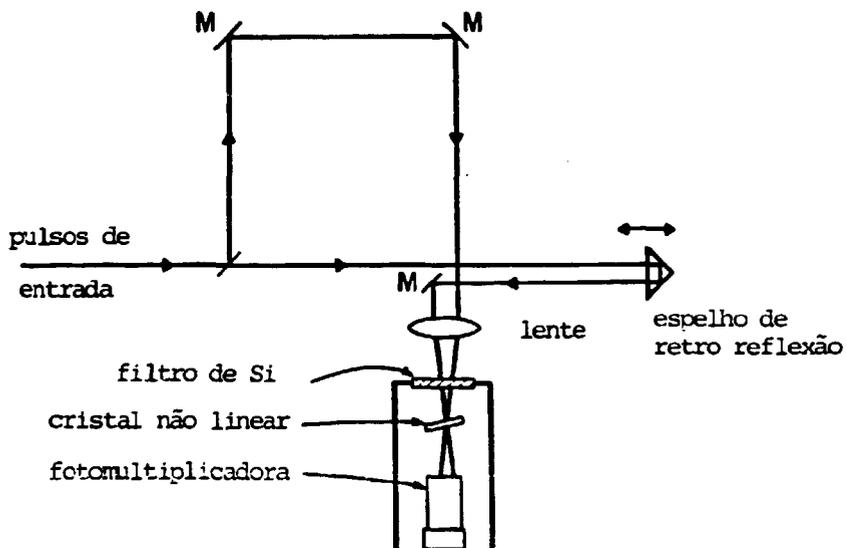


FIGURA 43. Autocorrelador para medida da forma temporal dos pulsos do laser. O prisma de retroreflexão pode ser translacionado, provocando um atraso entre os pulsos.

Assim, na ausência de um dos feixes, a direção de incidência não coincide com a direção de "phase matching" e não há geração eficiente de 2º harmônico. O corre-lador é livre de ruído de fundo.

A intensidade do segundo harmônico gerado é proporcional à superposição temporal dos pulsos:

$$I_{S.H.}(\tau_d) = \int I(t) I(t + \tau_d) dt \quad (196)$$

onde τ_d é a diferença de tempo entre pulsos. Essa diferença é controlada pelo deslocamento de um prisma de retro-reflexão ("corner cube") que reflete o feixe paralelamente à direção de incidência. Deslocando o prisma obtém-se um atraso que é dado por $2/c$ vezes o deslocamento (6,6 ps/mm). Esse deslocamento é feito por um alto falante operando no intervalo de frequências de aproximadamente 22 Hz, o suficiente para a sua leitura em um osciloscópio. Para a medida deste tempo utiliza-se um motor de passo que translaciona precisamente o alto falante e o prisma retrorefletor. Assim é possível visualmente otimizar os pulsos gerados e posteriormente obter o traço preciso do autocorrelador¹¹⁴.

Para pulsos dados pela expressão (193), a função de correlação é dada por¹¹⁵:

$$G(\tau_d) = (4 \tau_p) \frac{\cos h \tau_d / \tau_p - \tau_d / \tau_p \operatorname{sen} h \tau_d / \tau_p}{\operatorname{sen} h^3 \tau_d / \tau_p} \quad (197)$$

Assim, a largura à meia altura do pulso de auto correlação ocorre em $\sim 1,55 \tau_p$. Portanto o valor medido no traço de autocorrelação é dividido pelo fator 1,55 para se obter a largura real de pulso.

XI.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DE DADOS

Os cristais de KCl:TL contendo centros de TL⁰(1) foram os mesmos utilizados anteriormente para a operação C.W. do laser. Para evitar o aquecimento dos cristais durante o bombeamento, o feixe foi modulado em 50% (com um "chopper"). Assim, as potências aqui descritas são as potências pico da saída do laser amostrada.

A operação no regime "mode locked" é então obtida com o ajuste do comprimento do ressonador, como já descrito. Observou-se uma dependência suave da forma do pulso dentro da região de ajustes em que se observou a geração de pulsos curtos. Uma vez obtida a operação na geração de pulsos curtos, estudou-se o comportamento dos mesmos em função da potência bombeadora. O resultado dessas medidas encontra-se na Figura 44. Nota-se o aparecimento de dois limiares, um para a ação laser per se e um segundo para a região de "mode locking" verdadeiro. Para potências de bombeamento inferiores à potência do segundo limiar, os pulsos

