

Estudo de Processos Foto-induzidos/Foto-estimulados em Sólidos Submetidos à Campos Intensos de Radiação

por

Mauricio Antonio Algatti

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado do aluno MAURICIO ANTONIO ALGATTI aprovada pela Banca Examinadora em Campinas, 28 de dezembro de 1990.

Carvalho

Orientador: Professor Dr. Carlos Alberto da Silva Lima

Tese apresentada ao
Instituto de Física "Gleb Wataghin",
da Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos
necessários para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Campinas, SP
20 de dezembro de 1990

IFG 012-02

Aos meus pais e irmãos

e aos meus amigos Sérgio e Vera

Conteúdo

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	ix
1 Introdução ao Problema	1
1.1 Considerações Preliminares	1
1.2 Descrição do Trabalho	3
2 Efeito Fotoelétrico Multifotônico em Sólidos	8
2.1 Introdução	8

2.2	Considerações Teóricas	17
2.2.1	Tratamentos Perturbativos	17
2.2.2	Tratamentos não Perturbativos	21
2.3	Método da Translação Espacial	28
2.4	Emissão Fotoelétrica Não-Linear no Limite Semi-Clássico	31
3	Geração de “Eletrons Quentes” em Superfícies Metálicas Frias: Teoria	49
3.1	Introdução	49
3.2	Teoria do Super-aquecimento Eletrônico em Metais Irradiados com um Laser Intenso	53
4	Geração de “Eletrons Quentes” em Superfícies Metálicas Frias: Ex- perimento	94
4.1	Introdução	94
4.2	O Equipamento Experimental: Parâmetros e Operação do Laser de Nd:vidro	97

4.3	O Arranjo Experimental	104
4.4	Resultados Experimentais	106
5	Resumo e Conclusões	127
	Apêndice A	136

Agradecimentos

Gostaria de deixar expresso aqui a minha gratidão à todos aqueles que me ajudaram nesta conquista.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto da Silva Lima pela orientação segura durante todos esses anos, pelas frutíferas discussões, por toda ajuda, enfim, por tudo aquilo que ele tem feito em prol de minha formação científica, como professor e como amigo. À Professora Dra. Miriná Barbosa de Sousa Lima pelas discussões, e principalmente pelo carinho e amizade com que me tratou desde que a conheci, e por acreditar na minha capacidade profissional, brindando comigo as minhas conquistas. Agradeço ainda ao casal Carlos Alberto e Miriná pelo ambiente familiar que sempre me proporcionaram em seu lar, no qual por muito tempo eu me senti como se estivesse em minha própria casa, em especial quando eu me encontrava só em Budapeste, Hungria. À Mônica de Sousa Lima, agora, Mônica Wäschle, pela amizade e pelo carinho com que sempre me tratou.

Agradeço ao Prof. Dr. Győző Farkas do Instituto Central de Física da Academia de Ciências da Hungria, Budapeste, por ter me proporcionado a realização da parte experimental deste trabalho no Laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos. Agradeço ainda a ajuda e as frutíferas discussões durante minha estadia na Hungria. Aos Profs. Drs. Csaba Tóth e Zoltan Horváth, por toda ajuda e amizade com que me brindaram, bem como à todo o pessoal do MTA-KFKI (Magyar Tudományos Akadémia-Központi Fizikai Kutató Intézet) pelo carinho e pela atenção com que sempre me trataram.

Agradeço ao Professor Dr. Luis Carlos Moura Miranda pelas discussões proveitosas sobre o tema do Capítulo 2 desta Tese, e pelo seu permanente estímulo à minha carreira científica. Ao Professor Dr. Helion Vargas pela amizade e pelo interesse em meu futuro profissional, demonstrado desde longa data. Ao Professor Dr. Paulo Hiroshi Sakanaka por todos os ensinamentos sobre os mistérios dos computadores e pela ajuda paciente e dedicada durante o processo de edição desta Tese pelo processador L^AT_EX

Agradeço aos amigos José Luiz, Alfredo, Omar, Cesar e Miriam pela convivência gratificante durante todos estes anos. Ao Omar a minha profunda gratidão pelo apoio fundamental durante o processo final de edição desta Tese.

Agradeço à Maria Ignez pelo desvelo e carinho com que sempre tratou dos meus interesses junto à secretaria de Pós-Graduação. Ao Professor Dr. Bernardo Laks pelo cuidado e interesse dispensados à minha pessoa. À Cidinha e ao Armando pela atenção sempre dispensada quando requisitada.

Agradeço ao Charles e ao Vasco pelo primoroso trabalho na confecção de parte considerável dos desenhos desta Tese.

E por último, nem por isso menos importante, aos meus pais, aos meus irmãos e aos meus amigos Sérgio Querino Brunetto e Vera Rubioli Brunetto por todos esses anos de convivência, sem a amizade dos quais teria sido insuportável carregar este fardo...

Resumo

O estudo de efeitos de campos eletromagnéticos intensos (lasers) sobre propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de materiais está hoje na ordem do dia. O contínuo desenvolvimento da técnica levou ao advento recente de pulsos lasers com altas concentrações de energia radiante e duração de alguns femtosegundos, levando a que já se fale hoje em potências de $10^{18} \text{ Watt/cm}^2$, até pouco tempo absolutamente inconcebíveis. Intensidades bem mais "modestas", de *Giga a Tera Watts/cm²*, estão se tornando lugar-comum nos Laboratórios de Estudos de Fenômenos Ultra-rápidos.

Esta tese aborda duas importantes questões no domínio dos fenômenos foto-induzidos e foto-estimulados, ultra-rápidos, excitados pela exposição de superfícies metálicas à ação de pulsos de laser IV com duração de pico e sub-picosegundos. Trata-se, especificamente, dos fenômenos de efeito fotoelétrico não-linear e da geração de profundos desequilíbrios térmicos entre elétrons e a rede, num metal, e suas consequências experimentais.

A geração de temperaturas eletrônicas muito maiores que a temperatura da rede tem sido alvo de intensa investigação nos últimos anos, em particular após o advento de lasers pulsando em regimes de duração de pico e sub-picosegundos. Tornou-se assim, possível excitar e testar fenômenos transientes que ocorrem em tempos inferiores ao tempo de relaxação energética entre elétrons e fonons. Logo surgiram fortes indicações experimentais do estabelecimento de profundas diferenças de temperatura (centenas a milhares de graus) entre elétrons e a rede.

Nosso trabalho focalizou a discussão das características principais da emissão térmica anômala de luz por alvos metálicos bombardeados com pulsos de laser IV ultracurtos. Desenvolvemos um sistema de computação numérica dos perfis de temperatura para elétrons (T_e) e íons (T_i) usando um modelo de balanço energético baseado na equação de transferência de calor a 1-d com acoplamento entre T_e e T_i . Discute-se o desequilíbrio térmico e sua conexão com a emissão anômala (corpo negro). Do ponto de vista experimental o problema foi, igualmente, atacado. Em nossas experiências, alvos de ouro foram submetidos à trens de pulsos com 500 ns de duração, compostos por pulsos de largura individual de 20 ps, separados entre si por ≈ 25 ns. Nossos resultados experimentais, expressos em estudos da dependência da intensidade da emissão anômala na intensidade do laser mostraram-se em muito boa concordância com nossa modelização teórica tanto para o desequilíbrio térmico elétron-rede como para o caráter não-inercial, corpo-negro, da emissão anômala.

Abordamos, também, o problema da emissão puramente fotoelétrica não-linear por superfícies metálicas expostas a pulsos intensos de um laser IV. Fenômeno de certa forma complementar ao abordado anteriormente, a emissão não-linear divide com a emissão termoiônica assistida a laser a composição da corrente fotoelétrica observada. Nossa formulação descreve o efeito considerando-o como resultante do tunelamento dinâmico de elétrons através da barreira de potencial metal-vácuo modificada pela presença do laser intenso. Um método não-perturbativo foi desenvolvido explorando o formalismo de transformações unitárias (em particular a translação espacial) para incorporar os efeitos do campo de laser intenso sobre a permeabilidade da superfície aos elétrons que com ela colidem, considerados como formando um gás de elétrons livres de Sommerfeld no metal. A aproximação WKB foi usada para computar a probabilidade de transição pela barreira modificada e assim pode-se calcular a carga e a corrente fo-

toelétrica média. Como caso específico calculamos a emissão fotoelétrica não-linear para um alvo de ouro ($\phi = 4,7 \text{ eV}$, $E_F = 5,5 \text{ eV}$) bombardeado com pulsos de 2 ns , $I = 0,2$ a $1,0 \text{ GWatt/cm}^2$ de um laser de CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu m$). Os resultados revelaram uma excelente concordância com dados experimentais disponíveis na literatura. Eles são consistentes com uma ordem de não-linearidade para o efeito bem menor do que se antecipava [$n \sim 2$ ao invés de $n \sim 40$ que resultaria de considerarmos $(\phi/E_{foton}) \simeq (4,7/0,12) \sim 40$] e, também com um rebaixamento dinâmico da barreira de potencial, induzido pelo laser, para um valor efetivo $\phi' \sim 0,2 \text{ eV}$.

Abstract

This Thesis is dedicated to the study of certain problems in the realm of ultrafast photo-induced and/or photo-stimulated phenomena that occur in metals subjected to pico and sub-picosecond IR laser pulses. We refer specifically to non-linear surface photoelectric effect and to the generation of deep thermal non-equilibrium between electrons and lattice and the consequences thereof.

The generation of an electron temperature much greater than the lattice temperature has received much attention in recent years in view of the advances in the techniques for production of pico and sub-picosecond laser pulses. Indeed, this has opened up the possibility to probe transient phenomena that take place when the pulse duration is less than the characteristic times for energy exchange between the electron and ion subsystems in metals. The experiments seem to be consistent with the theoretically advanced possibility of significantly large non-isothermality amounting, in some cases, to temperature differences of several hundred degrees between the two subsystems.

We have also discussed the main features of the anomalous thermal emission from metal targets bombarded with ultrashort infrared laser pulses. Numerical computations using an energy-balance model based on a 1-d heat flow equation where the electronic and lattice temperatures are coupled together have been carried out allowing us to predict the time profiles of both electronic and ionic temperatures. The large non-isothermality predicted is discussed and its existence tied to the appearance of the anomalous (black-body) emission. We have also examined the problem experimentally by bombarding samples of gold with a train of pulses from a mode-locked Nd:glass laser

($\lambda = 1,06 \mu m$) with overall length of around 500 ns and individual pulses 20 ps wide. Our experimental findings gave good support to our theoretical modelling for both the strong electron-lattice non-isothermality and for the non-inertial black body assumption for the anomalous emission from the ultra-hot electron gas.

As an almost complementary effect to the forementioned anomalous light emission, the non-linear pure photoelectric emission from the laser irradiated metal surface shares with the laser assisted thermionic photoemission the build up of the non-linear photoelectric current observed. We described it as the outcome of a dynamic tunneling of electrons through a laser modified (reduced) metal-vacuum barrier.

A non-perturbative approach was formulated which is based on exploring the use of a unitary transformation (specifically a space translation) to incorporate the effects of the intense laser field upon the surface permeability to the impinging electrons, assumed to form a Sommerfeld's free electron gas within the metal. The WKB approximation was then used to compute the electrons tunneling probability through the modified barrier and the integrated charge and average photocurrent calculated thereof. Calculations were made for the non-linear photoelectric emission from gold surfaces bombarded with 2 ns, 0.2 to 1.0 GWatt/cm², CO₂ laser pulses. The results were shown to be in excellent agreement with experimental results available in the literature. They were consistent with a much lower order of non-linearity for the photoeffect ($n \sim 2$ instead of a extremely unprobable $n = 40$, n being the effective number of photons absorbed) and with a dynamic field induced lowering of the potential barrier height to an effective value of $\phi' \sim 0.2 eV$.

Capítulo 1

Introdução ao Problema

1.1 Considerações Preliminares

Nosso trabalho consiste no estudo de processos fotoinduzidos ou fotoestimulados em sólidos sob ação de campos intensos de radiação eletromagnética.

Processos fotoinduzidos incluem toda a classe de processos cuja existência está vinculada à ação do campo de radiação sobre um sistema físico, inexistindo, portanto, na ausência daquele. Dentre estes processos, nosso trabalho se ocupa da emissão fotoelétrica multifotônica em metais, e da geração de elétrons super-quentes em superfícies metálicas frias. Processos fotoestimulados, por sua vez, referem-se a classe daqueles que ocorrem estando ou não o campo eletromagnético agindo sobre o sistema, sendo contudo extremamente favorecidos pela presença daquele. Como exemplo, de extrema importância para nosso trabalho, podemos citar o favorecimento da emissão termoiônica

decorrente do aquecimento do sólido pelo campo de radiação. Tal processo é de interesse singular no estudo da emissão fotoelétrica multifotônica, pois, na maioria das vezes, constitui-se num sério impedimento à observação experimental da corrente puramente fotoelétrica. De fato, como veremos no Capítulo 2, o inevitável aquecimento da superfície metálica, dadas as características das fontes óticas disponíveis, quando das primeiras tentativas de se observar aquele fenômeno, inviabilizou a observação do mesmo, retardando-a em mais de uma década em relação às primeiras previsões teóricas.

Embora o conceito de “*campo intenso*” se torne cada vez mais relativo, em decorrência do rápido desenvolvimento tecnológico, na área de lasers de potência, dizemos que o campo é intenso, no sentido que lhe emprestamos em nosso trabalho, quando os fenômenos por ele determinados, e que ocorrem no intervalo temporal em que ele atua sobre o sistema físico, resultam da absorção ou interação simultânea de dois ou mais “*quanta*” de energia (fotons) pelo/com o sistema, ou ainda, um campo será considerado intenso quando no processo de sua interação com algum sistema físico, seja um átomo, molécula, ou sólido, ocorrerem mudanças nas propriedades intrínsecas do sistema. (Por propriedades intrínsecas deve-se entender aquelas como os níveis de energia do sistema, potencial de interação entre suas partículas constituintes, etc.)

Para se ter uma idéia da amplitude das intensidades associadas ao conceito de campo intenso, i.e. dos limites atingidos com os avanços recentes [1], fala-se atualmente na obtenção de intensidades de $10^{18} \text{ Watt/cm}^2$. Pulsos lasers com tais intensidades abrem um novo horizonte de possibilidades permitindo atingir-se regimes relativísticos nunca antes conseguidos. Pode-se ter uma idéia de tal intensidade se considerarmos que um elétron na presença de tal campo apresenta uma energia cinética média da ordem da energia de ligação na primeira órbita de Bohr ($\langle E \rangle_{med} \simeq 13,6 \text{ eV}$; $\mathcal{E} \simeq 10^9 \text{ V/cm}$).

Um exemplo bastante ilustrativo das possibilidades abertas é a observação recente da geração de 33^o harmônico da radiação de um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1,064 \mu m$) por átomos de Ar submetidos à pulsos com intensidade de $10^{13} \text{ Watt/cm}^2$ [2].

Em nosso trabalho estaremos abordando fenômenos provocados por campos de intensidades menores, mesmo assim considerados intensos.

1.2 Descrição do Trabalho

Nosso trabalho aborda, basicamente, dois problemas de grande interesse atual junto à comunidade científica internacional, como se pode comprovar pela extensa literatura publicada (vide referências dos Capítulos 2, 3 e 4). Trata-se de: (a) emissão fotoelétrica multifotônica por superfícies metálicas submetidas à ação de pulsos de radiação eletromagnética de intensidade da ordem de 10^7 – $10^{10} \text{ Watt/cm}^2$ e (b) a geração de elétrons em profundo desequilíbrio térmico com a rede cristalina.

Os dois problemas acima constituem aspectos essencialmente complementares do processo de interação de radiação intensa com metais, uma vez que, nesse processo, a transferência de calor (energia cinética), para as partículas interagentes com o campo de radiação, i.e., os elétrons e os íons, é um processo praticamente inevitável. As sucessivas tentativas realizadas no sentido de se minimizar tal processo, como o encurtamento da duração dos pulsos lasers, criaram condições para se estabelecer uma situação de desequilíbrio entre os elétrons e a rede cristalina, originando, desta feita, um novo “tipo” de emissão termoiônica.

Em ambos os processos, contudo, existiam alguns pontos obscuros cuja elucidação constituía um desafio, por si só, extremamente estimulante. Por exemplo, no que se refere à emissão fotoelétrica não-linear, permaneciam algumas dúvidas, em particular, quanto à ordem do efeito, (i.e. o número de ftons absorvidos pelo eletron no processo de emissão) em experimentos realizados irradiando-se superfícies de ouro com pulsos de um laser de CO_2 ($I \simeq 1 \text{ GWatt/cm}^2$; $\tau \simeq 4 \text{ ns}$). Haviam evidências experimentais sugestivas de um possível *tunelamento eletrônico dinâmico*, onde os eletrons envolvidos “perceberiam” uma função trabalho ϕ' com valor muito abaixo daquele que caracteriza o metal na ausência do campo. Este resultado, aparentemente surpreendente, levou-nos à abordar teóricamente o problema de um ponto de vista alternativo, bastante diferente dos utilizados até então. Nossa formulação utiliza o formalismo das transformações unitárias, a exemplo do que fora feito, anteriormente, em nosso Grupo, com outros problemas envolvendo a interação de campos eletromagnéticos intensos com a matéria [3]. Nossa formulação, e os resultados por nós obtidos, constituem o objeto do Capítulo 2. Nosso modelo é simples, e bastante transparente nos seus aspectos físicos, e nossos resultados se encontram em concordância bastante boa com os observados experimentalmente.

No transcorrer dos trabalhos teóricos interessamo-nos pela realização de experiências adicionais, as quais nos permitissem separar, de maneira confiável, a possível componente termoiônica, ainda presente na emissão eletrônica. Nesse sentido, aprofundando contatos de colaboração em marcha, meu Orientador, Professor Carlos Alberto da Silva Lima, aceitou convite do Instituto Central de Física da Academia de Ciências Húngara, em Budapeste, onde, em colaboração com o Professor Gy. Farkas, chefe do Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos, foram realizados tais experimentos, pelos quais assumi diretamente a responsabilidade em todas as suas fases, como parte integrante de

meu projeto de Tese.

Nosso interesse centrava-se na identificação e caracterização da ocorrência de um pronunciado desequilíbrio térmico entre eletrons e íons em superfícies metálicas submetidas à campos intensos. Optamos, então, por investigar dentre os mecanismos presentes na relaxação térmica do “*gás de eletrons livres quentes*”, aquele que possibilitasse a identificação inequívoca de tal ocorrência. Nossa escolha recaiu na emissão de radiação pelo gás de eletrons, a qual, segundo estimativas teóricas, deveria ocorrer simultaneamente à ação do pulso laser sobre o metal. Nosso experimento permitiu medidas criteriosas do comportamento da radiação eletromagnética emitida pelos eletrons super-quentes, e sua dependência na intensidade e duração dos pulsos de radiação, estes, provenientes de um laser de Nd:vidro operando em regime de mode-locking. Com base em nossos resultados, foi-nos possível, à partir da análise teórica detalhada que procedemos, a elucidação de algumas dúvidas pendentes na literatura sob a factibilidade da geração desta situação anômala de desequilíbrio térmico eletron-rede em superfícies metálicas. Estes temas são objeto de extenso tratamento nos Capítulos 3 e 4 desta Tese.

Em resumo, o trabalho exposto nesta Tese se encontra organizado em cinco Capítulos e um Apêndice. Em cada um deles, a par da ênfase dada às nossas contribuições originais sobre os assuntos correspondentes, procuramos incluir uma ampla e atualizada resenha temática que esperamos aproveite ao leitor interessado. Após uma introdução geral no Capítulo 1, apresentamos, no Capítulo 2, nosso trabalho de investigação sobre o efeito fotoelétrico multifotônico. No Capítulo 3, procedemos a análise teórica do problema da geração de eletrons em acentuado desequilíbrio térmico com a rede cristalina. No Capítulo 4, abordamos os resultados das experiências que realizamos sobre o fenômeno discutido Capítulo 3. Finalmente, no Capítulo 5, apresentamos

e discutimos as conclusões de nossa Tese e mencionamos as perspectivas de trabalhos futuros a ela correlacionados, a serem desenvolvidos em nosso Grupo de Pesquisa. No Apêndice A, detalhamos a obtenção de algumas das fórmulas por nós utilizadas, dentro do modelo de gás de elétrons livres, no cálculo da constante de acoplamento elétron-fonon. A bibliografia pertinente se encontra apresentada no final de cada capítulo.