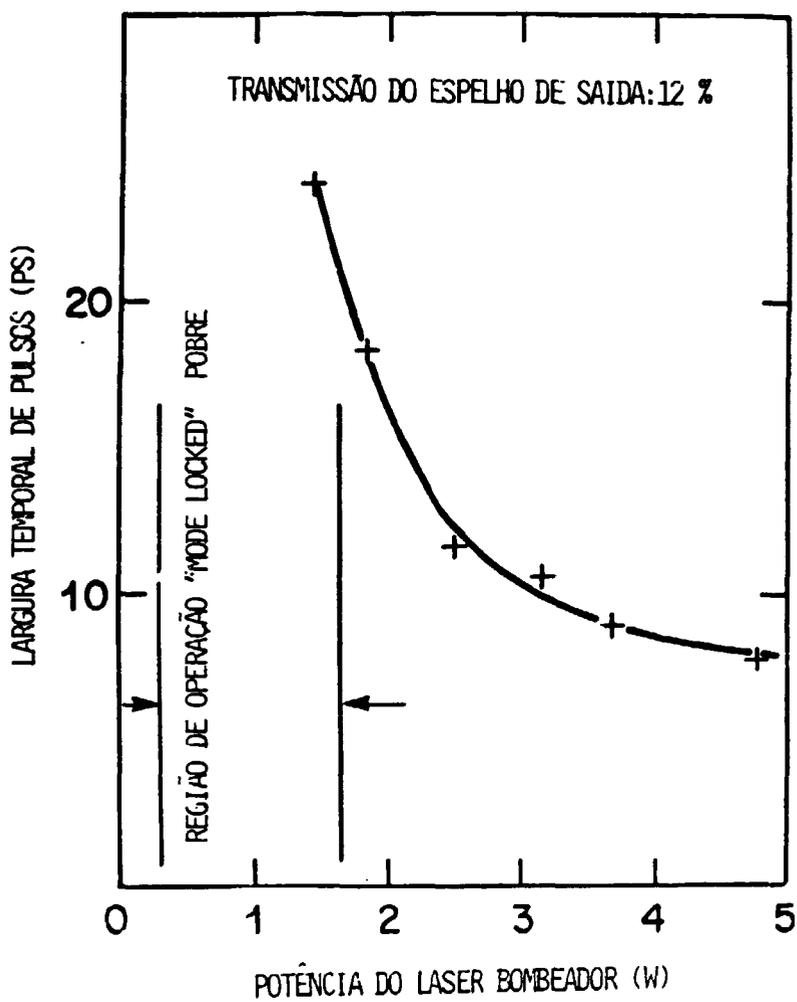


FIGURA 44. Largura temporal dos pulsos em função da potência do laser bombeador. A transmissão do espelho de saída é 12%.

apresentam um pico esparramado sobre um pedestal ainda mais largo; para potências acima do segundo limiar os pulsos têm uma forma limpa, como mostrado na Figura 45. Nota-se um decaimento monotônico na largura de pulso para potências acima do limiar. A potência média extraída é aproximadamente a mesma que a obtida no regime contínuo puro.

Estudou-se também a dependência da largura de pulsos em função da transmissão do espelho de saída. Os resultados desses estudos são mostrados na Figura 46. Quanto menor a transmissão dos espelhos de saída, menor a largura temporal do pulso gerado. Novamente observou-se que a operação "mode locked" só era obtida com transmissões abaixo de 45%.

A Figura 45 mostra a forma do pulso de autocorrelação, com a escala de tempo já dividida pelo fator 1,55, discutido anteriormente. Medidas simultâneas do espectro em frequência desse pulso produziram uma forma também proporcional a $\text{sen}^2 \frac{\nu}{\nu_p}$, que é a transformada de Fourier desses pulsos. O produto das meias larguras ($\Delta t_p \times \Delta \nu_p$) é da ordem de 0,3, conforme o esperado^{11,3}, o que mostra que os pulsos não têm excesso de largura de banda.

Esse comportamento dos pulsos do laser é determinado por um balanço entre dois fatores.

- 1) O efeito de alargamento dos vários elementos dispersivos na cavidade ;
- 2) A capacidade do ganho (que está variando rapidamente) de comprimir os pulsos;

Como mostrado na Figura 47, a modulação do ganho, e portanto a sua capacidade de produzir pulsos curtos, aumenta com a potência bombeadora. Esse aumento da modulação de ganho pode ser entendido considerando-se o tempo longo de decaimento (em comparação com o tempo de trânsito no ressonador) e a sua secção de choque relativamente baixa. Tomando uma absorção de 100%, cada pulso do laser só pode inverter $\sim 6 \times 10^{10}$ centros por pulso, com uma potência média de 1W. Portanto, a variação de ganho por pulso é dada por $\ln \Delta G = N \sigma_e / A$ que é da ordem de 8%/Watt. Como a potência não é absorvida em 100% ($\sim 75\%$ é absorvida), então a variação de ganho por pulso é $\sim 6\%$ /Watt. Portanto, para um limiar de 18% (12% de transmissão mais 6% de perdas internas), a variação de ganho para potências baixas é pequena comparada com o ganho de limiar. Mas como o tempo de decaimento é longo, o nível de ganho entre pulsos não decai significativamente e é acumulado até que o ganho de pico atinja um ganho de equilíbrio G_0 tal que o próximo pulso é suficiente para elevar o ganho total G acima do limiar ($G_0 + \Delta G > G_L$) (ver Figura 47b). Assim, como o sistema atinge o estado estacionário, a modulação do ganho é no máximo ΔG . Quando a potência de bombeamento aumenta, ΔG aumenta e o ganho de equilíbrio diminui (Figura 47c). Assim, a

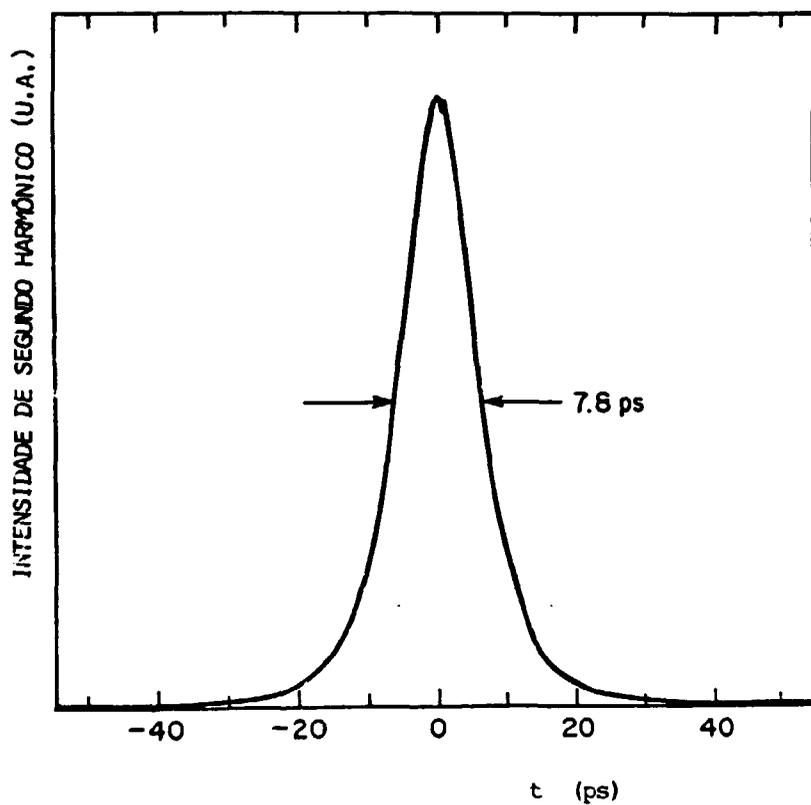


FIGURA 45. Forma de pulso medida com o autocorrelador. A escala já está devidamente normalizada para representar o tempo em escala real (veja o \bar{t}_x \bar{t}_y).

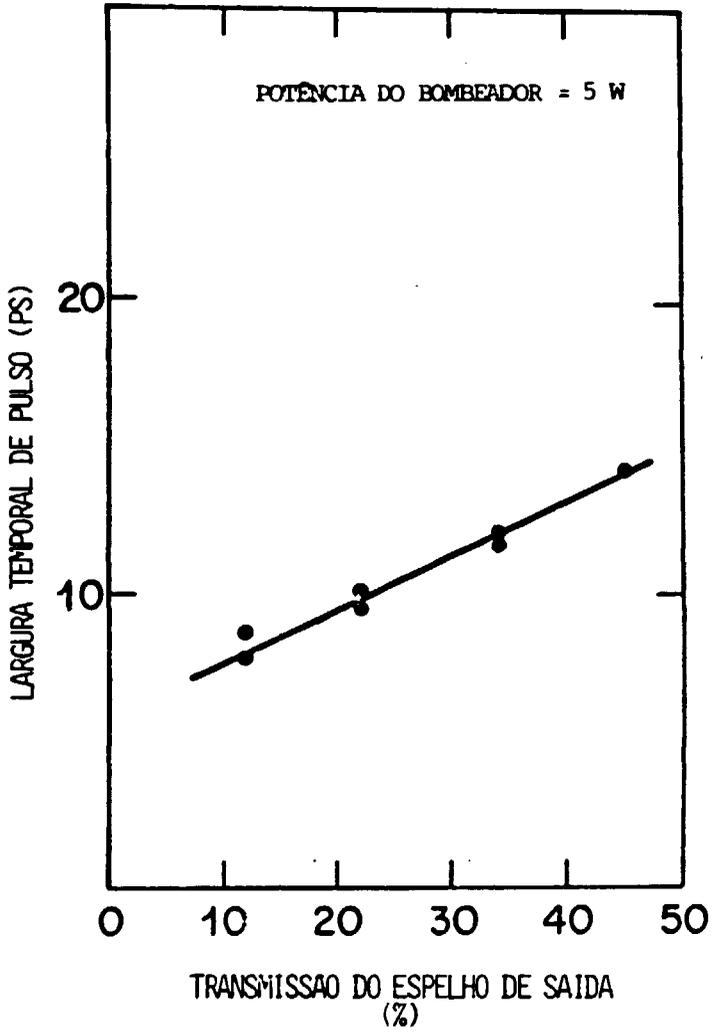


FIGURA 46. Largura temporal dos pulsos em função da transmissão do espelho de saída. A potência bombeadora é de 5W.

modulação do ganho é maior para potências mais altas e portanto os pulsos são mais curtos. Deve-se lembrar que a intensidade de campo eletromagnético dentro do laser aumenta com o aumento do ganho não saturado. Assim a taxa de decaimento estimulado, que depende linearmente da intensidade, é tanto maior quanto maior for a potência bombeadora. A taxa de decaimento estimulado é responsável pela modulação rápida do ganho.

Uma explicação similar se aplica para a dependência da largura de pulso com a transmissão do espelho de saída. Com o aumento da transmissão, a intensidade de pulso dentro da cavidade diminui, diminuindo, portanto, a variação do ganho devido à emissão estimulada. Assim, uma vez mais, a modulação do ganho é reduzida e os pulsos são, correspondentemente, alargados.