Bibliografia

- [1] P. Bado, J. S. Coe, J. Squier, F. Salin, C.-Y. Chien, J.-P. Tapié, and G. A. Mourou; *“Ultrahigh Peak Power Generation: Present and Future”* published in *“Ultrafast Phenomena VII”*, pag. 92, Springer Series in Chemical Physics, vol. 53; edited by C. B. Harris, E. P. Ippen, G. A. Mourou and A. H. Zewail, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1990).
- [2] L. A. Lompré, A. L’Huillier, M. Ferray, and G. Mainfray; *“Very High Order Harmonic Generation”*, idem, idem, pag. 96.
- [3] C. A. S. Lima and L. C. M. Miranda; *“Unitary Transformation Methods in Intense Fields Atomic Physics”*, in *“Essays in Theoretical Physics”*, in honour of Dirk Ter Haar, edited by W. E. Parry, Pergamon Press, UK, (1984).

Capítulo 2

Efeito Fotoelétrico Multifotônico em Sólidos

2.1 Introdução

A extensão desta introdução é bem reveladora da intensa atividade teórica e experimental de que tem sido objeto este tema. De fato, o efeito fotoelétrico multifotônico em sólidos, ou seja, a emissão eletrônica pela superfície de um sólido decorrente da absorção simultânea de dois ou mais ftons por eletron foi alvo de investigação teórica já no início dos anos 50 [1], antecipando em treze anos a observação experimental efetiva do mesmo [2], após o advento dos lasers operando em regime pulsado. O trabalho pioneiro [1], consiste basicamente numa extensão direta do formalismo para um foton [3] ao caso em que são necessários dois ftons para superar a barreira. Os autores apresentam ainda sugestões quanto à viabilização experimental do efeito com as fontes disponíveis na época. Seguiram-se numerosos trabalhos explorando as diversas peculiaridades teóricas

[4]–[15] e experimentais [16]–[20] do efeito. O grande interesse despertado pelo fenômeno na comunidade científica internacional, à partir de sua primeira observação experimental, pode ser avaliado pelos extensos e criteriosos trabalhos de revisão publicados ao longo da década de 70 [21]–[29].

A investigação experimental do efeito fotoelétrico multifotônico em sólidos, particularmente em metais, caracteriza-se pela existência em sua fase inicial de dois períodos notadamente distintos, com relação às intensidades usadas, resultantes mais das limitações tecnológicas da época, do que do desejo dos pesquisadores.

O primeiro período, o qual se estende de 1963-1965 caracteriza-se pelo emprego de lasers operando no regime de oscilação livre, fornecendo um trem de pulsos irregulares, aleatórios com duração de $1 \mu s$ e potência média de 10 KWatt [30]. Tais pulsos na verdade provocavam a emissão eletrônica pela superfície metálica em decorrência, basicamente, do aquecimento da mesma, i.e. por emissão termoiônica.

O segundo período abrange a investigação experimental sistemática, tornada possível com o surgimento dos lasers operando em regime de pulsos gigantes [31]. Tais lasers forneciam pulsos de radiação com duração de dezenas de nanosegundos e potências da ordem de megawatts. Os primeiros resultados experimentais apontavam ainda, contudo, para a ocorrência de emissão termoiônica. Não obstante, trabalhos posteriores realizados com o tungstênio [32], ouro, tântalo e tungstênio [33], revelaram aspectos surpreendentes do fenômeno os quais não podiam ser explicados puramente com base na hipótese da emissão termoiônica [32], levantando-se então a possibilidade da ocorrência de “*emissão de campo*” assistida à laser ou tunelamento eletrônico foto-assistido em metais.

Dentre os inúmeros trabalhos publicados nesta fase inicial das pesquisas referentes à emissão eletrônica por superfícies irradiadas por pulsos lasers gigantes, o procedimento experimental à ser tomado no sentido de separar-se a “*componente fotoelétrica*” da “*componente termoiônica*”, resultante do aquecimento inevitável da superfície devido aos tempos envolvidos no processo de deposição de energia no metal (≈ 10 ns), foram estabelecidos de maneira inequívoca por Logothetis e Hartman [16,18]. Tal procedimento constitui-se de medidas da dependência funcional da intensidade de corrente eletrônica com a intensidade do laser, medidas da distribuição de energia dos eletrons emitidos, bem como de medidas do intervalo de tempo transcorrido entre o pulso de radiação absorvido pela superfície metálica e o pulso de corrente emitido pela mesma.

As medidas da energia dos eletrons ejetados permitiram identificar de forma inequívoca a ocorrência ou não de emissão termoiônica juntamente com a emissão fotoelétrica, uma vez que naquela o número de eletrons emitidos é máximo para energias cinéticas próximas de zero, enquanto que nesta o pico da distribuição se dá para a energia correspondente à diferença entre a função trabalho e a energia resultante da soma das energias dos fons absorvidos por cada eletron. Por sua vez, as medidas do intervalo de tempo transcorrido entre a incidência do pulso laser sobre a superfície e a emissão eletrônica permitiram, também, diferenciar os efeitos, pois no caso de emissão fotoelétrica não se observa nenhum atraso temporal entre o pulso incidente e o pulso de corrente emitido; i.e., a emissão fotoelétrica é “*instantânea*”, enquanto que na emissão termoiônica, resultante do aquecimento do sólido, o pico do pulso de corrente se encontra deslocado temporalmente em relação ao pico do pulso laser, estendendo-se por um intervalo de tempo maior que a duração deste último. Seu decaimento é determinado pelas propriedades térmicas do material [34]–[36] podendo ser observado diretamente uma vez que intervalos de nanosegundos se encontram muito acima dos limites de resolução

atingidos hoje em dia [37].

A problemática do “inevitável aquecimento” da superfície metálica foi contornada explorando-se o caráter vetorial da emissão fotoelétrica [38], i.e.; a dependência da intensidade da corrente emitida com a polarização do feixe de radiação incidente. Observou-se, assim, a emissão eletrônica produzida por pulsos de 30 ns com variação da temperatura superficial de apenas 10 K, devido à baixa absorção da radiação quando incidindo razante à superfície metálica; (alvo de Ag, $\theta \simeq 87^\circ$; $R \simeq 98-99\%$) [38].

Apesar de todas as precauções experimentais adotadas no sentido de se minimizar o aquecimento das superfícies metálicas estudadas, a observação do efeito fotoelétrico ficava limitada à intensidades que não excediam 10 MWatt/cm^2 devido à forte contribuição proveniente do aquecimento dos alvos investigados [18,26] impossibilitando a observação de efeitos não lineares de ordem superior a tres ou quatro. Tal problemática foi definitivamente contornada com o advento dos lasers operando em regime de picosegundos [37,26] os quais permitiram a investigação do efeito fotoelétrico multifotônico em regimes de intensidade nunca antes atingidos ($10^{10}-10^{11} \text{ Watt/cm}^2$). Foi possível, então, a investigação de um grande número de fenômenos novos tais como a emissão fotoelétrica não linear termicamente assistida [39], e a geração de eletrons em desequilíbrio térmico com a rede [40].

A contribuição mais notável, contudo, do advento de tais fontes de radiação foi a possibilidade da comprovação experimental de algumas proposições teóricas feitas em meados da década de 60 [7]–[9] e início da década de 70 [11] referentes ao comportamento da dependência funcional da intensidade da corrente fotoelétrica com a intensidade da radiação eletromagnética que a originou [26].

Estas teorias preveem a ocorrência de uma transição do efeito fotoelétrico não linear “*puro*” para a emissão de campo à medida que a intensidade do laser é aumentada [41,42]. As primeiras observações experimentais efetuadas forneceram, contudo, valores limiares de campo abaixo dos previstos teoricamente [41], o que foi atribuído às incertezas na determinação da intensidade do feixe laser. Investigações posteriores utilizando-se um trem de pulsos proveniente de um laser operando em regime de “*mode-locking*”, revelaram características surpreendentes do comportamento da intensidade da fotocorrente com a intensidade do laser [43], i.e.; a curva de intensidade da corrente \times intensidade do laser apresentava tres regiões com comportamentos distintos. A primeira, correspondente aos pulsos da parte ascendente do “*Trem de Pulsos*” obedecia a dependência funcional prevista pela Teoria de Perturbação. Para intensidades maiores, i.e.; para pulsos próximos ao pico do “*trem de pulsos*” a curva mudava de inclinação correspondendo às expectativas de “*emissão de campo*”. Para pulsos localizados na parte descendente do “*trem de pulsos*” a curva apresentava uma inclinação maior que a prevista pela Teoria de Perturbação, sendo atribuída à presença de um novo tipo de emissão termoiônica [40]. Tais diferenças no comportamento funcional da fotocorrente foram creditadas às diferenças na estrutura temporal dos pulsos que compreendiam a parte ascendente e descendente do “*trem de pulsos*” de saída do laser de Nd:vidro utilizado [43,44]. Estas observações, talvez porque não houvesse consenso quanto às explicações oferecidas, suscitaram novas investigações, que levaram à descoberta do fenômeno de ressonância no efeito fotoelétrico multifotônico em superfícies metálicas [45,28,29], amplamente investigado em Física Atômica [46,47].

O fenômeno de ressonância corresponde a uma abrupta mudança na dependência funcional da intensidade da fotocorrente com a intensidade do laser, quando a frequência do mesmo é variada de maneira à permitir a transição entre o efeito fotoelétrico envol-

vendo $n - 1$ fotons, para o efeito envolvendo n fotons, ou vice-versa; onde n é a ordem do efeito. Na região espectral próxima a transição, ($\Delta\lambda = 7 \text{ \AA}$; $\Delta\omega = 6,2 \text{ cm}^{-1}$), observa-se valores de n variando uma ordem de grandeza [45]. Tal descoberta permite à priori a medida da função trabalho com precisão de uma parte em 10^3 , sendo contudo o valor determinado, aquele correspondente à função trabalho na presença do campo laser intenso. A descoberta do fenômeno de ressonância permitiu ainda uma explicação mais convincente para os resultados obtidos no experimento acima mencionado [43]. A mudança de inclinação, (ordem do efeito fotoelétrico), observada para pulsos lasers correspondentes à parte descendente do trem de pulsos se devia à grande largura espectral dos mesmos ($\Delta\lambda \simeq 20\text{--}100 \text{ \AA}$), abrangendo o intervalo onde ocorre a ressonância, permitindo-se desta feita a ocorrência do efeito fotoelétrico envolvendo um número menor de fotons, resultando para a curva da intensidade da fotocorrente versus intensidade do pulso laser uma inclinação maior que a observada para os pulsos com menor largura espectral [45].

Estudos posteriores realizados com o ouro utilizando-se pulsos laser de duração de 4 ns provenientes de um laser de CO_2 ($\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$; $\hbar\omega_{foton} \simeq 0,117 \text{ eV}$) revelaram a ocorrência de emissão eletrônica que não podia ser explicada em termos da emissão fotoelétrica multifotônica ou da emissão termoiônica [48]–[52], (os resultados se encontram apresentados na Figura 2.1). De fato, para a emissão multifotônica seria necessário a absorção simultânea de 40 fotons por eletron emitido, ($\phi = 4,679 \text{ eV}$; $\hbar\omega = 0,117 \text{ eV}$), o que é altamente improvável [48]. No caso da emissão termoiônica observar-se-ia um pulso de corrente que se estenderia por um intervalo de tempo maior que a duração do pulso laser, e estaria atrasado em relação a este, o que não foi verificado [48,51]. Procurando explicar o efeito observado, aventuou-se a possibilidade dos eletrons adquirirem energia durante a ação do pulso laser por efeito Bremsstrahlung inverso [53] devido a alta probabilidade do mesmo para a frequência da radiação utilizada, dando origem ao

CORRENTE ELETRÔNICA DE PICO (x0,2 mA)

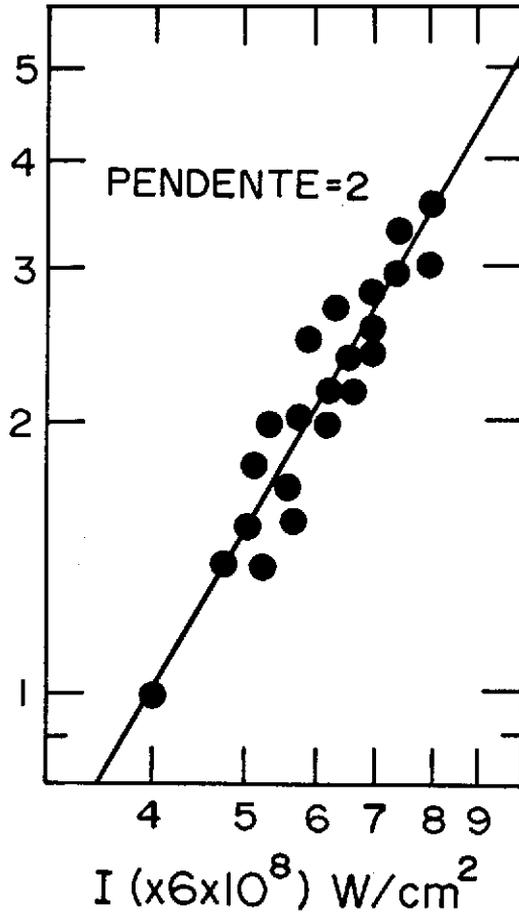


Figura 2.1: Efeito fotoelétrico multifotônico para o ouro submetido à pulsos de 4 ns de um laser de CO_2

chamado “*tunelamento dinâmico*” através da interface metal-vácuo, para o qual estes eletrons altamente energéticos “veriam” uma “função trabalho dinâmica efetiva” muito menor que aquela na ausência do campo, i.e.; $\phi' \simeq 0,112 \text{ eV}$. Na Figura 2.2 apresentamos um diagrama ilustrativo do processo. Buscando um melhor entendimento

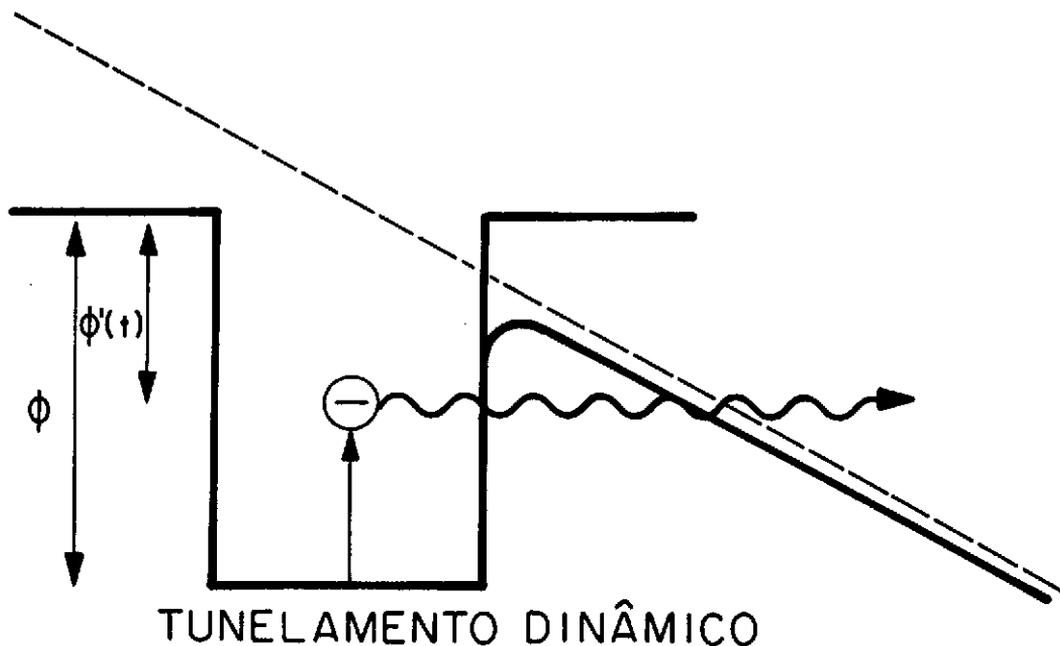


Figura 2.2: Diagrama ilustrativo do efeito tunel dinâmico

deste surpreendente fenômeno os autores realizaram uma outra experiência utilizando um laser de CO_2 , agora operando no regime de “mode-locking”, fornecendo um trem de pulsos de 2 ns (FWHM) separados por 25 ns . As medidas efetuadas apresentavam características análogas às obtidas anteriormente com um laser de Nd:vidro [43], ou seja, as curvas de intensidade da fotocorrente emitida versus intensidade da radiação laser apresentavam a particularidade da dupla inclinação, i.e.; os pulsos da parte ascendente do trem davam origem a uma inclinação extremamente pronunciada, (a qual variava algumas unidades de um disparo para outro), indicando que os pulsos localizados nesta parte do trem eram extremamente irregulares [51], enquanto que os pulsos localizados na

parte descendente davam origem a uma inclinação $n = 2,2$; ($n \equiv \partial \log I / \partial \log I_{LASER}$) apresentando comportamento reverso ao verificado para o laser de Nd:vidro [43].

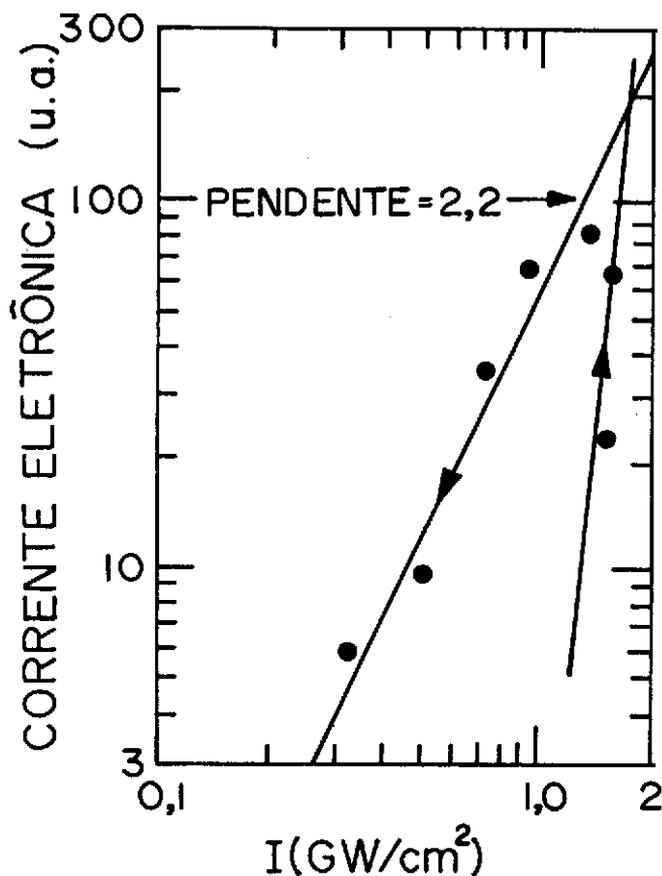


Figura 2.3: Efeito fotoelétrico multifotônico para o ouro submetido à ação de um trem de pulsos de um laser de CO_2

Os resultados obtidos para os pulsos localizados na parte descendente do trem de pulsos eram similares aos observados para o laser de CO_2 operando em regime de chaveamento Q (“Q-Switching”) [48,49], podendo ser explicados em termos do “tunelamento eletrônico dinâmico” através da barreira de potencial metal-vácuo. Os au-

tores utilizaram para explicar seus resultados o modelo de Keldysh [7] aplicado aos metais [8] valendo-se contudo da função trabalho como um parâmetro livre de ajuste o qual, conforme já mencionado, era significativamente menor que a função trabalho normal. Ponderações posteriores apontam para a necessidade de abordagens teóricas mais abrangentes para o problema [52].

O quadro experimental descrito acima sugeriu-nos a possibilidade da aplicação de um formalismo alternativo no sentido de se explicar estas características do fenômeno de uma outra perspectiva. O relato desta formulação, contrastando-a com outras abordagens teóricas do problema será o objeto da próxima seção.

2.2 Considerações Teóricas

2.2.1 Tratamentos Perturbativos

Os primeiros trabalhos abordando o efeito o fotoelétrico multifotônico exploraram a Teoria de Perturbação, baseando suas justificativas para isso na comparação entre a energia adquirida pelos eletrons no processo de interação com o campo de radiação eletromagnética e a energia característica do problema, que no caso da emissão por metais, é a função trabalho ϕ .