Essa análise qualitativa está de acordo com a explicação do modelo geral que estuda a variação do ganho como mecanismo de modelação dos pulsos¹⁰³ quando aplicado para sistemas com tempo de decaimento longo¹¹⁶. Além de explicar corretamente a dependência da largura de pulso com a energia do bombeador, o modelo ainda permite determinar a diferença entre o período do trem de pulsos do bombeador e o tempo de trânsito no laser de centro de cõr. Para a largura de pulso mínima e a potência máxima de bombeamento, o modelo prevê que essa diferença é de aproximadamente 0,4 ps, o que parece demasiadamente grande ($\sim 60 \mu\text{m}$) em comparação com o intervalo de operação "mode-locking" de lasers de corante. Além disso, o modelo prevê uma fraca dependência da largura de pulso com a transmissão do espelho de saída, contrariando os resultados experimentais.

O modelo também prevê corretamente, uma dependência mais fraca da largura de pulso com o comprimento da cavidade ($1 \text{ ps}/5 \mu\text{m}$) do que no caso de lasers de corante. Este resultado está de acordo com a estabilidade do laser de $\text{Tl}^0(1)$ operando no regime "mode-locked", estabilidade esta decorrente do longo tempo de decaimento que faz com que a taxa de decaimento espontâneo seja desprezível em relação aos outros mecanismos de modulação do ganho. No caso de lasers de corante, o tempo de decaimento é da ordem do tempo de percurso no ressonador.

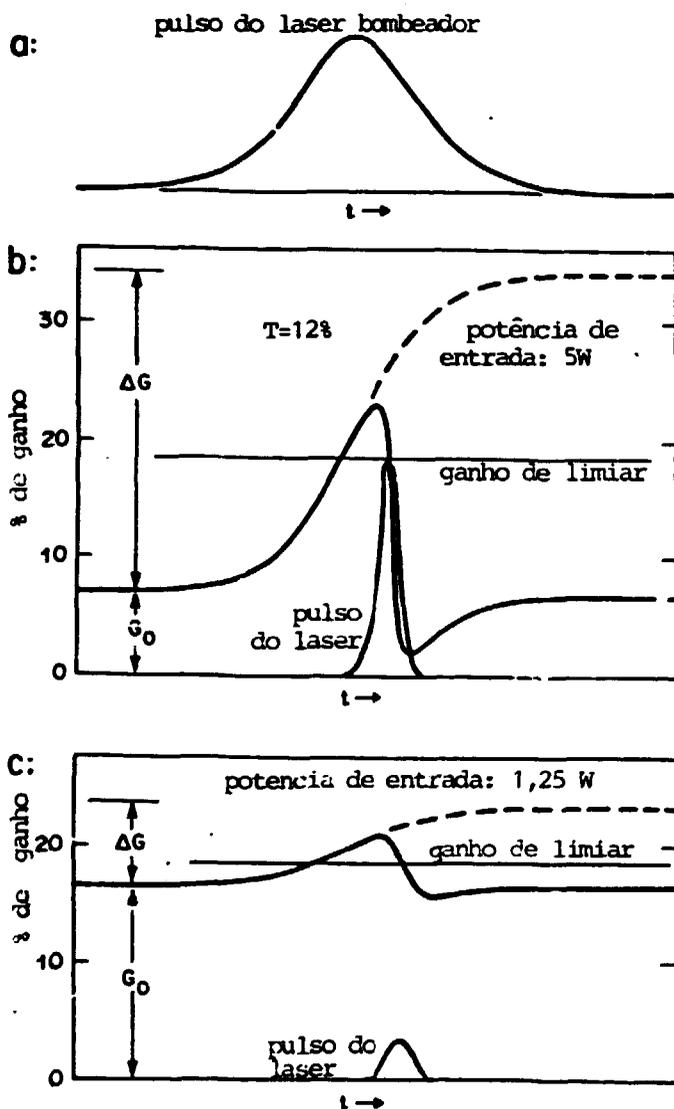


FIGURA 47. Análise temporal do mecanismo de formação dos pulsos para duas potências de bombeamento. A figura a mostra a largura temporal do pulso bombeador. A figura b representa a modulação do ganho para uma potência do bombeador de 5W e a figura c é a modulação do ganho para uma potência bombeadora de 1,25W. A linha de limiar é assumida a mesma para ambas as situações. Nota-se que a modulação é mais profunda para a potência bombeadora mais alta.

XII. DISCUSSÃO DA OPERAÇÃO DO LASER DE $Tl^0(1)$ EM KCL

Foram estudadas as propriedades dos centros de cor $Tl^0(1)$ em KCL como meio laser ativo. Na operação contínua, visando a extração de potência com largura de banda larga, obteve-se potências de até 1,2W no pico da banda de emissão laser ($1,52\ \mu\text{m}$), bombeando-se o meio ativo colinearmente com um laser de Nd:YAG (a potência fornecida, neste caso, foi de 6W). O laser é sintonizável dentro do intervalo de comprimentos de onda $1,4\ \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1,6\ \mu\text{m}$. A cavidade básica utilizada foi a de três espelhos com compensação astigmática, onde o meio pode ser eficientemente bombeado por um outro laser. A espessura dos cristais neste tipo de ressonador é da ordem de $\sim 2\ \text{mm}$. Devido a problemas de estabilidade dos centros com a ação conjugada da temperatura e potências altas de bombeamento, esses centros devem ser operados a baixas temperaturas ($\sim 77\ \text{K}$). Isso acarreta na utilização dos cristais em criostatos, que devem ser mantidos em vácuo. Além disso, cuidados especiais no manuseio do cristal e do sistema de vácuo são necessários para evitar a presença de água. As moléculas de água apresentam uma absorção no primeiro sobretom vibracional que coincide com a banda de emissão do laser. Apesar disso, as potências de bombeamento de limiar estão na faixa de algumas centenas de mW.

Com o uso desses centros como meio laser ativo, desenvolveu-se uma configuração de cavidade que usa uma única grade de difração para obtenção da operação laser em um único modo longitudinal. Essa configuração permite a sintonia do laser com um único controle, ou seja, a sintonia da grade de difração. Foi mostrado, tanto experimentalmente como teoricamente, que pela escolha apropriada dos parâmetros da cavidade, os modos competidores ("hole burning modes") podem ser completamente suprimidos. Em particular, mostrou-se, tanto teórica como experimentalmente, que o espaçamento dos modos $\delta\nu$ de "hole burning" espaciais só é igual a $c/4d$ (d é a distância entre o espelho mais próximo e o meio ativo) quando a resolução dos elementos de sintonia $\delta\nu$ é muito maior que $\Delta\nu$ ($\delta\nu \gg \Delta\nu$).

Obteve-se também as condições para operação laser em uma única frequência. Para uma dada distribuição de população máxima, é sempre possível, no caso de uma rede de difração, determinar as condições de operação para se obter uma única frequência longitudinal. Obteve-se larguras de linha de $0,01\ \text{cm}^{-1}$, numa montagem sem estabilização mecânica da cavidade. Esse método pode ser utilizado em qualquer meio laser ativo compacto.

Operou-se também o laser de centros $Tl^0(1)$ no regime de bombeamento síncrono. Utilizou-se como fonte de bombeamento um laser de Nd:YAG no regime "mode-locked", que apresenta um trem de pulsos com período de 10 ns e largura de pulso de $\sim 20\ \text{ps}$. O comportamento dos pulsos gerados pelo laser de centro de cor foi distinto do obtido com os lasers de corante. Em lasers de corante, os pulsos mais curtos são obtidos com transmissões do espelho de saída altas e

potências bombeadoras próximas ao limiar. No laser de $Tl^2(1)$ em KCL, os pulsos mais curtos (-8 ps) foram obtidos com as menores transmissões dos espelhos de saída e as maiores potências bombeadoras possíveis. Essas diferenças são explicadas pela menor secção de choque de emissão dos centros de $Tl^0(1)$ e por apresentarem um tempo de decaimento muito mais longo que o tempo de trânsito dos fótons no ressonador. Esse tempo longo é o responsável pela obtenção de pulsos muito estáveis quanto à sua forma temporal e à sua intensidade.

Em particular, essas vantagens do laser de $Tl^0(1)$ em KCL possibilitaram a obtenção do laser de sôliton¹⁶. Neste tipo de laser, a configuração básica é a do laser de $Tl^0(1)$ operando no regime "mode-locked" e uma parte do pulso de saída sofre compressão numa fibra ótica preservadora da polarização. A largura de pulso obtida depende do comprimento da fibra, sendo facilmente obtidos pulsos com até 0,2 ps. Devido às propriedades de propagação do pulso, no regime em que se forma o sôliton, esses resultados têm importância capital na utilização de fibras óticas em telecomunicações, onde se deseja propagar o maior número de informações no maior percurso possível, sem estações repetidoras¹¹⁷.

APÊNDICE 1

Utilizando a aproximação dos elementos de matriz de $a(r)$ por r , pode-se, com o conhecimento das intensidades de oscilador experimentais, determinar o valor do elemento de matriz radial. Da expressão (63) temos que:

$$f_{ab} = \left[\frac{2m}{9 \hbar^2} \right] E_{ab} \xi \left| \langle r \rangle_{ab} \right|^2 \quad \text{A.1}$$

onde E_{ab} é a separação em energia dos níveis, m é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck, ξ é uma constante que considera os elementos de matriz da parte angular e a degenerescência relativa dos níveis.

$$\xi = \left[\langle a | r | b \rangle \right]_{\text{angular}}^2 \times \left[\frac{2j_b + 1}{2j_a + 1} \right] \quad \text{A.2}$$

onde j_b e j_a é o momento angular total dos níveis b e a , respectivamente.

Os valores dos elementos de matriz são normalizados ao valor de $\langle r \rangle$ entre os níveis $P_{1/2}$ e $S_{1/2}$.

A Tabela A.1 mostra os valores desses elementos envolvendo os níveis de interesse na mistura e os resultados dos cálculos teóricos da referência 22.