Tais trabalhos tem como ponto de partida a consideração de um “*gás de eletrons livres*” regido pela estatística de Fermi-Dirac e confinado em uma região do espaço pelo potencial:

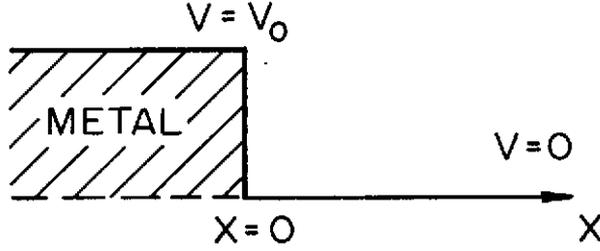


Figura 2.4: Potencial de aprisionamento eletrônico no modelo de gás de eletrons livres

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x > 0 \\ V_0 & x < 0 \end{cases}$$

onde x é o eixo perpendicular à superfície metálica, (vide Figura 2.4).

O movimento dos “eletrons livres” na presença do campo de radiação é descrito pela equação de Shroedinger [54]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \right] \Psi \quad (2.1)$$

onde $\vec{A}(\vec{r}, t)$ é o potencial vetor, o qual descreve o campo de radiação. A corrente eletrônica, tomada como função do momentum do eletron pode ser calculada à partir das soluções da equação (2.1), e será dada por:

$$\vec{J}(\vec{p}) = \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) - \frac{e^2}{mc} \vec{A} \Psi \Psi^* \quad (2.2)$$

A densidade de corrente total obtém-se tomando-se a média sobre a distribuição de Fermi $\mathcal{F}(\vec{p})$:

$$\vec{j} = \int d\vec{p} \mathcal{F}(\vec{p}) \vec{J}(\vec{p}) \quad (2.3)$$

No caso em que o campo eletromagnético é fraco, i.e., $e|\vec{A}|/mc^2 \ll 1$, a energia do eletrón na presença do campo eletromagnético ($\langle E \rangle_{med} = e^2 \mathcal{E}_0^2 / 4m\omega^2$) é muito menor que a energia característica do sistema (no caso dos metais a função trabalho ϕ), tem-se:

$$\Psi = \sum_{l=0}^{\infty} \psi_l \exp \left[-i(l\omega + \frac{E}{\hbar}) \right] \quad (2.4)$$

onde $E = p^2/2m$ é a energia eletrônica na ausência do campo de radiação; com $\psi_l \propto |\vec{A}|^l \propto |\mathcal{E}_0 c/\omega|^l$ e

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{E}} &= \vec{\mathcal{E}}_0 \sin \omega t \quad ; \quad \vec{A} = \vec{A}_0 \cos \omega t \\ \vec{\mathcal{E}} &= \frac{-1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad ; \quad \vec{A}_0 = \frac{\vec{\mathcal{E}}_0 c}{\omega} \end{aligned}$$

Substituindo-se o valor de Ψ dado pela equação (2.4) na equação (2.1), tem-se, separando-se os coeficientes da função $\exp[-i(l\omega + E/\hbar)]$, e retendo-se apenas os termos de menor ordem, o seguinte sistema de equações para as funções ψ_l [14,26]:

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V(x) - E - l\omega \right] \psi_l + \frac{i\mathcal{E}_0}{2\omega} \nabla \psi_{l-1} + \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\omega^2} \psi_{l-2} = 0 \quad (2.5)$$

Uma vez que os coeficientes deste sistema de equações são funções contínuas, pode-se expandir as funções ψ_l em termos de exponenciais cujos coeficientes são determinados impondo-se a continuidade sobre as funções ψ_l e suas derivadas na posição $x = 0$, i.e. na interface metal-vácuo [14]. Nessas condições, tem-se:

$$j_n = \int_{M_n}^{\infty} dp_x f_n(p_x) \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_F - p_x^2/2m}{KT} \right] \right\} \quad (2.6)$$

com

$$\begin{aligned} f_n(p_x) &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{eKT}{mc\hbar^3} p_x^2 [p_x^2 + 2m(n\hbar\omega - V_0)]^{1/2} \times \\ &\quad \left| D_n \left(i \left[n + \frac{p_x^2}{2m\hbar\omega} \right]^{1/2} \right) \right|^2 \left(\frac{e^2 \mathcal{E}_\perp^2}{2m\hbar\omega^3} \right)^n \end{aligned}$$

onde

$$M_n = \begin{cases} 0 & \text{se } V_0 < n\hbar\omega \\ \sqrt{2m(V_0 - n\hbar\omega)} & \text{se } V_0 > n\hbar\omega \end{cases}$$

onde $D_n(x)$ se obtém por iteração sucessiva de uma relação de recorrência [14]. Para $n = 0$ a equação (2.6) fornece o valor da corrente termoiônica à uma temperatura T [26].

Os resultados obtidos para a prata irradiada com um laser de Nd:vidro, são apresentados na Figura 2.5. A linha tracejada corresponde aos resultados obtidos para diversas intensidades quando não se leva em conta o aquecimento da superfície metálica pelo pulso laser, obtendo-se desta feita uma dependência da fotocorrente com a intensidade I_{LASER} do tipo $j \propto I_{LASER}^n$ com $n = 5$, resultado esperado, uma vez que para a prata $\phi = 4,74 \text{ eV}$ e $\hbar\omega = 1,17 \text{ eV}$. A curva contínua representa os valores obtidos quando o aquecimento é levado em conta. Observa-se um aumento na inclinação da curva indicando a ocorrência de emissão fotoelétrica envolvendo um número menor de ftons, como foi observado por exemplo com o tungstênio [39]. Pode ocorrer, também, a emissão termoiônica anômala [40,55,56], devido a criação de “*eletrons super quentes*” na superfície metálica fria, o que será objeto de nosso estudo nos Capítulos 3 e 4.

2.2.2 Tratamentos não Perturbativos

Os resultados discutidos na seção anterior deixam de ser válidos quando a intensidade do campo de radiação é tal que o valor do parâmetro de expansão exige a inclusão de vários termos para se obter a convergência da solução. Nestas condições o tratamento perturbativo se inviabiliza fazendo-se necessário lançar mão de formulações alternativas as quais à priori não impliquem em nenhuma restrição quanto ao valor da intensidade

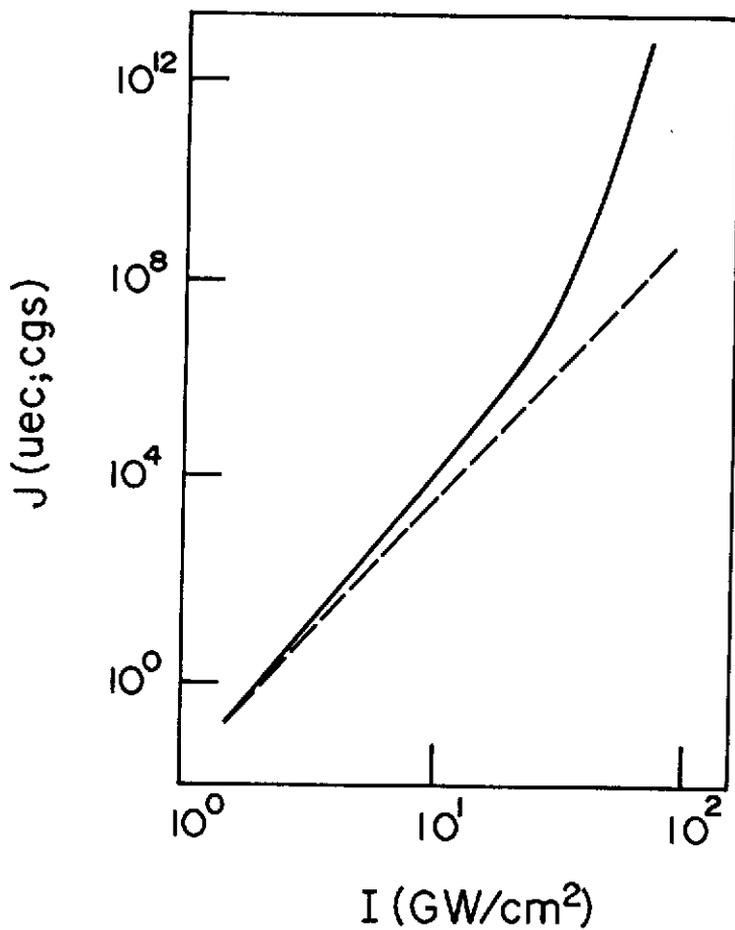


Figura 2.5: Corrente fotoelétrica multifotônica para a prata, sob a ação de um laser de Nd:vidro

da radiação eletromagnética interagente com os eletrons da superfície metálica.

O primeiro formalismo à adotar tal metodologia foi proposto por Keldysh [7] tendo sido aplicado com sucesso no problema da emissão fotoelétrica por Bunkin e Fedorov [8] e Silin [11]. O trabalho de Keldysh, pelo seu espírito pioneiro abriu novos horizontes na pesquisa em interação de campos eletromagnéticos intensos com a matéria, tendo sido objeto de extensos trabalhos de revisão [57]. O mérito principal do referido trabalho foi a obtenção das probabilidades de ionização para átomos e sólidos sob a ação de campos eletromagnéticos intensos cuja “frequência” é menor que a energia de ionização; i.e., campos não ressonantes, identificando para o fenômeno duas situações bastante distintas quando se compara a frequência do campo de radiação com uma frequência característica ω_t dos sistemas atômico e sólido. No caso atômico $\omega_t \equiv e\mathcal{E}_0/(2m_e I_0)^{1/2}$ e no caso dos metais $\omega_t \equiv e\mathcal{E}_0/(2m_e \phi)^{1/2}$, (onde \mathcal{E}_0 é o valor de pico do campo elétrico associado à onda eletromagnética interagente com o sistema físico, m_e é a massa eletrônica, I_0 é o potencial de ionização e ϕ a função trabalho).

No regime de baixas frequências, ou campos ultra-intensos, onde $\gamma_K \equiv \omega/\omega_t \ll 1$, (γ_K é o denominado parâmetro de Keldysh), obtém-se para o caso atômico [7]:

$$W_0 = \left[\frac{3\pi e \mathcal{E}_0}{8\hbar} \frac{I_0^{1/2}}{m^{1/2}} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m} I_0^3}{e\hbar \mathcal{E}_0} \left[1 - \frac{m\omega^2 I_0}{5e^2 \mathcal{E}_0^2} \right] \right\} \quad (2.7)$$

Notemos que quando a frequência do campo $\omega \rightarrow 0$ o resultado acima coincide com a expressão para a auto-ionização de átomos na presença de um campo elétrico dc [47].

No regime de altas frequências ou campos de intensidade moderada $\gamma_K \gg 1$,

obtém-se para o caso atômico [7]:

$$W_0 = A\omega \left(\frac{I_0}{\hbar\omega}\right)^{3/2} \exp \left\{ 2\left\langle \frac{I'_0}{\hbar\omega} + 1 \right\rangle - \frac{I'_0}{\hbar\omega} \left(1 + \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2m\omega^2 I_0} \right) \right\} \times \left(\frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{8m\omega^2 I_0} \right)^{I'_0/\hbar\omega + 1} \Phi \left[\left(2\left\langle \frac{I'_0}{\hbar\omega} + 1 \right\rangle - 2\frac{I'_0}{\hbar\omega} \right)^{1/2} \right] \quad (2.8)$$

onde A é um coeficiente adimensional da ordem da unidade; na expressão $\langle x \rangle$ simboliza a parte inteira de x , I'_0 é o potencial de ionização efetivo:

$$I'_0 = I_0 + \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4m\omega^2} = I_0 \left[1 + \frac{1}{2\gamma_K^2} \right] \quad (2.9)$$

o qual leva em conta a energia cinética média eletrônica $\langle E \rangle_{med} \equiv e^2 \mathcal{E}_0^2 / 4m\omega^2$ devido a oscilação do elétron na presença do campo eletromagnético intenso, e Φ é definida pela integral:

$$\Phi(z) = \int_0^z dy \exp(y^2 - z^2)$$

Notemos que a equação (2.8) corresponde à probabilidade de ionização pela absorção simultânea de n ftons; $n \equiv \langle (I'_0/\hbar\omega + 1) \rangle$.

A extensão destes resultados para o problema da emissão fotoelétrica, como já mencionado, foi realizada primeiramente por Bunkin e Fedorov [8]. Neste trabalho os autores consideraram o metal descrito por um potencial tipo degrau de Heaviside sob a ação de um campo de radiação descrito pelo potencial vetor $\vec{A}(t)$ na aproximação de dipolo [8]:

$$\vec{A}(t) = \frac{-\vec{\mathcal{E}}_0 \sin \theta}{\omega} \sin \omega t$$

onde $\vec{\mathcal{E}}_0$ é a intensidade do campo elétrico da onda eletromagnética e θ é o ângulo entre o vetor de propagação e a normal à superfície metálica.

No instante $t = 0$ o elétron é descrito por uma função de onda do tipo:

$$\Psi(x, t) = \exp\left(\frac{i \vec{k}^2}{\hbar 2m} t\right) \psi_{\vec{k}} + \int d\vec{p} c_{\vec{p}}(t) \psi_{\vec{p}}(x, t) \quad (2.10)$$

com $c_{\vec{p}}(0) = 0$ sendo a função de onda $\psi_{\vec{p}}(x, t)$, de acordo com Keldysh [7], descrita pela solução de Volkov [58,59]:

$$\psi_{\vec{p}}(x, t) = \psi_{\vec{p}-e\vec{A}(t)/c} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(t')\right)^2 \frac{dt'}{2m}\right] \quad (2.11)$$

A função de onda $\psi_{\vec{p}}(x, t)$ leva em conta os efeitos do campo intenso de radiação sobre o “*elétron livre*” fornecendo segundo Keldysh a descrição correta dos processos de tunelamento e emissão fotoelétrica multifotônica dada pelas equações (2.7) e (2.8).

No sentido de determinarmos a fotocorrente necessitamos calcular a probabilidade de transição eletrônica entre os estados $\psi_{\vec{k}}$ e $\psi_{\vec{p}}$ por unidade de tempo, a qual é dada por [54]:

$$\mathcal{W} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|c_{\vec{p}}(t)|^2}{t}$$

O resultado obtido é integrado sobre todos os valores possíveis de momentum dos elétrons emitidos e sobre todos os estados eletrônicos no interior do metal. Tem-se desta feita [8]:

$$\begin{aligned} j = & \frac{me\omega^{3/2}V_0^{1/2}\gamma^{3/2}\xi^{5/4}}{32\pi^6\hbar^{3/2}} \int_{\gamma_F}^{\gamma} dq \left[\frac{q}{(1+q^2)^{1/2}} \right]^{5/4} \frac{(1-q/\gamma)^{1/2}}{q^2} (q^2 - \gamma_F^2) \times \\ & \left| J \left[(\gamma - q) - \frac{(q\xi)^{1/2}}{(1+q^2)^{1/4}} \right] \right|^2 \times \sum_{n=n_{\min}}^{\infty} \theta \left[\left(\frac{n - \xi/2}{\xi} \right)^{1/2} - q \right] \left(n - \frac{\xi}{2} - \xi q^2 \right)^{-1/2} \\ & \times \exp \left\{ -2 \left[n \left(\sinh^{-1} \frac{-q}{(1+q^2)^{1/2}} \right) + \frac{\xi q^3}{2(1+q^2)^{1/2}} \right] \right\} \quad (2.12) \end{aligned}$$

onde

$$\gamma = \frac{(2mV_0)^{1/2}\omega}{e\mathcal{E}_z}; \quad \gamma_F = \frac{(2m\phi)^{1/2}\omega}{e\mathcal{E}_z}; \quad \xi = \frac{e^2\mathcal{E}_z}{2m\hbar\omega^3} = \frac{\phi}{\hbar\omega\gamma_F^2}; \quad \phi = V_0 - E_F$$

sendo

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

e $n_0 = \langle \xi(1/2 + \gamma_F^2) + 1 \rangle$; $\mathcal{E}_z = \mathcal{E} \sin \theta$, onde $\langle x \rangle$ tem o mesmo significado que na equação (2.8); sendo a função $J(x)$ definida por:

$$J(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{e^{z^2}}{(z - i\epsilon)^2(z - ix)^{1/4}}$$

A expressão (2.12) pode ser simplificada nos casos limites em que $\gamma_F \gg 1$ ou $\gamma_F \ll 1$. Para $\gamma_F \ll 1$ devemos levar em conta um número grande de termos na soma sobre n , permitindo-se substituir a soma por uma integral, resultando:

$$j \approx \frac{2\sqrt{6\pi} V_0}{4^4\pi^5 \phi} \frac{e^{7/2}\mathcal{E}_z^{5/2}}{(2m)^{1/4}\phi^{7/4}\hbar^{1/2}} \exp \left[\frac{-4 \sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3 \hbar e\mathcal{E}_z} \right] \quad (2.13)$$

Este resultado difere do obtido para a emissão em presença de um campo estático apenas quanto ao fator pré-exponencial [60]. Isto se deve à forma aproximada da função de onda $\psi_p(x, t)$ escolhida, uma vez que não são levados em conta os efeitos devido à carga imagem, resultante da ejeção eletrônica da superfície, sobre o estado final eletrônico.

No limite oposto, i.e.; $\gamma_F \gg 1$ podemos considerar apenas o primeiro termo da série na equação (2.12) resultando:

$$j = \frac{\rho e}{4\sqrt{6}} \frac{m\omega^2}{\hbar} \left(\frac{\phi}{\hbar\omega} \right)^{1/2} \exp(2n_0 - \xi\gamma_F^2) \left(\frac{e^2\mathcal{E}_z^2}{8m\phi\omega^2} \right)^{n_0} \quad (2.14)$$

onde $\rho = \langle \xi(1/2 + \gamma_F^2) + 1 \rangle - \xi(1/2 + \gamma_F^2)$.

A equação (2.14) descreve o efeito fotoelétrico devido a absorção de n_0 ftons. Este resultado é tanto melhor quanto maior for o valor do número de ftons n_0 envolvido na emissão eletrônica. Esta deficiência se deve principalmente à escolha da função de onda para descrever o eletron emitido, a qual não leva em conta os efeitos do campo eletromagnético sobre a barreira de potencial metal-vácuo [22].

O tratamento do problema levando-se em conta o movimento eletrônico paralelo à superfície metálica (transversal à emissão) foi executado por Silin [11], o qual utilizou o modelo de Sommerfeld para o metal assumindo-se que o campo eletromagnético não penetra no metal. O problema consiste em se resolver o sistema de equações [11]:

$$\left. \begin{aligned} i \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} &= \left[\frac{-1}{2m^*} \nabla^2 + V \right] \Psi(r,t) & x < 0 \\ i \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} &= \left[\frac{1}{2} \frac{\nabla}{i} + \frac{\mathcal{E}}{\omega} \sin \omega t \right]^2 \Psi(r,t) & x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

Adotando o sistema de unidades em que $e = \hbar = m = c = 1$ e assumindo soluções do tipo:

$$\left. \begin{aligned} \Psi(r,t) &= \psi(x,t) \exp \left\{ i \left[p_y y + p_z z - \frac{t}{2m^*} (p_y^2 + p_z^2) \right] \right\} & x < 0 \\ \Psi(r,t) &= \phi(x,t) \exp \left\{ i \left[p_y y + p_z z - \frac{t}{2} (p_y^2 + p_z^2) - \frac{\mathcal{E}^2}{2\omega^2} \int^t \sin^2 \omega t' dt' \right] \right\} & x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

obtéem-se as equações:

$$\left. \begin{aligned} i \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} &= \left[-\frac{1}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - V \right] \psi(x,t) & x < 0 \\ i \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} &= \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i \frac{\mathcal{E}}{\omega} \sin \omega t \right] \phi(x,t) & x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

cujas soluções são:

$$\psi(x,t) = \exp \left[it \left(V - \frac{p_z^2}{2m^*} \right) \right] \times \left\{ e^{ip_z x} - e^{-ip_z x} + \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \psi_l e^{-il\omega t - ip_l x} \right\} \quad x < 0 \quad (2.18)$$

e

$$\begin{aligned} \phi(x, t) = & \sum_{n, m=-\infty}^{+\infty} J_m \left(\frac{\mathcal{E}}{8\omega^3} \right) \exp \left[-q_n \left(x + \frac{\mathcal{E}}{\omega^2} \cos \omega t \right) + \frac{it}{2} q_n^2 \right] \left\{ -i \frac{p_x}{q_n} I_{n-2m} \left(\frac{\mathcal{E}}{\omega^2} q_n \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{q_{l+2m}^2 + ip_l q_n}{2q_n^2} I_{n-2m-l} \left(\frac{\mathcal{E}}{\omega^2} q_n \right) \psi_l \right\} \quad x > 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde

$$\begin{aligned} p_l(p_x) &= \sqrt{p_x^2 + 2m^* l \omega} \quad [Im(p_l) \geq 0] \\ q_n(p_x, E) &= \sqrt{2[V' + E(m^* - 1) - p_x^2 - n\omega]} \quad [Im(q_n) \leq 0] \\ E &= \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m^*} ; \quad V' = V + \frac{\mathcal{E}^2}{4\omega^2} \end{aligned}$$

$J_m(x)$ é a função de Bessel e $I_n(x)$ é a função de Bessel de argumento complexo; e

$$\psi_l = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \psi(0, t) \exp \left\{ it \left[l\omega + \frac{p_x^2}{2m^*} - V \right] \right\} dt \quad (2.20)$$

é determinada à partir da solução do sistema de equações lineares [11]:

$$\begin{aligned} \sum_{l, m=-\infty}^{+\infty} I_{n-2m-l} \left(-\frac{\mathcal{E}}{\omega^2} q_n \right) J_m \left(\frac{\mathcal{E}}{8\omega^3} \right) (q_{l+2m}^2 - ip_l q_n) \psi_l = \\ -2ip_x q_n \sum_{m=-\infty}^{+\infty} I_{n-2m} \left(-\frac{\mathcal{E}}{\omega^2} q_n \right) J_m \left(\frac{\mathcal{E}}{8\omega^3} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

O restante do cálculo segue a formulação anterior [8]. Obtém-se, assim, para a fotocorrente emitida:

$$\begin{aligned} j(\mathcal{E}_x, \omega) \approx & l_0! \left[\frac{\mathcal{E}_x^2}{2\omega^3} \right]^{l_0} \frac{(2m^* E_F)^{5/2}}{30\pi^2 \sqrt{2\omega}} \times \\ & \left\{ 1 - \frac{1}{2} \theta(V' - l_0 \omega) \left[\frac{V' - l_0 \omega}{E_F} \right]^{3/2} \left[5 - 3 \frac{V' - l_0 \omega}{E_F} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde, com a mesma notação anterior,

$$l_0 = \left\langle \frac{\phi + \mathcal{E}_x^2 / 4\omega^2}{\omega} + 1 \right\rangle$$

e $\theta(x)$ é a função de Heaviside.

A diferença fundamental entre os resultados descritos pelas equações (2.14) e (2.22) é que esta é válida para qualquer valor de l_0 (número de fons envolvidos no processo de emissão eletrônica).

As pequenas discrepâncias entre as estimativas teóricas feitas para o ouro quando irradiado com o segundo harmônico do laser de rubi [$\hbar\omega = 3,57 \text{ eV}$ ($j(A/cm^2) \sim 10^{-3} I_{LASER}^2$)] e o observado experimentalmente [16], ($j(A/cm^2) \sim 10^{-2} I_{LASER}^2$) se deve ao modelo extremamente simples adotado na descrição do metal. No caso em que $\hbar\omega = 1,786 \text{ eV}$, (laser de Rubi), a diferença entre a estimativa teórica ($j(A/cm^2) \sim 10^{-11} I_{LASER}^3$) e o observado experimentalmente ($j(A/cm^2) \sim 10^{-7} I_{LASER}^3$) se deve ao fato de que neste caso tres fons correspondem a uma energia que é praticamente igual a ϕ , ($3\hbar\omega - \phi \simeq 0,558 \text{ eV} \simeq E_F/10$; $\phi \simeq 4,8 \text{ eV}$; $E_F \simeq 5,5 \text{ eV}$), sendo necessário considerar a geometria específica da superfície de Fermi para o ouro quando da integração sobre o momentum dos eletrons emitidos e não a aproximação de superfície esférica assumida nos cálculos, uma vez que nesta situação a maioria dos eletrons participantes do processo de emissão se encontram com energia próxima à superfície de Fermi.

2.3 Método da Translação Espacial

O surgimento de fontes de radiação operando em regimes de intensidade de 10^6 , 10^9 e mesmo $10^{12} \text{ Watt/cm}^2$, inconcebíveis há vinte anos atrás, ensejou o aparecimento de formalismos alternativos ao de teoria de perturbação no tratamento de

problemas de interação de campos eletromagnéticos “ultra-intensos” com a matéria [57]. Dentre estes formalismos alternativos, estão aqueles que tem por base as transformações unitárias, as quais tem sido aplicadas à uma vasta gama de fenômenos, permitindo a obtenção de resultados com implicações físicas relevantes [57]. Dentre estas transformações unitárias, uma tem sido utilizada em diversos tipos de problemas com grande sucesso [61]—[63], desde sua proposição em 1968 [64]. O chamado método da translação espacial (STM) consiste na transformação de coordenadas de um referencial inercial, para um referencial não inercial, baseando-se essencialmente no formalismo de Kramers [57] utilizado para remover singularidades que surgem quando se emprega a aproximação de dipolo em problemas de eletrodinâmica quântica não relativística.

Nossa formulação explorará o STM para estabelecer um cálculo alternativo relativamente simples, frente aqueles que acabamos de considerar. Faremos, pois, nesta seção, uma abordagem ilustrativa do STM, para realçar suas potencialidades.

Como ponto de partida consideremos a hamiltoniana de Landau para um elétron sob a ação de um potencial $V(\vec{r})$, na presença de um campo eletromagnético descrito pelo potencial vetor $A(\vec{r}, t)$. Na aproximação de dipolo tem-se:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.23)$$

Definindo-se a transformação unitária Ω dada por:

$$\Omega = e^{i\bar{\delta}(t)\hat{p}/\hbar} e^{-\eta(t)/\hbar}$$

onde

$$\bar{\delta}(t) = \frac{-e}{mc} \int^t \vec{A}(t') dt'; \quad \eta(t) = \frac{-e^2}{2mc^2} \int^t \vec{A}^2(t') dt'$$

e

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Omega\phi(\vec{r}, t)$$

pode-se escrever a equação (2.23) na forma:

$$\frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla \right]^2 \phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r} - \vec{\delta}(t))\phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.24)$$

na qual a dependência da hamiltoniana com o campo de radiação foi transferida do termo de energia cinética para o termo de energia potencial.

Vê-se claramente da definição acima que a transformação unitária $e^{i\vec{\delta}\cdot\hat{p}/\hbar}$ é um operador de translação espacial:

$$e^{i\vec{\delta}(t)\cdot\hat{p}/\hbar} f(\vec{r}) = f(\vec{r} - \vec{\delta}(t)) \quad (2.25)$$

o qual representa um deslocamento para um referencial acelerado. De fato, definindo:

$$\vec{\alpha} = - \int \frac{e}{mc} \vec{A}(t') dt' \quad (2.26)$$

tem-se

$$\vec{\alpha} = \frac{-e}{mc} \dot{\vec{A}}(t) \quad (2.27)$$

A equação (2.27) indica que $\vec{\alpha}$ é o deslocamento clássico de um elétron livre, de seu centro de oscilação na presença do campo de radiação $\vec{\mathcal{E}}(t)$.

Quando se aplica o *método da translação espacial*, utilizando a proposta feita por Lima e Miranda [61], para o problema do átomo de Hidrogênio na presença do campo de radiação eletromagnética obtém-se:

$$i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r} - \vec{\delta}(t)) \right] \phi(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

com $V(\vec{r} - \vec{\delta}(t))$ dado por:

$$V(\vec{r} - \vec{\delta}(t)) = \frac{-Ze^2}{(r^2 + a^2)^{1/2}} \left[1 - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{\delta}(t)}{r^2 + a^2} \right]^{-1/2} \quad (2.29)$$

onde $a = eA/mc\omega$.

Expandindo-se a equação (2.29) em série de potências e atentando para o fato de que:

$$\left[\frac{\vec{r} \cdot \vec{\delta}(t)}{r^2 + a^2} \right]^n \leq \left(\frac{1}{2} \right)^n \quad (2.30)$$

constata-se que o potencial de ligação do elétron no átomo de Hidrogênio pode ser representado, com bastante precisão, por:

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{(r^2 + a^2)^{1/2}} \quad (2.31)$$

Este resultado tem uma implicação física extremamente importante, pois nos assegura que a presença do campo eletromagnético intenso modifica o potencial de interação do elétron com o núcleo, enfraquecendo a ligação Coulombiana, o que constitui uma maneira diferente de interpretar o problema da interação da radiação eletromagnética com o sistema atômico. Isto ilustra de maneira singular o que mencionamos acima, à respeito das implicações físicas fundamentais evidenciadas por este formalismo. Nosso propósito agora é aplicá-lo, como mencionamos anteriormente, à estimativa do efeito fotoelétrico não linear em sólidos.

2.4 Emissão Fotoelétrica Não-Linear no Limite Semi-Clássico

Como nosso principal propósito é expor a factibilidade da simplificação de cálculos e a transparência de interpretação, com este formalismo, vamos adotar em nossa abordagem do problema do cálculo da corrente emitida por uma superfície metálica, na presença de um campo eletromagnético intenso, um potencial unidimensional bastante simples, mas ilustrativo, para representar o aprisionamento do elétron na superfície metálica. Trata-se de uma generalização do potencial de Cole [62], amplamente empregado na literatura [62]. Adotaremos, também, em nosso tratamento do problema o modelo de Sommerfeld [11] para descrever o comportamento dos elétrons de condução no interior do metal.

Nosso potencial, esquematizado na Figura 2.6, tem pois, a seguinte representação:

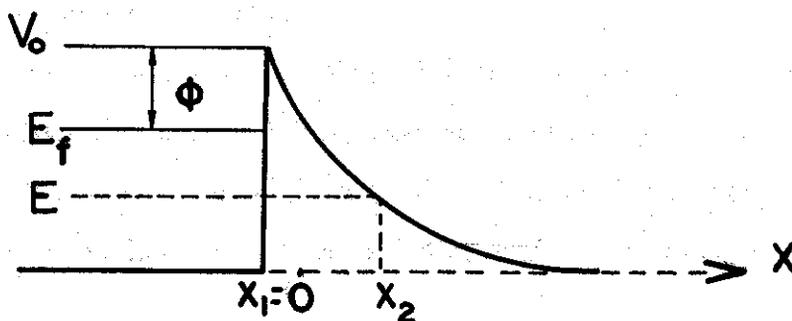


Figura 2.6: *Potencial de aprisionamento do elétron na superfície metálica*

$$V(x) = \begin{cases} \frac{2V_0}{1 + e^{x/a_0}} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (2.32)$$

onde V_0 é uma constante que depende das características intrínsecas do metal, e a_0 é o parâmetro de rede do metal.

O procedimento quântico usual para o cálculo da fotocorrente à partir de uma dada representação para o potencial de interação elétron-metal, consiste em se resolver a equação de Schroedinger (2.23) obtendo-se as funções de onda para o sistema à partir das quais se calcula a fotocorrente através da equação (2.2).

Nossa proposta consiste em se aplicar a transformação de Henneberger [64], na versão unidimensional da equação (2.23) com $V(x)$ dado por (2.32), obtendo-se a versão unidimensional de (2.24) na qual:

$$V(x - \delta(t)) = \frac{2V_0}{1 + e^{(x/a_0) - \lambda \cos \omega t}} \quad (2.33)$$

onde

$$\lambda = \frac{a}{a_0}; \quad a = \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2}; \quad \vec{\mathcal{E}}(t) = \frac{-1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{A} = \vec{A}_0 \sin \omega t$$

(na aproximação de dipolo $\vec{A} = \vec{A}(t)$)

e utilizar o tratamento semi-clássico WKB [54], para o cálculo da probabilidade de tunelamento do elétron na superfície metálica, na presença do campo de radiação e a partir daí, calcular por exemplo, a carga total emitida pela superfície. Uma vez que em nosso modelo de gás de elétrons livres a frequência de tunelamento para incidência normal, dada por

$$\omega_t = \frac{1}{2a_0} \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2}$$

(onde E e m são a energia e a massa do elétron, respectivamente), é maior que a frequência do campo eletromagnético, podemos considerar a média temporal, calculada

sobre um período de oscilação, do potencial modificado pelo campo $V(x - \delta(t))$:

$$\langle V(x - \delta(t)) \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \frac{2V_0 dt}{1 + e^{(x/a_0) - \lambda \cos \omega t}} \quad (2.34)$$

A integral da equação (2.34) não pode ser expressa analiticamente em forma fechada; contudo uma vez que $\lambda = a/a_0$ (onde a é a amplitude de oscilação do eletrón devido à presença do campo), para valores típicos de intensidade dos lasers utilizados nos experimentos, é muito menor que a unidade, o fator $e^{\lambda \cos \omega t}$ pode ser expandido em série de potências de $\lambda \cos \omega t$. Efetuando-se a expansão, e retendo os termos de ordem igual ou inferior à segunda e, calculando-se a média temporal tem-se:

$$\langle V(x - \delta(t)) \rangle = \frac{2V_0}{1 + \left[1 + \left(\frac{a}{2a_0} \right)^2 \right] e^{x/a_0}} \quad (2.35)$$

Na aproximação WKB, a probabilidade de tunelamento do eletrón é dada por:

$$P(E) = \exp \left\{ \frac{-2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{2V_0}{1 + \left[1 + \left(\frac{a}{2a_0} \right)^2 \right] e^{x/a_0}} - E \right]^{1/2} dx \right\} \quad (2.36)$$

(onde x_1 e x_2 ; (vide Figura 2.6), são os pontos de retorno clássico).

Definindo os parâmetros adimensionais:

$$\alpha = \frac{E}{2V_0 - E}; \quad \gamma = \frac{2a_0}{\hbar} \sqrt{\frac{2mE}{\alpha}}$$

e a variável:

$$z = \beta e^{x/a_0}$$

com

$$\beta = 1 + \left(\frac{a}{2a_0} \right)^2$$

tem-se:

$$P(E, \beta) = \exp \left[-\gamma \int_{z_1}^{z_2} \left(\frac{1 - \alpha z}{1 + z} \right)^{1/2} \frac{dz}{z} \right] \quad (2.37)$$

onde $z_1 = \beta$ e $z_2 = 1/\alpha$.

A integral da equação (2.37) pode ser resolvida analiticamente [65], resultando:

$$P(E, \beta) = \left[\frac{\beta(1 + \alpha)}{2 + (1 - \alpha)\beta + 2\sqrt{1 + (1 - \alpha)\beta - \alpha\beta^2}} \right]^\gamma e^{\gamma\sqrt{\alpha}\pi/2} \times \exp \left\{ \gamma\sqrt{\alpha} \arcsin \left[\frac{-2\alpha\beta + 1 - \alpha}{1 + \alpha} \right] \right\} \quad (2.38)$$

para $1 \leq \beta \leq 1/\alpha$.

Os resultados para $P(E, \beta)$, para vários valores de E , estão representados em função de β , para a ouro, na Figura 2.7. Verifica-se que a probabilidade de tunelamento cresce à medida que a intensidade do campo eletromagnético aumenta, tendendo eventualmente à unidade para o valor de $\beta = 1/\alpha$.

Na Figura 2.8 apresentamos o valor do potencial modificado na origem, i.e. $V(x = 0)$ em função do parâmetro β para a ouro. Verifica-se que para $\beta = 1/\alpha$ a altura da barreira se iguala ao valor da energia de Fermi. Entende-se à partir desta Figura o comportamento $P(E \rightarrow E_F, \beta \rightarrow 1/\alpha) \rightarrow 1$ apresentado na Figura 2.7.

Para calcularmos a carga que atravessa uma área infinitesimal ds em um intervalo de tempo τ , consideremos o esboço da Figura 2.9:

A componente da velocidade ao longo da normal à superfície é dada por:

$$v_n = \vec{v} \cdot \hat{n} = |\vec{v}| \cos \theta$$

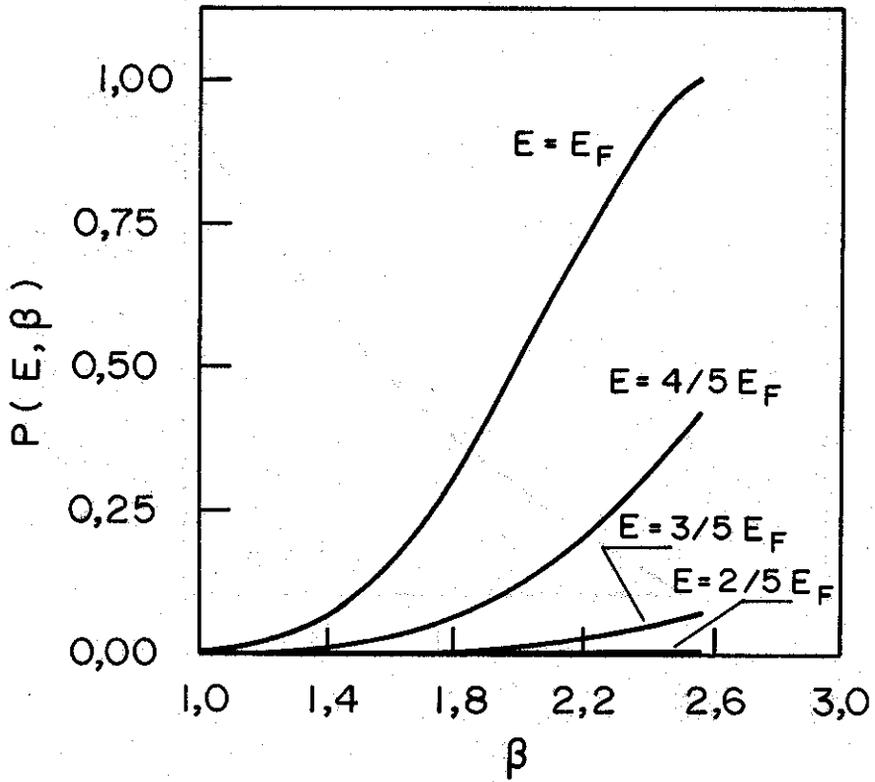


Figura 2.7: Probabilidade de tunelamento em função de β para a ouro, para diferentes valores da energia eletrônica.

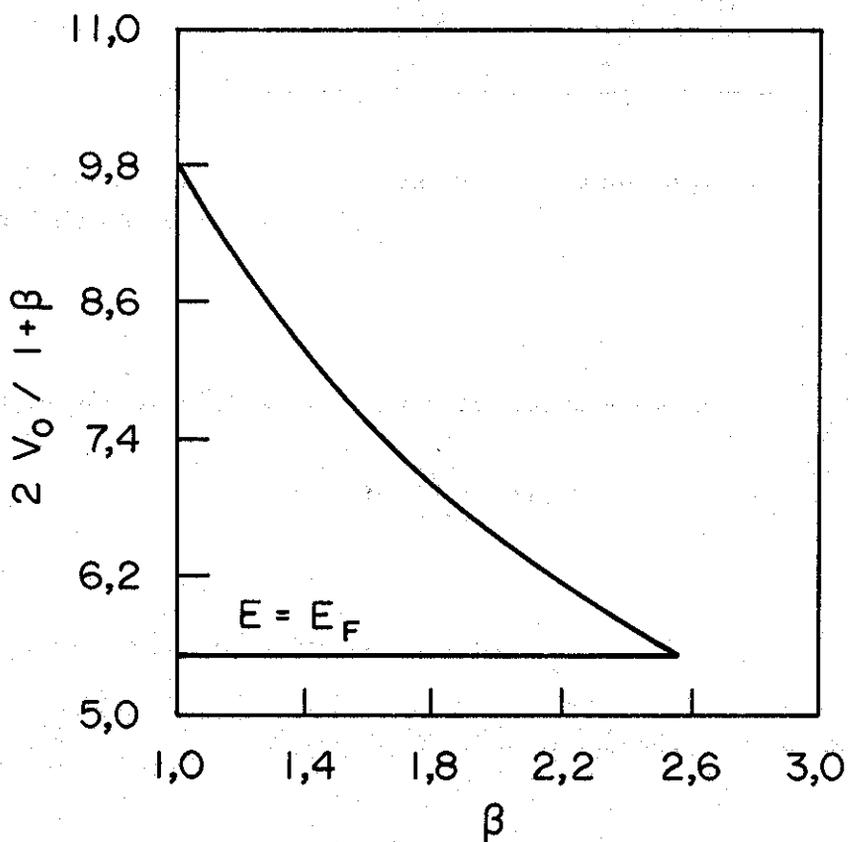


Figura 2.8: Potencial de aprisionamento eletrônico para o ouro modificado pela presença do campo, para $x = 0$, em função de β . O potencial tende assintoticamente ($\beta \rightarrow 1/\alpha$) para o valor da energia de Fermi.