TABELA A 1

TRANSIÇÃO	ξ	f (EXPERIMENTAL) REFERENCIA 21	$\frac{\langle r_{ab} \rangle}{r(P_{1/2} \rightarrow S_{1/2})}$	
			TEÓRICO (REFERENCIA 22)	DE f EXPERIMENTAL
$6^2 P_{1/2} \rightarrow 7^2 S_{1/2}$	1	0,133	1	1
$6^2 P_{3/2} \rightarrow 7^2 S_{1/2}$	1	0,151	$\sqrt{2,03}$	$\sqrt{1,60}$
$6^2 P_{1/2} \rightarrow 6^2 D_{3/2}$	2	0,290	$-\sqrt{1,09}$	$-\sqrt{0,80}$
$6^2 P_{3/2} \rightarrow 6^2 D_{3/2}$	9/5	0,346	$-\sqrt{2,04}$	$-\sqrt{1,34}$
$6^2 P_{3/2} \rightarrow 6^2 D_{5/2}$	1/5	0,040	$-\sqrt{2,03}$	$-\sqrt{1,40}$

Os sinais relativos são obtidos pela inspeção visual das funções de onda da Figura 4.

REFERÊNCIAS

1. MARKHAM, J.J. "F - Centers in Alkali Halides", Solid State Physics (F.Seitz and D. Turnbull, eds.) Supp. 8, Academic Press, New York, 1966.
2. IMBUSH, G.F., and KOPELMAN, R., in "Laser Spectroscopy of Solids" (W.M. Yen and P.M. Selzer, eds.) Capítulo 1, Springer Verlag, Berlin (1981).
3. WEISENFELD, J.M., MOLLENAUER, L.F. and IPPEN, E.P., Phys. Rev. Lett. 47 1668 (1981).
4. MOLLENAUER, L.F., em CRC Laser Handbook, Sec. 2.1.3. "Color Center Lasers", CRC Press, Boca Raton (1981).
5. MOLLENAUER, L.F., Um capítulo de um livro da série "Handbook of Lasers", M. L. Stitch, ed., a ser publicado pela North Holland.
6. LUTY, F., em "Physics of Color Centers" (W.B. Fowler, ed.), capítulo 3, Academic Press, (1968).
7. MOLLENAUER, L.F., and OSLOM, D.H., Opt. Lett., 4 , 247 (1979).
8. MOLLENAUER, L.F., VIEIRA, N.D., and SZETO L., Phys. Rev. B, 17,5332 (1983).
9. VIEIRA, N.D., MOLLENAUER, L.F., SZETO, L.H., Solid State Comm. 50, 1037 (1984).
10. DELBECQ, C.J., HAYES W., O'BRIEN, M.C.M. and YUSTER, P.H., Proc. Roy.Soc. A 271, 243 (1963).
11. BARANOV, P.G., ZHITNIKOV, R.A., and MELNIKOV, N.I., Phys. Stat. Sol. 30,851 (1968).
12. ZHITNIKOV, R.A., KOLTSOV, V.B., and MELNIKOV, N.I., Phys. Stat. Sol. 26,371 (1968).
13. BARANOV, P.G., VESHCHUNOV, YU. P., ZHITNIKOV , R.A., and ROMANOV, N.G., / Phys. Stat. Sol. (b) 79, K 27 (1977).
14. VIEIRA, N.D., MOLLENAUER, L.F., IEEE J. Quant. Electr., QE-21, 195 (1985).
15. MOLLENAUER, L.F., VIEIRA, N.D., SZETO, L., Opt. Lett. 7, 414 (1982).
16. MOLLENAUER, L.F., STOLEN, R.H., Opt. Lett. 9, 13 (1984).
17. BARANOV, P.G., and KHRAMTSOV, V.A., Phys. Stat. Sol. (b) 101, 153 (1980).

18. GOOVAERSTS, E., ANDRIESEN, J., NISTOR, S.V., and SCHOMAKER, D., Phys. Rev. B., 24, 29 (1981).
19. GELLERMAN, W., LUTY, F., POLLACK, C.R., Optics. Comm. 39, 391 (1981).
20. MOORE, E., CHARLOTTE, ed. "Atomic Energy Levels", Vol. III, NSRDS - NBS 35, U.S. Gov. Printing Office, Washington.
21. GALLAGHER, A., and LURIN, A., Phys. Rev. A 136, 87 (1964).
22. NEUFFER, D.V., COMINS, E.D., Phys. Rev. A 16, 844 (1977).
23. KNOX, R.S., TEEGARDEN, K.F., "Physics of Color Centers", (Fowler, W.B., ed) Apêndice A, Academic Press (1968).
24. DELBECQ, C.J., GHOSH, A.K., and YUSTER, P.H., Phys. Rev. 151, 599 (1966).
25. DELBECQ, C.J., GHOSH, A.K., and YUSTER, P.H., Phys. Rev. 154, 797 (1967).
26. KNOX, R.S., Phys. Rev. 154, 799 (1967).
27. DELBECQ, C.J., GHOSH, A.K., TOYOZAMA, Y., YUSTER, P.H., Phys. Rev. B9, 4497 (1974).
28. ERMOSHKIN, A.N., KOTOMIN, E.A., EVARESTOV, R.A., and TALE, I.A., Opt. Spek trosk. 53, 112 (1982).
29. McLURE, D.S., "Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals", Solid State Physics, Vol. 9, (Seitz, F. and Turnbull, D., eds) Academic Press New York, (1959).
30. BARANOV, P.G., and KHRAMTSOV, V.A., Sov. Phys. Sol. State 21, 839 (1979).
31. PUymbroECK, W.V., ANDRIESEN, J., SCHOEMAKER, D., Phys. Rev. B 24, 2412 (1981).
32. BARANOV, P.G., DANILOV, V.P., ZHEKOV, V.I., MURINA, T.M., and PROKHOROV A. M., Sov. Phys., Sol. State. 23, 1067 (1981).
33. MOORE, E.C., ed. "Atomic Energy Levels", Vol. II, NSRDS - NBS 35, U.S. Gov. Printing Office, Washington.
34. WEISSBLUTH, W., "Atoms and Molecules", Academic Press, (1978), pg. 28.
35. WEISSBLUTH, W., "Atoms and Molecules", Academic Press, (1978), pg. 246.
36. Pelos cálculos da referência 18, esses elementos de matriz diferem por ~ 10%. Essa diferença é compensada por ajustes em γ e Δ .