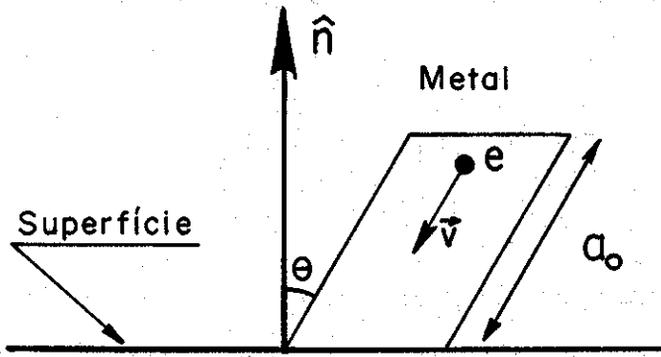


Figura 2.9: Geometria utilizada no cálculo da fotocorrente à partir da probabilidade de tunelamento dada pela equação (2.38).

O volume dV do cilindro de área transversal ds e altura a_0 é:

$$dV = ds \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \cos \theta dt$$

A carga $Q(\tau)$ é calculada através da relação:

$$Q(\tau) = \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{t=0}^{\tau} \int_{E=0}^{E_F} e g(E) \mathcal{F}(E) P(E, \beta) \omega_t(E) ds a_0 \cos \theta d\theta dt dE \quad (2.39)$$

onde:

$$\omega_t = \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \frac{\cos \theta}{2a_0}$$

é a frequência de tunelamento; aqui

$$g(E) \mathcal{F}(E) = \frac{(2m)^{3/2} E^{1/2}}{2\hbar^3 \pi^2}$$

é o número de elétrons por unidade de volume em um intervalo de energia dE entre E e $E + dE$. $\mathcal{F}(E)$ é a função de distribuição de Fermi tomada em $T = 0$.

Substituindo-se os valores de ω_t , $g(E)$, $\mathcal{F}(E)$ e $P(E, \beta)$ na equação (2.39), e integrando em θ e t tem-se:

$$Q(\tau) = \frac{m e \tau E_F^2}{4\pi \hbar^3} \int_0^1 E' P(E', \beta) dE' \quad (2.40)$$

A equação (2.40) foi resolvida numericamente no computador VAX-11/780 utilizando-se as subrotinas de integração da biblioteca NAG [66]. Os resultados obtidos para o ouro ($E_F = 5,5 \text{ eV}$, $\phi = 4,3 \text{ eV}$), para $\tau = 2 \text{ ns}$ se encontram apresentados na Figura 2.10.

Examinando a Figura 2.10, vemos que nossos resultados, em que pese a relativa simplicidade do modelo utilizado, pouco fica à dever, na sua capacidade predictiva às formulações bem mais elaboradas que discutimos na seção anterior. De fato, da inclinação bilogarítmica ($n = d \log Q / d \log I$) na Figura 2.10 obtemos o valor $n = 2,23$, em excelente concordância com o valor experimental de $n = 2,2 \pm 0,1$, nesta região de intensidades [49,51]. Igualmente, a variação de n com a intensidade do laser também está presente sendo mais um aspecto concordante com as determinações experimentais [50]. Não nos foi possível aferir com maior precisão a predição do valor absoluto da corrente pois os valores experimentais são em geral expressos em termos relativos [21,8]. De qualquer forma as principais características do efeito fotoelétrico não-linear no ouro são amplamente reproduzidas em nosso tratamento, como acabamos de demonstrar. Não deixa de ser gratificante o fato de que isso foi conseguido usando um tratamento simples na sua concepção, mas capaz de exibir com muita transparência a argumentação física em que se respalda.

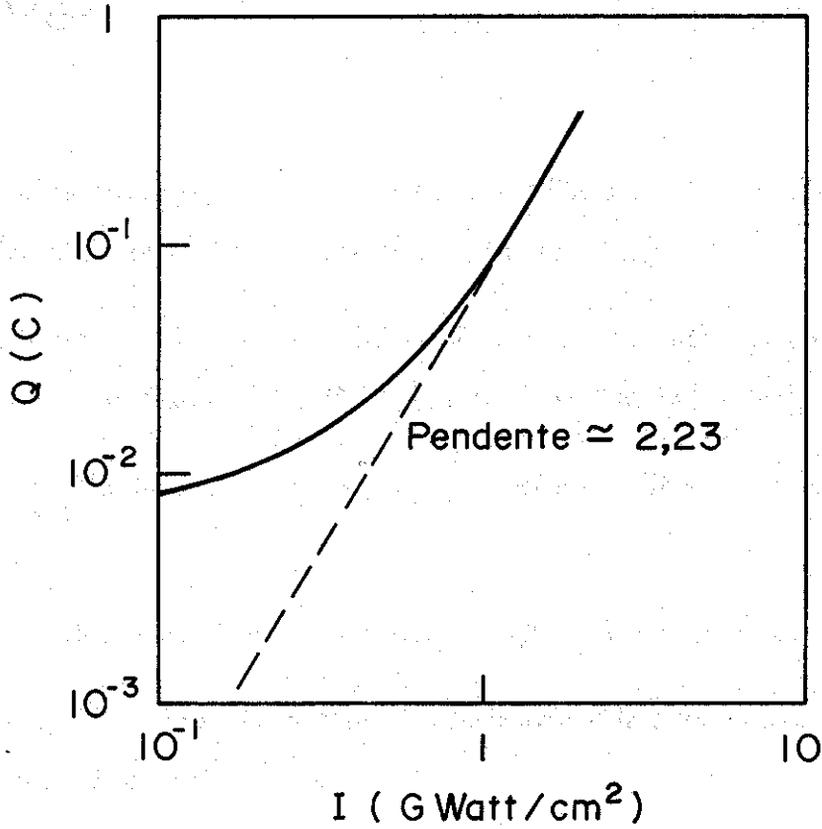


Figura 2.10: Carga total emitida por uma superfície de ouro quando irradiada com um pulso laser de duração $\tau = 2$ ns, em função da intensidade do laser.

Bibliografia

- [1] R. E. B. Makinson and M. J. Bunckingham; "*The Second Order Photoelectric Effect at a Metal Surface*" Proc. Phys. Soc. **A64**, 135, (1951).
- [2] M. C. Teich, J. M. Schroer and G. J. Wolga; "*Double-Quantum Photoelectric Emission from Sodium Metal*" Phys. Rev. Lett. **13**, 611, (1964).
- [3] R. E. B. Makinson; "*The Surface Photoelectric Effect*" Phys. Rev. **75**, 1908, (1949).
- [4] R. L. Smith; "*Two-Photon Photoelectric Effect*" Phys. Rev. **128**, 2225, (1962).
- [5] I. Adawi; "*Theory of the Surface Photoelectric Effect for One and Two Photons*" Phys. Rev. **134**, A788, (1964).
- [6] P. Bloch; "*Preliminary Investigations of the Two-Photon Photoelectric Effect*" Journ. Appl. Phys. **35**, 2052, (1964).
- [7] L. V. Keldysh; "*Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*" Sov. Phys. JETP **20**, 1307, (1965).
- [8] F. V. Bunkin and M. V. Fedorov; "*Cold Emission of Electrons from the Surface of a Metal in a Strong Radiation Field*" Sov. Phys. JETP **21**, 896, (1965).

- [9] F. V. Bunkin and A. M. Prokhorov; "Some Features of the Interaction Between Short Laser Radiation Pulses and Matter" Sov. Phys. JETP **25**, 1072, (1967).
- [10] M. E. Marinchuk; "On the Value of the Multiquantum Photocurrent" Phys. Lett. **34A**, 97, (1971).
- [11] A. P. Silin; "Many-Photon Surface Photoelectric Effect in Metals" Sov. Phys. Sol. Stat. **12**, 2886, (1971).
- [12] A. M. Brodskii and Yu Ya Gurevich; "Theory of Electron Photoproduction in a Strong Electromagnetic Field with Inclusion of the Final-State Interaction" Sov. Phys. JETP **33**, 786, (1971).
- [13] A. M. Brodskii; "Specific Features of Many-Photon Photoemission from Metals and Semiconductors in Strong Fields" Phys. Stat. Sol. **b83**, 331, (1977).
- [14] I. I. Kantorovich; "Nonlinear Surface Photoelectric Effect in Metals Subject to Intense Light" Sov. Phys. Tech. Phys. **22**, 397, (1977).
- [15] I. I. Kantorovich; "Nonlinear Volume Photoelectric Effect in Metals" Sov. Phys. Tech. Phys. **23**, 123, (1978).
- [16] E. M. Logothetis and P. L. Hartman "Three-photon Photoelectric Effect in Gold" Phys. Rev. Lett. **18**, 581, (1967).
- [17] M. C. Teich and G. J. Wolga; "Two-quantum volume Photoelectric Effect in Sodium" Phys. Rev. **171**, 809, (1968).
- [18] E. M. Logothetis and P. L. Hartman; "Laser-induced Electron Emission from Solids: Many-photon Photoelectric Effects and Thermionic Emission" Phys. Rev. **187**, 460, (1969).

- [19] J. H. Bechtel, W. L. Smith and N. Bloembergen; "*Four-photon Photoemission from Tungsten*" Opt. Comm. **13**, 56, (1975).
- [20] J. H. Bechtel, W. Lee Smith and N. Bloembergen; "*Two-photon Photoemission from Metals Induced by Picosecond Laser Pulses*" Phys. Rev. B, **15**, 4557, (1977).
- [21] A. D. Gladun and P. P. Barashev; "*The Multiquantum Photoemissive Effect*" Sov. Phys. USP **12**, 490, (1970).
- [22] P. P. Barashev; "*The Multiquantum Photoemissive Effect in Condensed Media and Statistical Characteristics of the Multiquantum Photocurrent (I)*" Phys. Stat. Sol. **a9**, 9, (1972).
- [23] P. P. Barashev; "*The Multiquantum Photoemissive Effect in Condensed Media and Statistical Characteristics of the Multiquantum Photocurrent (II)*" Phys. Stat. Sol. **a9**, 387, (1972).
- [24] Gy. Farkas; "*Multiphoton Photoemission from Solid State with Special Regards to Metals*" invited paper in "I Conference on Interaction of Electrons with Strong Electromagnetic Field", pag. 179, Balatonfüred, Hungary, (1972); and published as a KFKI-report 73-58, Budapest, Hungary, (1973).
- [25] Gy. Farkas; "*Multiphoton Photoemission from Metal Surfaces Induced by Picosecond Laser Pulses*", invited paper in "II Conference on Interaction of Electrons with Strong Electromagnetic Field", pag. 119, Budapest, Hungary, (1975).
- [26] S. I. Anisimov, V. A. Benderkii and Gy. Farkas; "*Nonlinear Photoelectric Emission from Metals Induced by a Laser Radiation*" Sov. Phys. USP **20**, 467, (1977).
- [27] A. M. Prokhorov; "*Multiquantum Processes of Atom Photoionization, Molecule Photodissociation and Surface Photoeffect in Metals*" published in "*Multiphoton*

- Processes*" pag. 3, edited by J. Eberly and P. Lambropoulos, John Wiley and Sons, New York , USA, (1978).
- [28] Gy. Farkas; "*Multiphoton Phenomena in Photoelectron Emission Processes of Metals at High Laser Intensities*", reference 27, pag. 81.
- [29] Gy. Farkas; "*Multiphoton Phenomena in Photoelectron Emission Processes of Metals at High Laser Intensities*" Acta Phys. Austriaca Supp. XX, 117, (1979).
- [30] D. Lichtman and J. F. Ready; "*Laser Beam Induced Electron Emission*" Phys. Rev. Lett. **10**, 342, (1963).
- [31] J. F. Ready; "*Mechanism of Electron Emission Produced by a Giant-Pulse Laser*" Phys. Rev. **137**, A620, (1965).
- [32] W. L. Knecht; "*Initial Energies of Laser-Induced Electron Emission from W*" App. Phys. Lett. **6**, 99, (1965).
- [33] W. L. Knecht; "*Initial Energies of Laser-Induced Electron Emission from Rear Side of Metal Foils*" Appl. Phys. Lett. **8**, 254, (1966).
- [34] J. F. Ready; "*Effects due to Absorption of Laser Radiation*" Journ. App. Phys. **36**, 462, (1965).
- [35] J. F. Ready; "*Effects of High-Power Laser Radiation*" Academic Press, New York, USA, (1971).
- [36] Gy. Farkas, S. Kertész and Zs. Náray; "*Discrimination of Laser Induced Non-linear Photoeffect from Thermionic Emission by Time Response Measurements*" Phys. Lett. **28A**, 190, (1968).

- [37] "Ultrashort Light Pulses" in Topics in Applied Physics vol. 18, edited by S. L. Shapiro, 2nd edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1984).
- [38] Gy. Farkas, Zs. Náray and P. Varga; "Dependence of Non-classical Electron Emission from Metals on the Direction of Polarization of Laser Beams" Phys. Lett. **24A**, 134, (1967).
- [39] R. Yen, J. Liu, and N. Bloembergen; "Thermally Assisted Multiphoton Photoelectric Emission from Tungsten" Opt. Comm. **35**, 277, (1980).
- [40] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man; "Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses" Sov. Phys. JETP **39**, 375, (1974).
- [41] Gy. Farkas, Z. Gy. Horváth and I. Kertész; "Influence of Optical Field Emission on the Nonlinear Photoelectric Effect Induced by Ultrashort Laser Pulses" Phys. Lett. **39A**, 231, (1972).
- [42] L. A. Lompre, J. Thebault and Gy. Farkas; "Intensity and Polarization Effects of a Single 90-ps Laser Pulse on Five-photon Surface Photoeffect of Gold" Appl. Phys. Lett. **27**, 110, (1975).
- [43] Gy Farkas and Z. Gy. Horváth; "Multiphoton Electron Emission Processes Induced by Different Kinds of Ultrashort Laser Pulses" Opt. Comm. **12**, 392, (1974).
- [44] N. G. Basov, M. M. Butslov, P. G. Kryukov, Yu. A. Matveev, E. A. Smirnova, B. M. Stepanov, S. D. Fanchenko, S. V. Chekalin and R. V. Chikin; "Direct Observation of the Picosecond Structure of Radiation Pulses From a Mode-Locked Neodymium Laser" Sov. Phys. JETP **38**, 449, (1974).

- [45] L. A. Lompre, G. Mainfray, C. Manus, J. Thebault, Gy. Farkas and Z. Horváth; "A New Effect in Multiphoton Photoeffect of a Gold Surface Induced by Picosecond Laser Pulses" Appl. Phys. Lett. **33**, 124, (1978).
- [46] Stig Stenholm; "Laser-Induced Multiphoton Transitions" Contemp. Phys. **20**, 37, (1979).
- [47] N. B. Delone and V. P. Krainov; "Atoms in Strong Light Fields" Springer Series in Chemical Physics vol. 28, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1985).
- [48] Gy Farkas, S. L. Chin, P. Galarneau and F. Yergeau; "A New Type of Intense CO₂ Laser Induced Electron Emission from a Gold Surface" Opt. Comm. **48**, 275, (1983).
- [49] Gy Farkas, S. L. Chin, P. Galarneau and F. Yergeau; "New Type of Electron Emission from a Gold Surface Induced by a Strong 4 ns CO₂ Laser Pulse" published in "Coherence and Quantum Optics V" edited by L. Mandel and E. Wolf, Plenum Press, New York, (1984).
- [50] Gy Farkas; "Experimental Investigation of the Possibilities of the Optical Tunneling of Electron from a Metal Surface Induced by Strong CO₂ Laser Pulses" published in "Multiphoton Processes" pag. 191, edited by P. Lambropoulos and S. J. Smith, Springer Series in Atoms and Plasmas, vol. 2, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1984).
- [51] Gy Farkas and S. L. Chin; "Experiment on the Optical Tunneling Process of Electrons from a Gold Surface Induced by Mode-locked CO₂ Laser Pulse Trains" Appl. Phys. B, **37**, 141, (1985).

- [52] Gy Farkas; "*The Problem of Laser-Induced Tunnel Ionization*", published in "*Photons and Continuum States of Atoms and Molecules*", pag. 36, edited by N. K. Rahman, C. Guidotti and M. Allegrini, Springer Proceedings in Physics vol. 16, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1987).
- [53] N. M. Kroll and K. M. Watson; "*Charged-Particle Scattering in the Presence of a Strong Electromagnetic Wave*" Phys. Rev. A, 8, 804, (1973).
- [54] L. I. Schiff; "*Quantum Mechanics*", 3rd edition, Mc Graw-Hill Book Co. (1968).
- [55] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov and Yu. V. Petrov; "*Intensity Dependence of a Laser-Initiated Emission Current from a Metal Surface*" Phys. Lett. 55A, 449, (1976).
- [56] I. I. Kantorovich; "*Effect of Optical Heating of Electrons on the Nonlinear Surface Photoelectric Effect of Metals*" Sov. Tech. Phys. Lett., 3, 91, (1977).
- [57] C. A. S. Lima and L. C. M. Miranda; "*Unitary Transformation Methods in Intense Fields Atomic Physics*", in "*Essays in Theoretical Physics*" in honour of Dirk Ter Haar, edited by W. E. Parray, Pergamon Press, UK, (1984).
- [58] Joseph H. Eberly; "*Interaction of Very Intense Light with Free Electrons*" in "*Progress in Optics*" vol. VII, pag. 359, edited by E. Wolf, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1969).
- [59] D. M. Volkov; "*On a Class of Solutions of the Dirac Equation*" Z. Physik, 94, 250, (1935).
- [60] D. K. Roy; "*Quantum Mechanical Tunnelling and its Applications*" World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Philadelphia, USA, (1986).

- [61] C. A. S. Lima and L. C. M. Miranda; "*Atoms in Superintense Laser Fields*" Phys. Rev. A, **23**, 3335, (1981).
- [62] L. C. M. Miranda, R. M. O. Galvão and C. A. S. Lima; "*Effect of a Radiation Field on Electrons Bound on Liquid Helium*" Phys. Rev. B, **28**, 5313, (1983).
- [63] F. H. M. Faisal; "*Multiple Absorption of Laser Photons by Atoms*" Jour. Phys. B, **6**, L89, (1973).
- [64] W. C. Henneberger; "*Perturbation Method for Atoms in Intense Light Beams*" Phys. Rev. Lett., **21**, 838, (1968).
- [65] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik; "*Table of Integrals Series and Products*", Academic Press, NY, USA, (1980).
- [66] Subrotinas D01AHF, D01AJF, NAGFLIB: 1745/O:Mk8, (1981).

Capítulo 3

Geração de “Eletrons Quentes” em Superfícies Metálicas Frias: Teoria

3.1 Introdução

A possibilidade de se estabelecer um desequilíbrio térmico entre eletrons e a rede cristalina numa superfície metálica, i.e. a geração de temperaturas eletrônicas maiores que a temperatura da rede cristalina foi estabelecida já na década de 50 antes mesmo do advento do laser [1] quando as condições experimentais para o seu aparecimento foram atingidas. Desde então o assunto tem sido, continuamente, objeto de reiterados estudos teóricos e experimentais [2]-[3]. O ponto chave é que se os eletrons de superfície de um metal forem irradiados durante períodos de tempo (τ_{laser}) menor que o tempo de relaxação (de energia) eletrôn-fonon (τ_{e-f}), criam-se as condições para que os eletrons

assumam uma temperatura bem mais elevada que a da rede cristalina. Contribuem para isso o pequeno calor específico do "gás de elétrons livres", comparado ao calor específico da rede cristalina, e o fato que o mecanismo de transferência de energia elétrons \rightarrow fonons fica essencialmente "congelado" quando $\tau_{laser} \ll \tau_{e-f}$.

O desenvolvimento de lasers operando em regime pulsado, fornecendo pulsos ultra-curtos de radiação eletromagnética, duração dentro dos limites mencionados acima, tornou factível o estudo experimental detalhado do desequilíbrio térmico elétron-rede e suas consequências, abrindo a possibilidade de investigação de toda uma vasta gama de fenômenos em metais [5,6] e em semicondutores [7].

Dentre os processos fotoinduzidos que sofrem influência dos efeitos do aquecimento ultra-rápido dos elétrons de condução em metais, está o fenômeno do efeito fotoelétrico multifotônico, caracterizado pela emissão de elétrons pela absorção de mais de um foton, sendo a energia do foton menor que a função trabalho do metal. Isto ocorre quando a superfície é irradiada sob condições apropriadas por pulsos lasers de alta intensidade [8,9]. A detecção experimental desta influência explora o fato de que o aquecimento óptico de um metal aumenta a população eletrônica dos níveis de energia acima do nível de Fermi. Nestas condições torna-se possível que a emissão fotoelétrica multifotônica se dê envolvendo um número menor de fons do que seria necessário na ausência de aquecimento. Este fenômeno, denominado emissão fotoelétrica termicamente assistida é seguramente favorecido pelo aquecimento desequilibrado dos elétrons, e há indicações de sua ocorrência, por exemplo, em superfícies de tungstênio utilizando-se pulsos laser de 75 fs de duração, observando-se um atraso de algumas centenas de femtosegundos entre a absorção do pulso de aquecimento e a emissão.

Outro processo influenciado pelo desequilíbrio térmico elétron-rede é a modificação termicamente induzida da refletividade metálica. Isto se deve, novamente, à mudança da distribuição de população de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. No presente caso o aquecimento afeta diretamente a absorção de fótons com energia correspondente a transições do topo da banda-d para o nível de Fermi. Investigações experimentais revelaram o estabelecimento de um rápido transiente de aquecimento e resfriamento eletrônico com um perfil temporal de temperatura que acompanhava a forma do pulso laser. A análise do experimento mostrou-se consistente com um aquecimento dos elétrons acima da temperatura da rede cristalina [10,11]. Apesar do desequilíbrio térmico elétron-rede ter sido demonstrado indiretamente nestes experimentos, a precisão temporal das medidas não foi suficiente para resolver a relaxação de energia elétron-fonon diante dos outros processos. Em uma série de trabalhos ainda mais recentes a termo-modulação da transmissividade [12,13] e da refletividade [14,15] puderam ser medidas, com resolução temporal de femtosegundos. Isto forneceu, pela primeira vez, a oportunidade de investigação, em tempo real, da ocorrência de situações de dramático desequilíbrio térmico entre elétrons e a rede cristalina, possibilitando ainda o estudo da dinâmica do processo de resfriamento eletrônico [16]. Nestes experimentos [12]-[15] observou-se tempos de relaxação de energia elétron-fonon de 1 a 4 picosegundos em filmes finos de cobre [13] e 2 a 3 picosegundos em filmes de ouro de 1000 Å de espessura depositados sobre substratos de safira [15].

Por fim, citaremos um outro importante fenômeno, de grande interesse teórico e experimental, que só ocorre quando se desencadeia esta situação de profundo desequilíbrio térmico entre elétrons e rede num metal. Trata-se da chamada "emissão não inercial" [3,4], [17]- [20] de radiação térmica pelo "gás de elétrons quentes" que será objeto de detalhados estudos nesta Tese. As condições experimentais necessárias para

que ela se produza e possa ser observada são bastante específicas. Tipicamente, incluem a absorção pela superfície de uma amostra metálica de um pulso de radiação infravermelha de curta duração, (fornecido por exemplo por um laser de Nd:vidro, $\lambda = 1,06 \mu m$, operando em regime de "mode-locking"), resultando diretamente no incremento da energia, e portanto da temperatura dos "eletrons de condução" os quais se termalizam entre si "rapidamente" (tempos da ordem de $10^{-15} s$) através de espalhamento eletron-eletron; sobrevem, então, um processo de relaxação eletron-fonon com transferência de energia para a rede cristalina, o que se dá numa escala de tempo grande, comparada aquela em que se processa o aquecimento dos eletrons. Devido a pequena razão entre as capacidades térmicas eletrônica e da rede cristalina, ocorre o favorecimento de uma situação de forte desequilíbrio térmico entre os eletrons de superfície e a rede. Assim, a temperatura eletrônica T_e assume valores consideravelmente maiores que a temperatura da rede cristalina T_i . Por outro lado, tem-se, também, T_e apreciavelmente maior que a temperatura de Debye para o metal. Nessas condições, a energia transferida, por unidade de tempo, por unidade de volume, dos eletrons para a rede cristalina é convenientemente expressa por:

$$W = g[T_e - T_i] \quad ; \quad g = \frac{\pi^2 n_e m_e v_s^2}{6\tau_{e-f} T_e} \quad (3.1)$$

onde g , é a constante de acoplamento eletron-fonon, e expressa a energia transferida dos eletrons para a rede por unidade de tempo, por unidade de volume, por unidade de temperatura. Na sua expressão figuram: n_e = densidade de eletrons livres do material, m_e = massa do eletron, v_s = velocidade de propagação do som no material, τ_{e-f} = intervalo médio entre colisões eletron-íon no metal (tempo de relaxação eletron-fonon). A equação (3.1) é válida quando $\tau_{e-f} \sim 1/T_e$, sendo portanto a constante de acoplamento eletron-fonon independente da temperatura dos eletrons. Estimativas baseadas na condutividade elétrica de alguns metais típicos, usando a aproximação de gás de eletrons

livres fornecem valores de g da ordem de $10^{17} \text{Wm}^{-3} \text{K}^{-1}$. O tempo característico de transferência de energia dos eletrons de condução para a rede cristalina, por meio de colisões múltiplas, c_i/g (onde c_i é o calor específico da rede cristalina) é da ordem de 10^{-10} a 10^{-11}s [2]. Isto requer, para assegurar o estabelecimento de uma diferença considerável de temperatura, entre os eletrons e a rede, o uso de pulsos de radiação com duração menor que o referido tempo de transferência.

Nosso trabalho demonstrou que “*temperaturas*” eletrônicas da ordem de 1 eV ($T_e \simeq$ milhares de K) podem ser alcançadas em um metal quando os parâmetros do pulso laser são escolhidos de maneira apropriada. Para a maioria dos metais se a temperatura da rede T_i , for mantida dentro de algumas centenas de K evitam-se danos à superfície decorrentes da formação de plasma (emissão de ions da superfície metálica devido ao seu aquecimento pela absorção de intensa radiação eletromagnética).

Na seção que segue desenvolvemos a teoria necessária para a interpretação física do desequilíbrio térmico entre eletrons e rede num metal submetido à ação de um campo intenso.

3.2 Teoria do Super-aquecimento Eletrônico em Metais Irrradiados com um Laser Intenso

Um metal aquecido por um pulso de radiação eletromagnética de curta duração, $\tau_{laser} < \tau_{transf}$, (onde τ_{transf} é o tempo necessário para os eletrons transferirem energia para a rede por múltiplas colisões), pode ser considerado do ponto de vista ter-

modinâmico como um sistema descrito por duas temperaturas; a temperatura eletrônica (dos elétrons de condução) T_e e a temperatura da rede cristalina T_i . A termalização eletrônica por colisões elétron-elétron ocorre, como dissemos antes, em intervalos da ordem de 10^{-15} s. Assim, faz sentido definirmos T_e para $\tau_{laser} \sim 10^{-12}$ s. Neste estado de desequilíbrio térmico a evolução temporal de T_e e T_i é descrita por um par de equações diferenciais parciais não-lineares acopladas, que estabelecem o balanço macroscópico de energia entre os dois subsistemas:

$$\gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot [\chi(T_e, T_i) \nabla T_e] - g(T_e - T_i) + P(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = g(T_e - T_i) \quad (3.3)$$

Aqui $T_{e,i}(\vec{r}, t)$ são os perfis de temperatura eletrônico e da rede cristalina; $P(\vec{r}, t)$ é a densidade de potência (ou a intensidade) absorvida pela superfície metálica; γ é o calor específico eletrônico do metal, $\chi(T_e, T_i)$ é a condutividade térmica do metal (os demais símbolos foram anteriormente definidos). Para temperaturas eletrônicas muito maiores que a temperatura de Debye, a condutividade térmica do metal pode ser representada como $\chi = \chi_0 T_e / T_i$ onde χ_0 é o valor de equilíbrio térmico da condutividade (i. e. para $T_e = T_i$). Para simplificar os cálculos, mas sem perda de generalidade no tratamento teórico do problema, admitamos um modelo unidimensional da propagação do calor. Ele é aplicável na situação experimental de nosso interesse, pois para intervalos temporais da ordem de τ_{laser} a difusão térmica superficial [para fora da área iluminada ($\simeq 8 \text{ mm}^2$)] é menor que a difusão térmica volumétrica para o interior do material, em uma região de extensão da ordem da profundidade de penetração da radiação eletromagnética no material ($\delta \simeq 150 \text{ \AA}$). Tomemos um sistema de coordenadas cartesianas tal que o eixo z seja perpendicular à superfície do metal (vide Figura 3.1), com $z > 0$ da superfície para o interior do material. Neste caso tem-se:

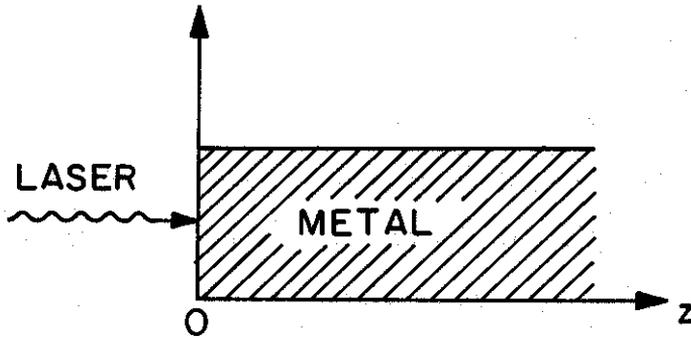


Figura 3.1: Geometria utilizada no modelo unidimensional do transporte de calor

$$\gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \chi_0 \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{T_e}{T_i} \frac{\partial T_e}{\partial z} \right] - g (T_e - T_i) + P(z, t) \quad (3.4)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = g (T_e - T_i) \quad (3.5)$$

A energia absorvida pelo metal por unidade de volume por unidade de tempo é dada por:

$$P(z, t) = (1 - R) \alpha I_0 e^{-\alpha z} f(t) \quad (3.6)$$

onde R é a refletividade do material, α é o coeficiente de absorção do material, I_0 é a intensidade do pulso de radiação e $f(t)$ é a função que descreve o perfil temporal do pulso de radiação laser.

A refletividade pode ser calculada por [23,24]:

$$R = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \theta + \cos^2 \theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \theta + \cos^2 \theta} \quad (3.7)$$

onde

$$2a^2 = \left[(n^2 - k^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 k^2 \right]^{1/2} + (n^2 - k^2 - \sin^2 \theta) \quad (3.8)$$

modinâmico como um sistema descrito por duas temperaturas; a temperatura eletrônica (dos elétrons de condução) T_e e a temperatura da rede cristalina T_i . A termalização eletrônica por colisões eletron-eletron ocorre, como dissemos antes, em intervalos da ordem de 10^{-15} s. Assim, faz sentido definirmos T_e para $\tau_{laser} \sim 10^{-12}$ s. Neste estado de desequilíbrio térmico a evolução temporal de T_e e T_i é descrita por um par de equações diferenciais parciais não-lineares acopladas, que estabelecem o balanço macroscópico de energia entre os dois subsistemas:

$$\gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot [\chi(T_e, T_i) \nabla T_e] - g(T_e - T_i) + P(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = g(T_e - T_i) \quad (3.3)$$

Aqui $T_{e,i}(\vec{r}, t)$ são os perfis de temperatura eletrônico e da rede cristalina; $P(\vec{r}, t)$ é a densidade de potência (ou a intensidade) absorvida pela superfície metálica; γ é o calor específico eletrônico do metal, $\chi(T_e, T_i)$ é a condutividade térmica do metal (os demais símbolos foram anteriormente definidos). Para temperaturas eletrônicas muito maiores que a temperatura de Debye, a condutividade térmica do metal pode ser representada como $\chi = \chi_0 T_e / T_i$ onde χ_0 é o valor de equilíbrio térmico da condutividade (i. e. para $T_e = T_i$). Para simplificar os cálculos, mas sem perda de generalidade no tratamento teórico do problema, admitamos um modelo unidimensional da propagação do calor. Ele é aplicável na situação experimental de nosso interesse, pois para intervalos temporais da ordem de τ_{laser} a difusão térmica superficial [para fora da área iluminada ($\simeq 8 \text{ mm}^2$)] é menor que a difusão térmica volumétrica para o interior do material, em uma região de extensão da ordem da profundidade de penetração da radiação eletromagnética no material ($\delta \simeq 150 \text{ \AA}$). Tomemos um sistema de coordenadas cartesianas tal que o eixo z seja perpendicular à superfície do metal (vide Figura 3.1), com $z > 0$ da superfície para o interior do material. Neste caso tem-se:

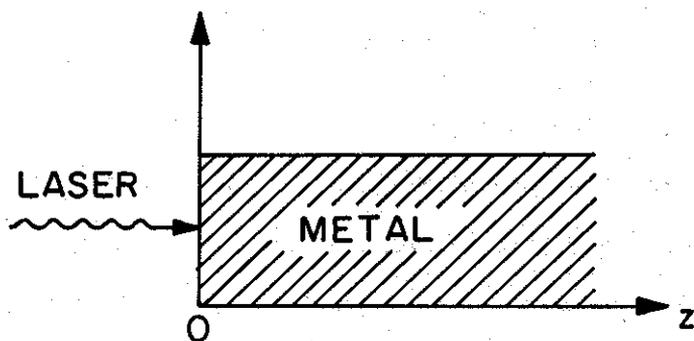


Figura 3.1: Geometria utilizada no modelo unidimensional do transporte de calor

$$\gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \chi_0 \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{T_e}{T_i} \frac{\partial T_e}{\partial z} \right] - g(T_e - T_i) + P(z, t) \quad (3.4)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = g(T_e - T_i) \quad (3.5)$$

A energia absorvida pelo metal por unidade de volume por unidade de tempo é dada por:

$$P(z, t) = (1 - R) \alpha I_0 e^{-\alpha z} f(t) \quad (3.6)$$

onde R é a refletividade do material, α é o coeficiente de absorção do material, I_0 é a intensidade do pulso de radiação e $f(t)$ é a função que descreve o perfil temporal do pulso de radiação laser.

A refletividade pode ser calculada por [23,24]:

$$R = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \theta + \cos^2 \theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \theta + \cos^2 \theta} \quad (3.7)$$

onde

$$2a^2 = \left[(n^2 - k^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 k^2 \right]^{1/2} + (n^2 - k^2 - \sin^2 \theta) \quad (3.8)$$

$$2b^2 = \left[(n^2 - k^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 k^2 \right]^{1/2} - (n^2 - k^2 - \sin^2 \theta) \quad (3.9)$$

quando a radiação eletromagnética incidente é polarizada perpendicularmente à superfície metálica; θ é o ângulo entre a direção do vetor de propagação e a normal à superfície. Os parâmetros n e k são respectivamente o índice de refração e o coeficiente de extinção óptico do material. O coeficiente de absorção α depende do comprimento de onda λ , (medido no material), da luz incidente, na forma $\alpha = 4\pi k/\lambda$ [25].

Para se obter T_e e T_i , devemos resolver as equações (3.4) e (3.5) sujeitas às condições de contorno apropriadas para a fonte de calor $P(z, t)$ que seja especificada. Não existem soluções analíticas fechadas para um sistema de equações diferenciais parciais não-lineares acopladas, sendo portanto necessário lançar mão de algoritmos numéricos apropriados [26]. Para tornar o sistema de equações mais apropriado para a aplicação de métodos numéricos convém adimensionalizar inteiramente o problema, definindo variáveis adimensionais adequadas. No presente caso, definindo-se $z' = z/\delta$; $t' = t/\tau_{laser}$ e $T'_{e,i} = T_{e,i}/\Theta_D$, podemos introduzir:

$$A \equiv \frac{\gamma \Theta_D}{g \tau_{laser}}; \quad B \equiv \frac{\chi_0}{g \delta^2}; \quad C \equiv \frac{(1-R)\alpha I_0}{g \Theta_D}; \quad D \equiv \frac{c_v}{g \tau_{laser}}$$

o que permite reescrever as equações anteriores na forma:

$$A T'_e \frac{\partial T'_e}{\partial t'} = B \frac{\partial}{\partial z'} \left[\frac{T'_e}{T'_i} \frac{\partial T'_e}{\partial z'} \right] - (T'_e - T'_i) + C \exp(-\alpha \delta z') f(t') \quad (3.10)$$

$$D \frac{\partial T'_i}{\partial t'} = (T'_e - T'_i) \quad (3.11)$$

onde δ e τ_{laser} já definidos e com Θ_D sendo a temperatura de Debye do metal. As constantes físicas do problema serão calculadas explorando-se o modelo de gás de elétrons livres para os metais. Os detalhes e as fórmulas utilizadas em nossos cálculos serão apresentadas no Apêndice-A.

Os cálculos foram feitos para a Ag, Au, Ni e W. Os valores obtidos para a constante g , para τ_{e-f} e as demais constantes físicas utilizadas se encontram na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 apresentamos os valores utilizados no cálculo dos coeficientes adimensionais A , B , C , e D das equações (3.10) e (3.11).

<i>Metal</i>	$n_e \times 10^{22} (\text{cm}^{-3})$	$\rho (\mu\Omega\text{cm})$	$v_s (\text{m/s})$	$\Theta_D (\text{K})$
Au	5,931	2,20	3240	165
Ag	5,856	1,61	3650	225
Ni	18,54	7,04	6040	450
W	37,93	5,33	5410	400

<i>Metal</i>	$\chi_0 (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\gamma (\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$g \times 10^{17} (\text{Wm}^{-3}\text{K}^{-1})$	$\delta (\text{Å})$
Au	318	0,690	1,1646	119
Ag	428	0,650	1,0544	121
Ni	91	7,1	126,6	165
W	170	1,3	321,7	232

<i>Metal</i>	$\alpha \times 10^7 (\text{m}^{-1})$	n	k	$c_v (\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\tau_{e-f} \times 10^{-14} (\text{s})$
Au	8,3815	0,272	7,07	6,06	2,7158
Ag	8,2867	0,226	6,99	6,07	3,7586
Ni	6,046	2,85	5,10	6,23	0,2714
W	4,315	3,00	3,64	5,81	0,1753

Tabela 3.1: Propriedades de alguns metais e valores das grandezas associadas utilizadas no cálculo dos coeficientes A , B , C e D , dados nas tabela 3.2. Nota: τ_{e-f} foi calculado com base no modelo de gás de elétrons livres (vide Apêndice A).

<i>Metal</i>	$A \times \tau_{laser}$	B	$C/(1-R)I_0$	$D \times \tau_{laser}$
Au	$9,6287 \times 10^{-2}$	19,2822	$4,3618 \times 10^{-2}$	21,4436
Ag	0,1349	27,7248	$3,493 \times 10^{-2}$	23,4239
Ni	$3,8859 \times 10^{-2}$	$2,6402 \times 10^{-2}$	$1,0613 \times 10^{-4}$	0,317
W	$1,6969 \times 10^{-3}$	$9,818 \times 10^{-3}$	$3,3535 \times 10^{-5}$	$7,9325 \times 10^{-2}$

Tabela 3.2: Valores utilizados no cálculo dos coeficientes adimensionais A , B , C e D (τ_{laser} e I_0 devem ser usados em unidades de 10^{-12} s e 10^6 Wcm^{-2} , respectivamente)

As equações diferenciais parciais (3.10) e (3.11) foram resolvidas numericamente para diferentes perfis temporais da fonte de calor $P(z', t')$. Os perfis temporais, $f(t')$, escolhidos para representar o pulso laser são gaussianas:

$$f(t') = \exp[-(4 \log 2) (t' - t'_0)^2] \quad (3.12)$$

resultando para o termo de fonte:

$$P(z', t') = C \exp[-\alpha \delta z' - (4 \log 2) (t' - t'_0)^2] \quad (3.13)$$

No sentido de estudarmos a dependência da temperatura de pico T_{emax} com a posição do máximo do perfil temporal do pulso laser fizemos t'_0 assumir os valores 1,3 e 1,5. Os mesmos são apresentados na Figura 3.2.

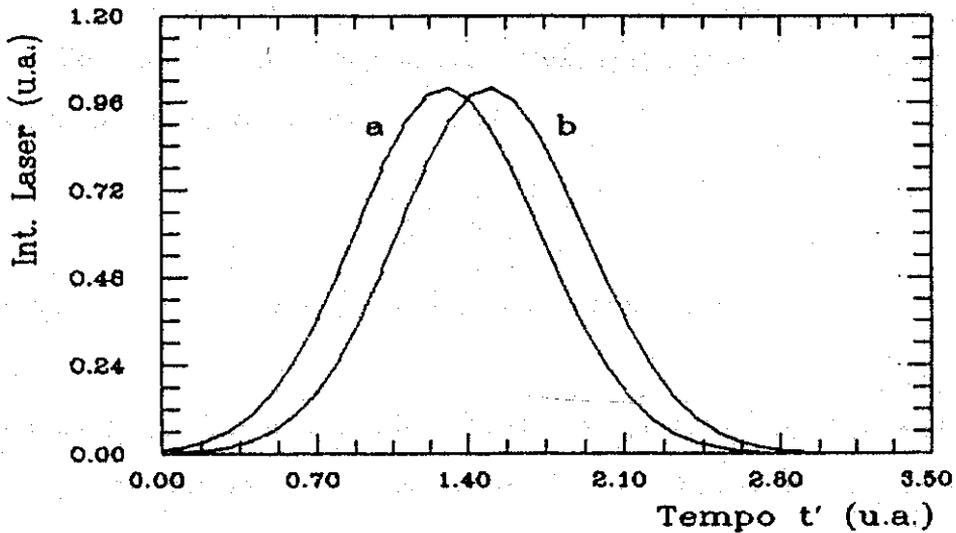


Figura 3.2: Perfis temporais do pulso laser (gaussianas centradas em $t'_0 = 1,3$ (a) e $t'_0 = 1,5$ (b)).