37. DI BARTOLO, B., "Optical Interactions in Solids", John Wiley and sons.Inc. (1968).
38. DEXTER, D.L., Phys. Rev. 101, 48 (1956).
39. "Atomic Absorption Spectrophotometer", Perkin-Elmer, modelo 2380, Norwalk, Connecticut, U.S.A., 1980, Publicação 0993-9575.
40. "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry", Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, U.S.A., (1982) publicação 0993-8039.
41. SONDER, E., and SIBLEY, W.A., em "Point Defects in Solids" ,(Crawford, Jr. J.H., and SLIFKIN, L.M., eds.) Vol. 1, Plenum Press New York-London / (1972).
42. UETA, M. KONDO Y., HIRAI, M., and YOSHINAKI, T.J., J. Phys. Soc. Jpn. 26 , 1000 (1969).
43. WILLIAMS, R.T., and KABLER, M.N., Phys. Rev. B. 9, 1897 (1974).
44. BRADFORD, J.N., WILLIAMS, R.T., and FAUST, W.L., Phys. Rev. Lett., 35, 300 (1975).
45. FOWLER, W.B., em "Physics of Color Centers" (Fowler, W.B., ed.) Capítulo 2, Academic Press, 1968, New York-London.
46. HOBBS, L.W., HUGHES, A.E., and POOLEY, D., Proc. Roy. Soc. London A 335 , 167 (1973).
47. HARTEL, H., and LUTY, F., Z. Phys. 177, 369 (1964).
48. MOLLENAUER, L.F., and OLSON, D.H., Rev. Sci. Instruments 46, 677 (1975).
50. DEXTER, D.L., KLICK, C.C., and RUSSEL, G.A., Phys. Rev. 100, 603 (1955).
51. STONEHAM, A.M., and BARTRAM, R.H., Sol. Stat. Elect. 21, 1325 (1978).
52. BARTRAM, R.H., STONEHAM, A.M., Sol. Stat. Comm. 17, 1593 (1975).
53. AHLERS, F.J., LOHSE, F., HANGLEITER, T., SPACTH, J.M., and BARTRAM, R.H. , J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 17, 4877 (1984).
54. MOLLENAUER, L.F., and PAN, S., Phys. Rev. B 6, 772 (1972).
55. AHLERS, F.J., SPAETH, J.M., and MOLLENAUER, L.F., Phys. Rev. B 28, 1249 (1983).

56. FOCKELE, M., AHLERS, F.J., LOHSE, F., SPAETH, J.M., and BARTRAM, R.H., J. Phys. C : Solid State Phys. 18, 1963 (1985).
57. FOWLER, W.B., Cap.II no livro "Physics of Color Centers" (Fowler, W.B.,ed), Academic Press, New York and London (1968).
58. FRITZ, B., and MENKE, E., Solid State Comm., 3, 61 (1965).
59. MOLLENAUER, L.F., OLSON, D.H., Appl. Phys. Lett 24, 386 (1979).
60. MOLLENAUER, L.F., em Methods of Experimental Physics, vol. 15 (C.L. Tang , ed) Academic Press, New York 1979, Part. B.
61. HENDERSON, B., Opt. Lett. 6, 437 (1981).
62. MOLLENAUER, L.F. Opt. Lett. 5, 188 (1980).
63. MOLLENAUER, L.F., Comunicação privada.
64. SCHNEIDER, I., and MARRONE, M.J., Opt. Lett. 4 390 (1979).
65. SCHNEIDER, I., and MARQUART, C.L., Opt. Lett. 5, 214 (1980).
66. KOCH, K.P., LIFTIN, G., and WELLING, H., Opt. Lett. 4, 387 (1979).
67. SCHNEIDER, J., Opt. Lett. 7, 271 (1982).
68. KOECHNER, W., em Solid State Laser Engineering", Springer Verlag, New York Heidelberg Berlin (1979).
69. KOGELNIK, H., Li, T., Appl. Opt. 5, 1550 (1966).
70. YARIV, A., em "Quantum Electronics", 2ª ed., John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane Toronto, (1975).
71. SVELTO, O., em Principle of Lasers, 2ª ed., Plenum Press- New York and London, (1982).
72. BORN, M., WOLF, E., em "Principles of Optics", 5ª ed., Pergamon Press / (1975).
73. FOX, A.G., and Li, TINGYE, Bell Syst. Tech. J. 40, 453 (1961).
74. KOGELNIK, H., Bell Syst. Tech. Jour. 44, 455 (1965).
75. HANNA, C. D., IEEE J. Quantum Electr. QE-5, 483 (1969).
76. KOGELNIK, H. W., IPPEN, E., I., DIENES, A., and SHANK, C. IEEE J. Quantum electronics. Electr. QE-8, 373 (1972).