Na solução das equações (3.10) e (3.11) consideramos, como condição de contorno que o fluxo de energia por unidade de tempo através da superfície metálica seja igual à potência irradiada por unidade de área; ou seja:

$$\left. \frac{\partial T'_{e,i}}{\partial z'} \right|_{z'=0} = \frac{\sigma \varepsilon \delta \Theta_D^3}{\chi_0} \frac{T'_i}{T'_e} [T'_{e,i}(z' = 0, t') - T'_{e,i}(z' = 0, t' \rightarrow \infty)] \quad (3.14)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann e ε a emissividade do material. Para a maioria dos metais ε vale aproximadamente 0,05 [27]. Na Tabela 3.3 são apresentados os valores da constante $E \equiv \sigma \varepsilon \delta \Theta_D^3 / \chi_0$ para a prata, ouro, níquel e tungstênio.

<i>Metal</i>	$E \equiv \sigma \varepsilon \delta \Theta_D^3 / \chi_0$
Au	$4,77 \times 10^{-13}$
Ag	$9,13 \times 10^{-13}$
Ni	$4,6839 \times 10^{-11}$
W	$2,48 \times 10^{-11}$

Tabela 3.3: Valores de E (vide equação (3.14) do texto) para diferentes metais.

No estudo numérico do problema analisamos ainda a importância de se considerar ou não na equação (3.10), o termo de difusão

$$B \frac{\partial}{\partial z'} \left[\frac{T'_e}{T'_i} \frac{\partial T'_e}{\partial z'} \right]$$

para diferentes valores de intensidade e duração do pulso laser.

A escolha das intensidades de $60, 500 \text{ MW cm}^{-2}$, e 10 GW cm^{-2} para as durações de 50, 6, e 0,3 ps respectivamente, foi feita no sentido de se manter a fluência constante a fim de podermos analisar a influência do tempo de deposição de uma mesma quantidade de energia por unidade de área sobre a superfície metálica, na obtenção do desequilíbrio térmico entre os elétrons e a rede.

Os resultados obtidos se encontram nas Figuras 3.3 a 3.38. Observa-se, que para um pulso laser com as mesmas características, i.e.; mesma intensidade e duração é mais fácil se estabelecer diferenças significativas de temperatura para o ouro e a prata, do que para o níquel e o tungstênio. Estes resultados são condizentes com as expectativas do modelo de gás de eletrons livres, uma vez que neste modelo os tempos de colisão "eletron-fonon" para o níquel e o tungstênio são uma ordem de grandeza menores que os respectivos tempos para o ouro e a prata (vide Tabela: 3.1).

É importante considerarmos, no presente contexto, que eletrons com excesso de energia de aproximadamente 1 eV necessitam realizar da ordem de 50 colisões para completa transferência desta energia para a rede, pois cada fonon acomoda energias tipicamente da ordem de $0,02\text{ eV}$ ($\hbar\omega_f \simeq k\Theta_D$) resultando num tempo de transferência da ordem de $0,1$ a 1 ps . Podemos inferir, então, que, para o níquel e o tungstênio, a transferência de energia (relaxação) é instantânea com relação à pulsos laser com duração de alguns picosegundos (Figuras 3.21, e 3.24), não havendo como estabelecer-se uma diferença de temperatura entre os eletrons livres e a rede, nesta escala temporal. Na verdade, nossos resultados indicam que diferenças significativas de temperatura para pulsos de 300 fs , são aparentes apenas o ouro e a prata (Figuras 3.27 e 3.30). Nesses casos o perfil de temperatura eletrônica praticamente acompanha o perfil temporal do laser, confirmando as predições de que, nas condições acima especificadas, a radiação emitida pelos eletrons, decorrente do desequilíbrio térmico, no processo de relaxação, deve ocorrer simultaneamente à presença do laser.

Nas Figuras 3.5, 3.8, 3.11 e 3.14 estão apresentados os resultados para o ouro, a prata, o níquel e o tungstênio quando $\tau_{laser} \simeq 50\text{ ps}$, desprezando-se o termo de difusão na equação (3.10); i.e., pondo $B = 0$. Como se pode ver, as diferenças entre as

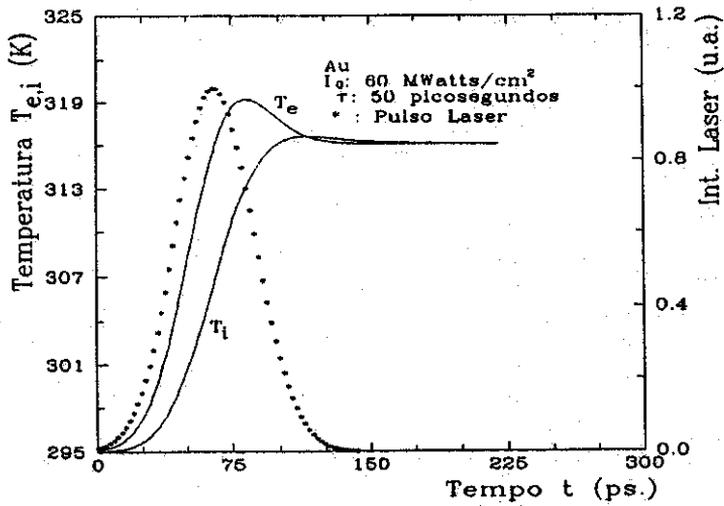


Figura 3.3: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

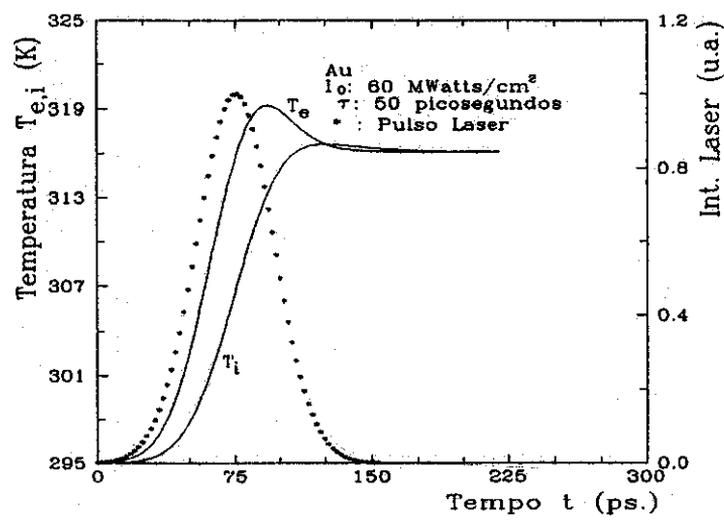


Figura 3.4: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

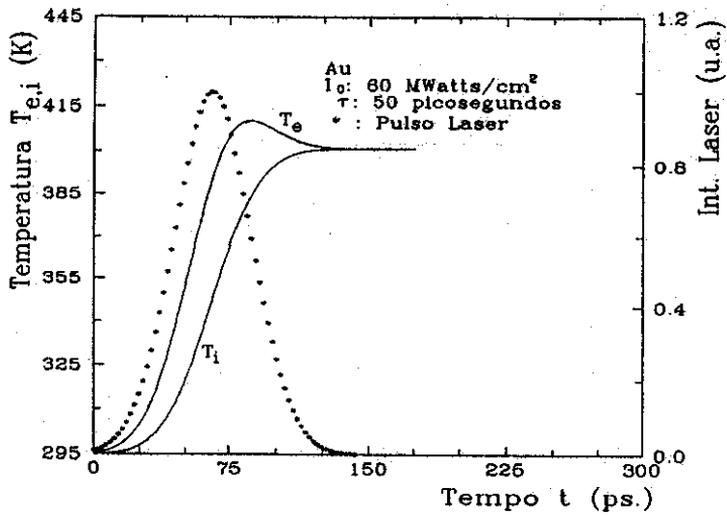


Figura 3.5: $t'_0 = 1,3$ e $B = 0$

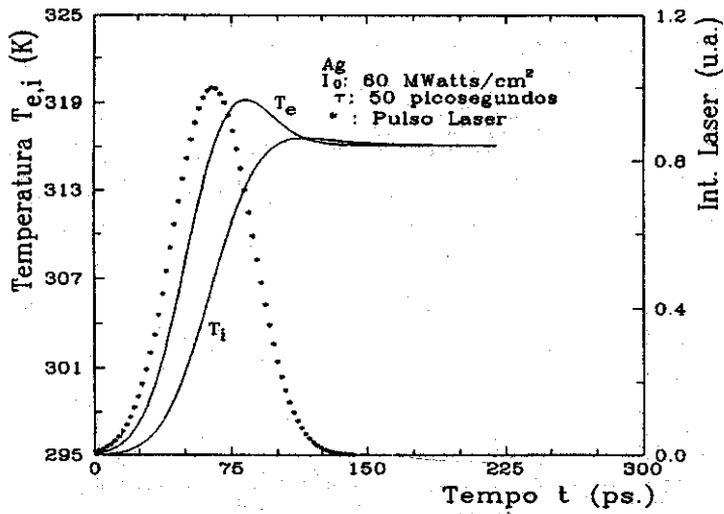


Figura 3.6: $t'_0 = 1,3$ e $B \neq 0$

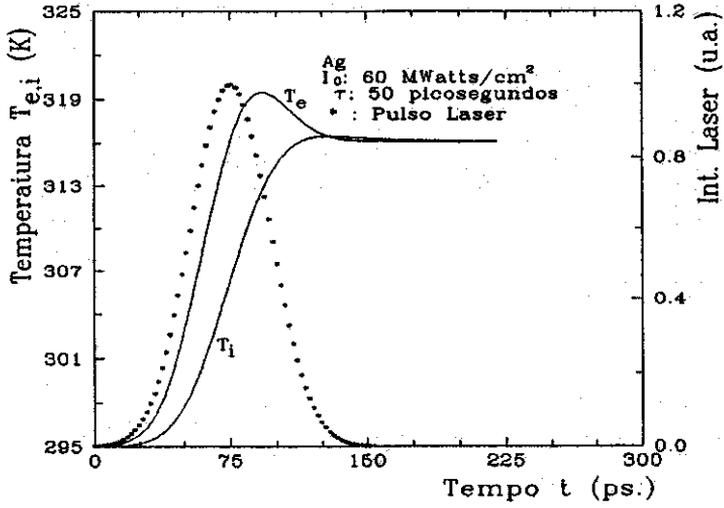


Figura 3.7: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

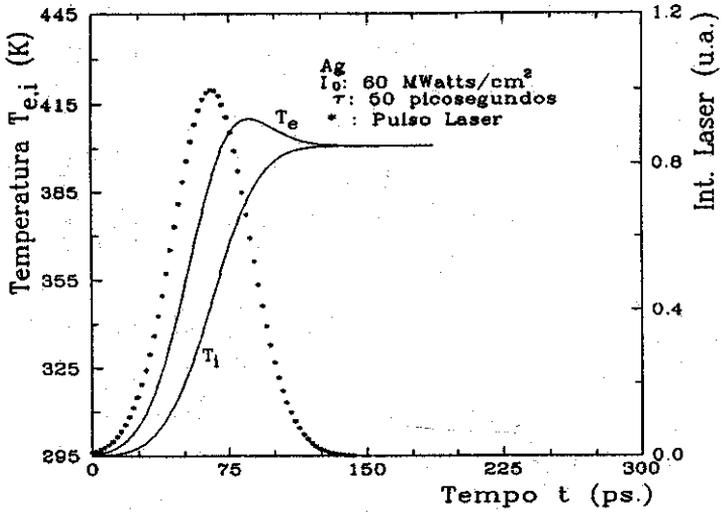


Figura 3.8: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

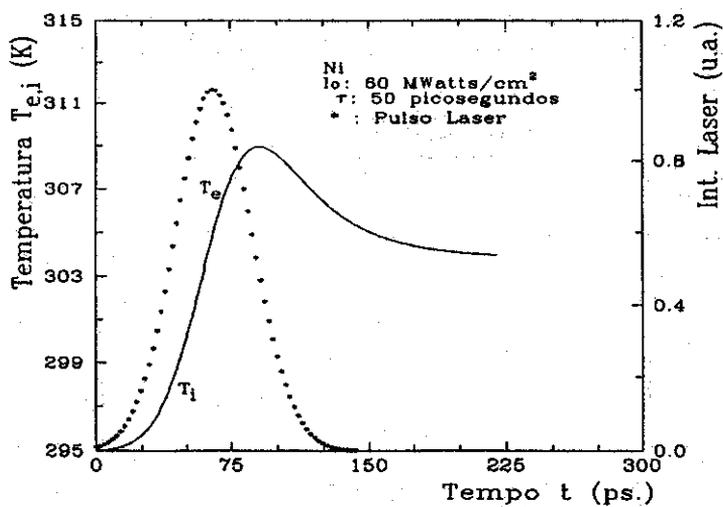


Figura 3.9: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

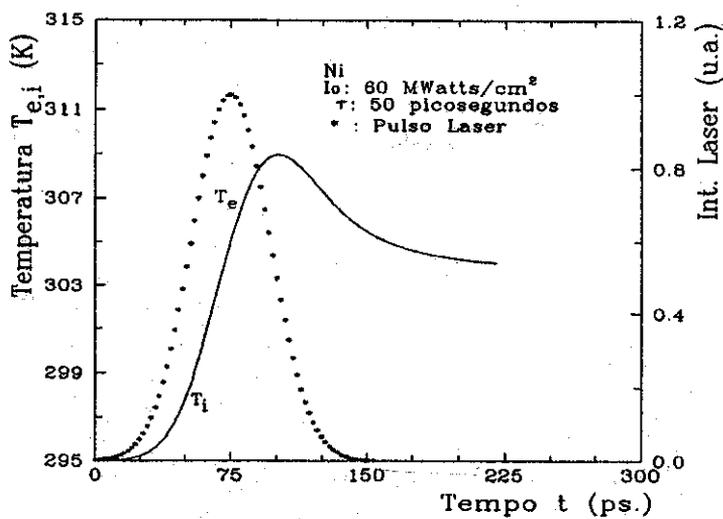


Figura 3.10: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

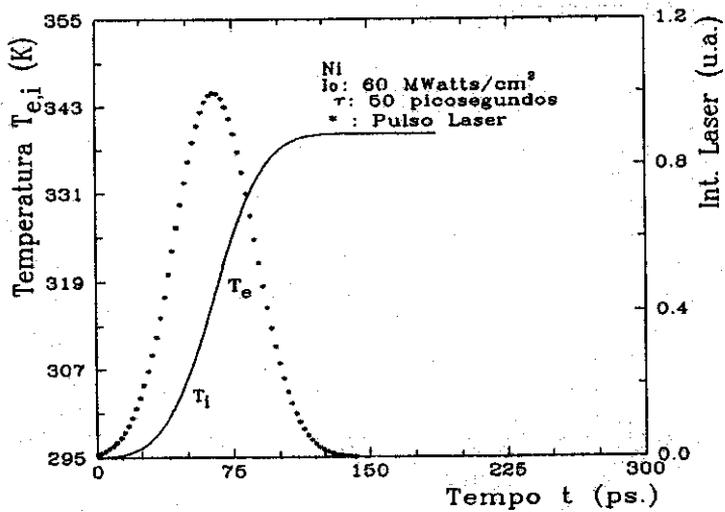


Figura 3.11: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

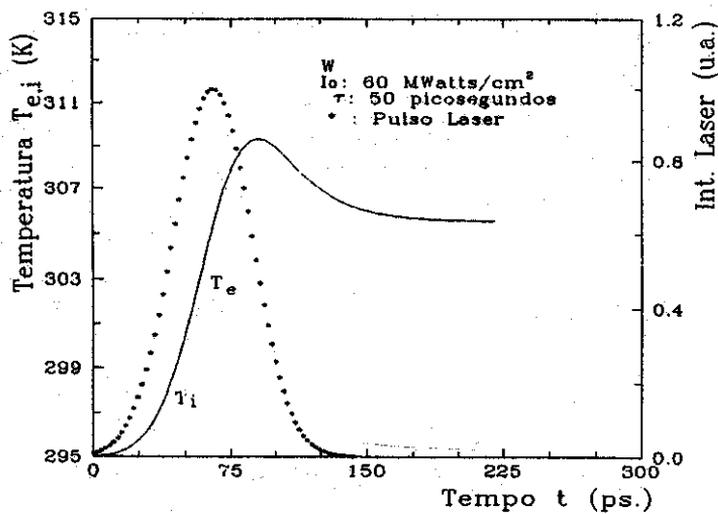


Figura 3.12: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

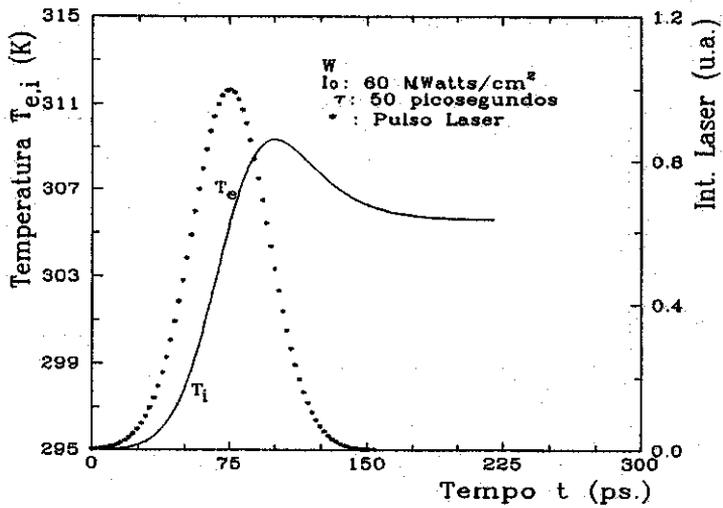


Figura 3.13: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

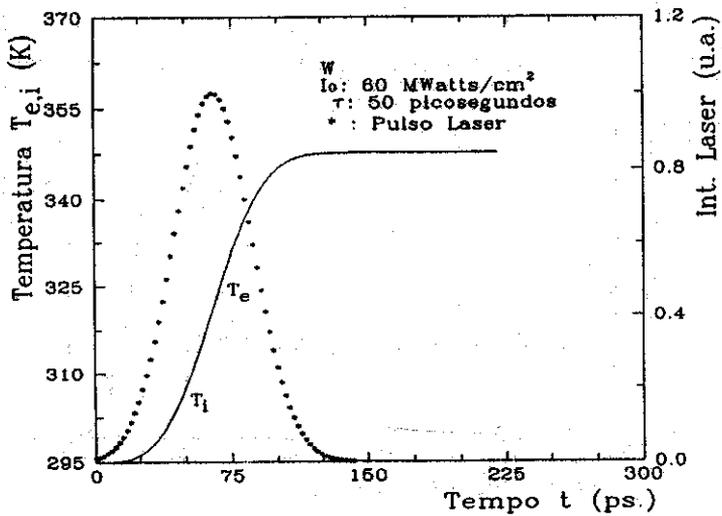


Figura 3.14: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

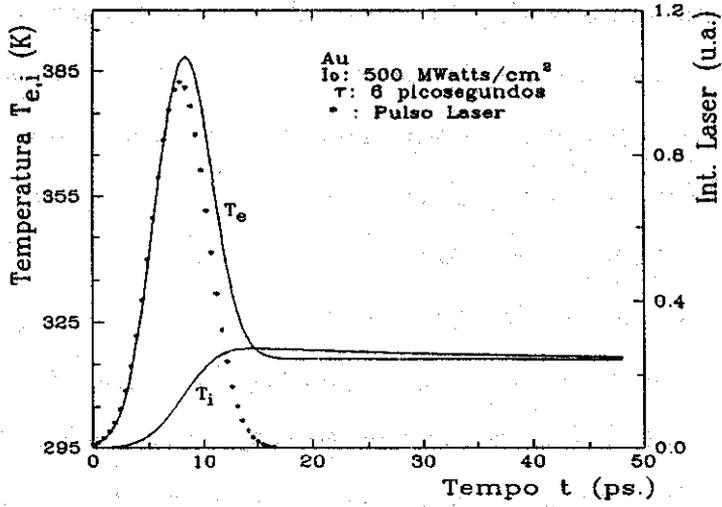


Figura 3.15: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

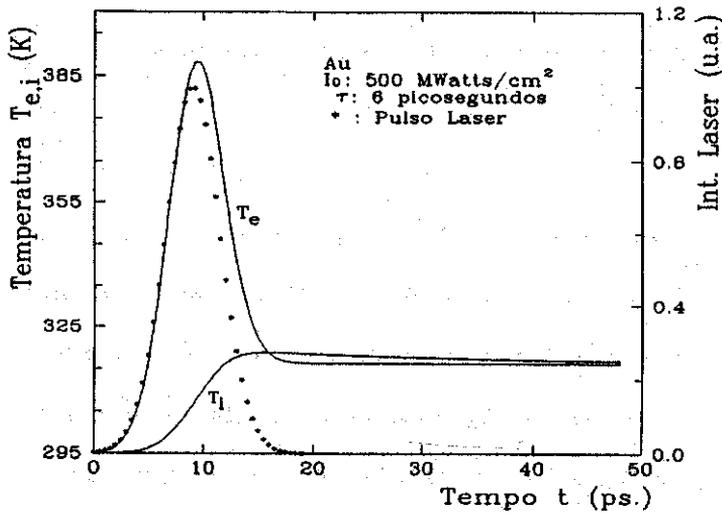


Figura 3.16: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

temperaturas dos eletrons e dos íons não são significativas, pois nesta escala temporal a transferência de energia dos eletrons de superfície para a rede, pela geração de múltiplos fonons ocorre simultaneamente à ação laser uma vez que $\tau_{transf} < \tau_{laser}$. Reduzindo-se a duração do pulso para τ_{laser} igual a 6 ps, (Figuras 3.15 a 3.26) nota-se que as diferenças entre as temperaturas de pico para o ouro e a prata (Figuras 3.17 e 3.20 × Figuras 3.15 e 3.18) ficam maiores quando se despreza o termo de difusão na equação (3.10). Isto indica que para tais intervalos temporais o termo de difusão começa a ser importante na transferência de energia dos eletrons para a rede. Reduzindo-se a duração ainda mais para $\tau_{laser} = 0,3$ ps esta diferença fica ainda maior (Figuras 3.29 e 3.32), realçando, assim, a importância da consideração ou não do termo de difusão. De fato, isto pode introduzir erros consideráveis na estimativa da diferença das temperaturas de pico quando $\tau_{laser} < \tau_{transf}$, i.e., quando a transferência de energia dos eletrons para a rede, pela criação de fonons, torna-se consideravelmente menor durante a ação do pulso laser. Nota-se que o tempo necessário para as temperaturas se igualarem fica $\simeq 50$ % maior que no caso de não se levar em conta a difusão (conforme Figuras 3.27 e 3.29, por exemplo).