77. IRVINE, W. M., and POLLACK, J. B., *Icarus* 8, 324 (1968).
78. MOLLENAUER, L.F., em "Color Center Laser", um capítulo do livro "Laser Hand book", a ser publicado pela North Holland Pub. Co.
79. DELBECQ, C.J., HUTCHINSON, E., and YUSTER, P.H., *J. Phys. Soc. Japan* 36, 913 (1974).
80. BORN, M., and WOLF, E., em "Principles of Optics", 5ª edição, 1975, cap. 8.6
81. TANG, C.L., STATZ, H., and DEMARS, G., *J. Appl. Phys.* 34, 2289 (1963).
82. STATZ, H., and TANG, C.L. *J. Appl. Phys.* 35, 1377 (1964).
83. PIKE, C.T., *Opt. Commun.* 10, 14 (1974).
84. SCHRODER, H.W., DUX, H., and WELLING, H., *Appl. Phys.* 7, 21 (1975).
85. HERTEL, I.V., MULLER, W., and STOLL, W., *IEEE J. Quantum Electr.*, QE-13, 6 (1977).
86. SCHAFER, F.P., ed. em *Dye Lasers*. New York: Springer Verlag (1973) pg-66-79.
87. DENTRODER, W., ed. em *Laser Spectroscopy*. New York: Springer Verlag (1981) sec. 7.3.5 pg. 349.
88. GIBERSON, K.W., CHENG, C., DUNNING, F.B., and TITTLE, F.B., *Appl. Optics*, 21 172 (1982).
89. GERMAN, K.R., *Appl. Opt.*, 20, 3168 (1981).
90. GERMAN, K.R., *Opt. Lett.* 4, 68 (1979).
91. MAYSTRE, D., LAUDE, J.P., GACOIN, P., LEPERE, D., and PRIOV, J., *Appl. Opt.* vol. 19, 3099 (1980).
92. HARGRONE, L.E., FORK, R.L., and POLLACK, M.A., *Appl. Phys. Lett.*, 5, 4 (1964).
93. SVELTO, O., em "Principles of Lasers", seção 5.4.3, Plenum Press, New York and London (1982).
94. YARIV, AMNON, em "Quantum Electronics" 2ª ed., seção 11.3, John Wiley & Sons, New York-Chichester Brisbane-Toronto, (1975).
95. SIEGMAN, A. E., and KUIZENGA, D.J., *Opto-Electr.*, 6, 43 (1974).
96. KUIZENGA, D.J., and SIEGMAN, A.E., *IEEE J. Quantum Electr.* QE-6, 694 (1970).
97. KUIZENGA, D.J., and SIEGMAN, A.E., *IEEE J. Quantum Electr.* QE-6, 709 (1970).

98. FONTANA, J.R., IEEE J. Quantum Electr. QE-8, 699 (1972).
99. HAUSS, H. A., IEEE J. Quantum Electr. QE-11, 323 (1975).
100. FRIGO, N.J., DALY, T., MAHR, H., IEEE J. Quantum Electr., QE-13, 101 (1977).
101. AUSSCHNITT, C. P., JAIN, R.K., HERITAGE, J.P., IEEE J. Quantum Electr. QE-15, 912 (1979).
102. MOLLENAUER, L.F., BLOOM, D.M., Opt. Lett. 4, 247 (1979).
103. YASA, Z.A., Appl. Phys. B 30, 135 (1983).
104. BLOOM, A.J., Opt. Soc. Am., 64, 447 (1974).
105. KOECHNER, W., em "Solid State Laser Engineering", seção 9.1, Springer - Verlag New York Heidelberg Berlin (1976).
106. AUSSCHNITT, C.P., JAIN, R.K., Appl. Phys.Lett. 32, 727 (1978).
107. MAIER, M., KAISER, W., GIORDMAINE, J.A., Phys.Rev.Lett 17, 1275 (1966).
108. ARMSTRONG, J.A., Appl.Phys.Lett. 10, 16 (1967).
109. WEBER, H.P., J. Appl. Phys. 38, 2231 (1967).
110. HON, D., em "Laser Handbook" vol.3 (Stitch, M.L., ed.) cap. B2, (1979).
111. WEBER, H.P., MATHIEU, E., MEYER, K.P., J. Appl. Phys., 37, 3584, (1966).
112. YARIV, A., em "Quantum Electronics, 2ª edição, John Wiley Sons, New York (1975).
113. IPPEN, E.P., SHANK, C.V., em "Ultrashort Light Pulses", (ed. S.L.Shapiro) Cap. 3, na série Topics in Applied Physics, vol. 18, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1977).
114. FORK, R.L., BEISSER, F.A., Appl. Optics, 17, 3524 (1978).
115. HAUS, H.A., SHANK, C.V., IPPEN, E.P., Opt.Comm., 15, 29 (1975).
116. YASA, Z.A., Opt.Lett. 8, 277 (1983).
117. MOLLENAUER, L.F., STOLEN R.H., ISLAM, M.N., Opt.Lett. 10, 229 (1985).