Nas considerações feitas até aqui, o pulso laser está centrado em $t'_0 = 1,3$. Para se examinar possíveis influências da escolha de t'_0 na amplitude do desequilíbrio térmico, o que nos assegura, tendo em vista o formato gaussiano do pulso, que estamos levando em conta a excitação térmica da superfície desde a chegada do pulso, nas Figuras 3.4, 3.7, 3.10, 3.13, etc, apresentamos perfis das temperaturas eletrônica e da rede centrando o pulso agora em $t'_0 = 1,5$. Como se vê esta modificação não introduz nenhuma diferença significativa nos resultados, o que era esperado pois a potência óptica que chega à superfície permanece a mesma, (apenas o pico da temperatura eletrônica se desloca, como esperado).

Há ainda outra característica interessante dos perfis térmicos revelada pelos nossos cálculos. Trata-se do “resfriamento” a valores abaixo da temperatura da rede, para várias combinações de intensidade e duração do pulso, (veja-se, por exemplo, as Figuras 3.33, 3.34, 3.15, 3.16 para o ouro e 3.36, 3.37, 3.18, 3.19 para a prata). Isto ao contrário do que possa parecer não se deve à nenhuma “anomalia” do processo de cálculo, mas simplesmente ao fato de considerarmos um termo de difusão apenas para a equação que rege o comportamento da temperatura eletrônica. Este “efeito” desaparece completamente quando se calculam os perfis de temperatura eletrônica e da rede em planos abaixo da superfície, por exemplo, para profundidades de 8δ ou 10δ (Figuras 3.39 e 3.40). Pode-se compreender este “efeito” na temperatura eletrônica se considerarmos a ocorrência de uma fuga difusiva de “eletrons quentes” para fora da região iluminada ainda durante a presença do pulso laser.

Contrariamente ao que se viu até aqui para o ouro e a prata, nossos resultados mostram que mesmo para pulsos com duração de $0,3 \text{ ps}$ não se consegue estabelecer diferenças significativas (na escala do que ocorre com o Au e Ag) entre as temperaturas eletrônica e da rede no caso do níquel e do tungstênio. Veja, por exemplo, as Figuras 3.33 e 3.36. Este resultado tem uma explicação plausível se compararmos as constantes de acoplamento eletron-fonon do níquel e tungstênio com as da prata e do ouro (vide Tabela 3.1), por exemplo. Nota-se diferenças de até duas ordens de grandeza entre elas. Isto nos leva a crer que diferenças consideráveis entre as temperaturas serão obtidas, neste caso, apenas para pulsos pelo menos tres vezes mais curtos (100 fs), e fluências 100 vezes maiores, como o mostram nossas simulações nas Figuras 3.41 e 3.42.

A interpretação global de nossos resultados é de que é possível criar-se eletrons fora do equilíbrio térmico com a rede cristalina em metais desde que se use pulsos laser

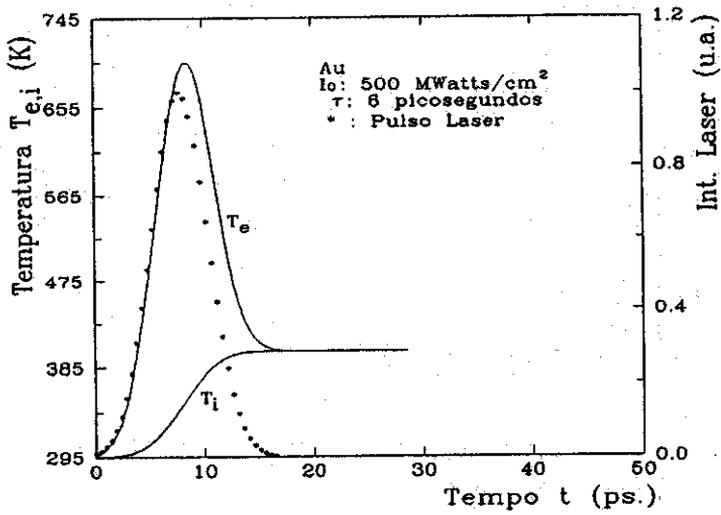


Figura 3.17: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

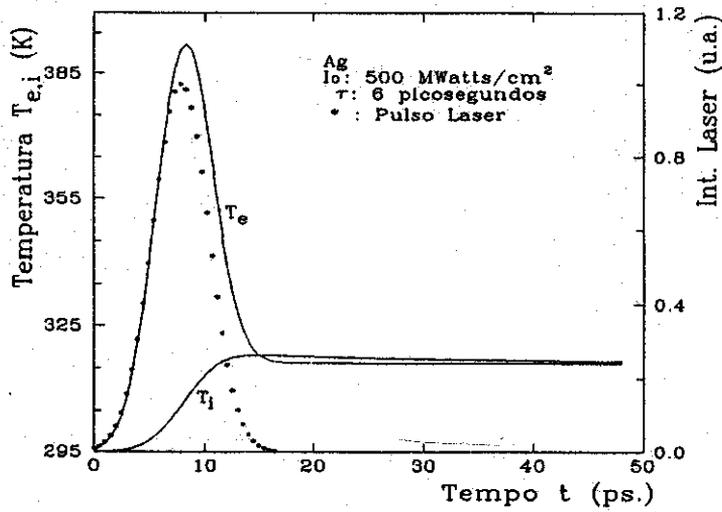


Figura 3.18: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

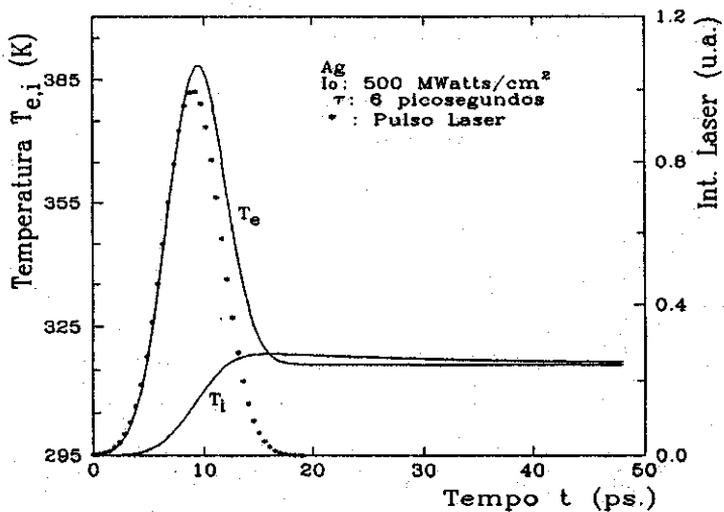


Figura 3.19: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

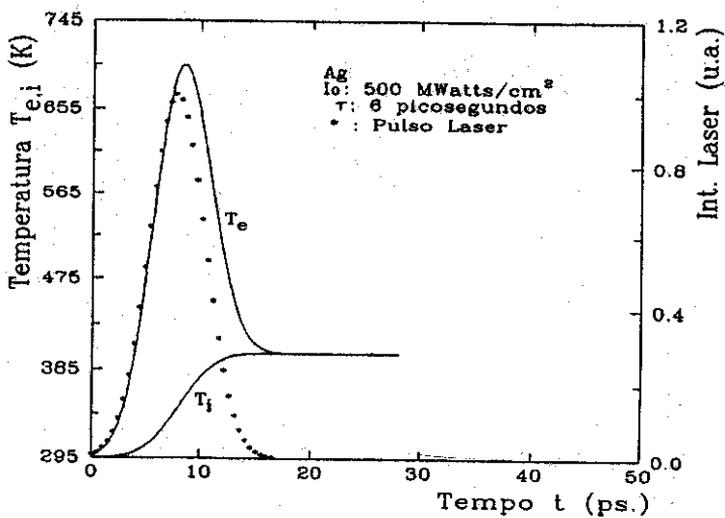


Figura 3.20: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

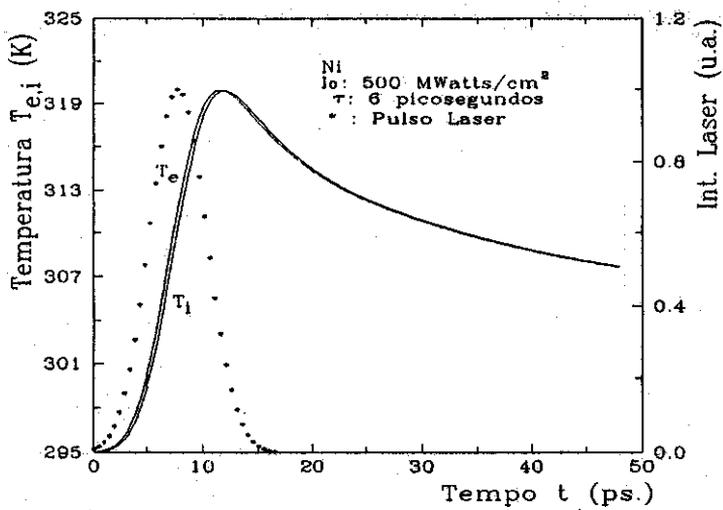


Figura 3.21: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

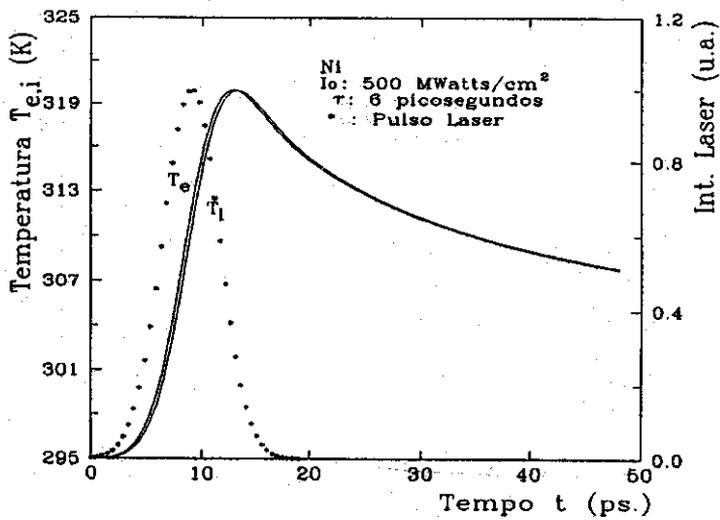


Figura 3.22: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

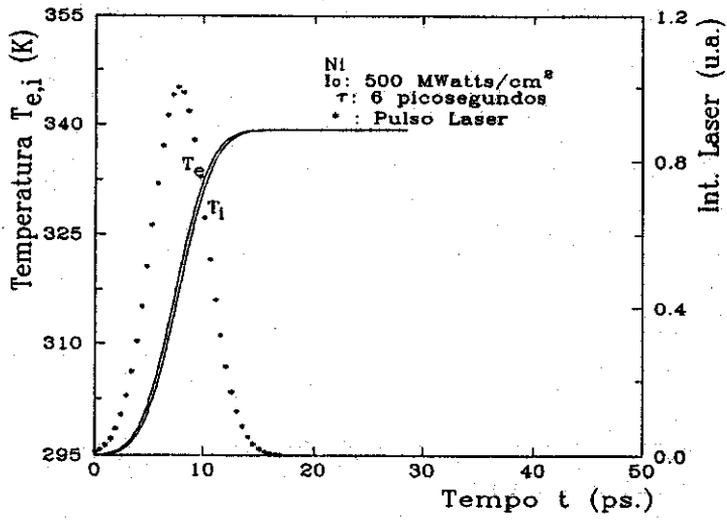


Figura 3.23: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

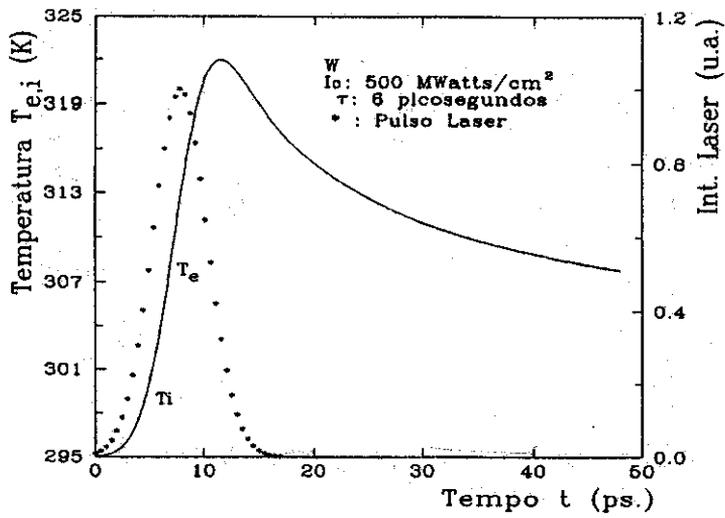


Figura 3.24: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

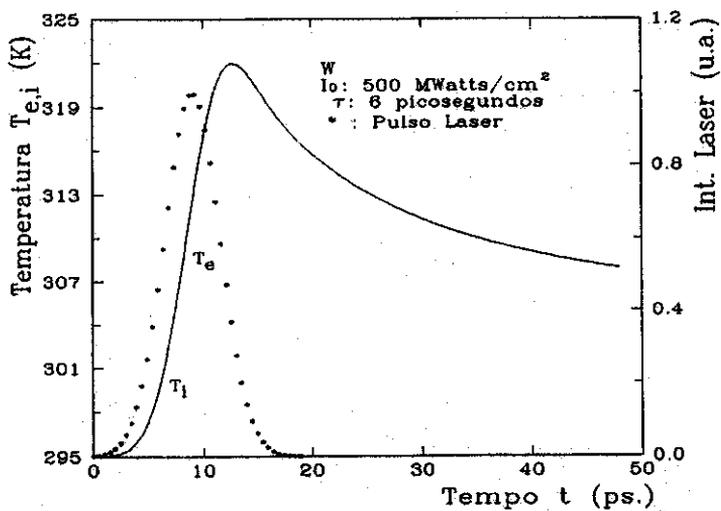


Figura 3.25: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

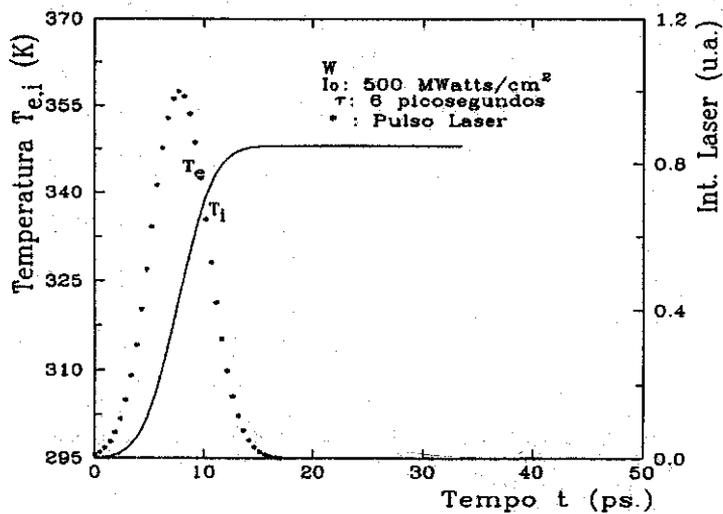


Figura 3.26: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

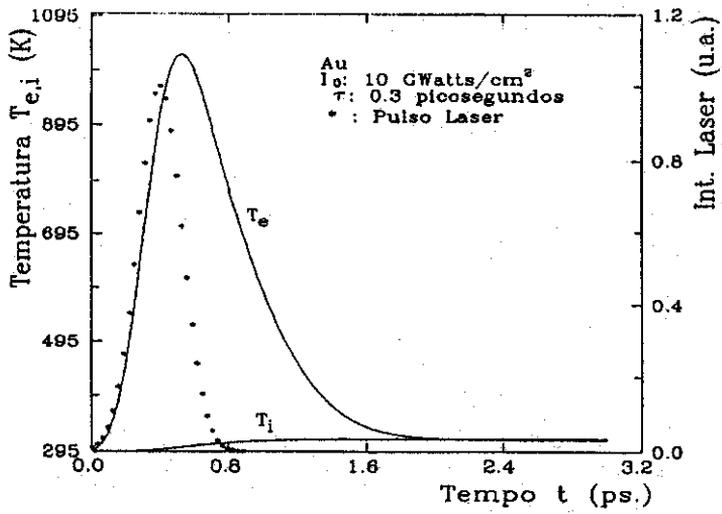


Figura 3.27: $t'_0 = 1,3$ e $B \neq 0$

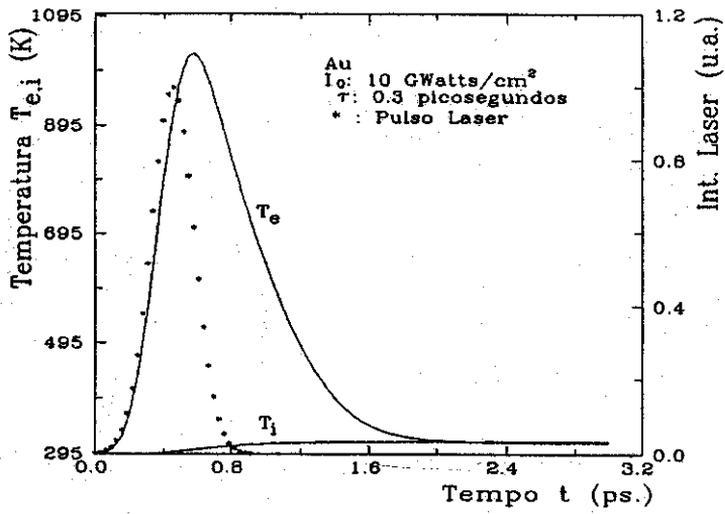


Figura 3.28: $t'_0 = 1,5$ e $B \neq 0$

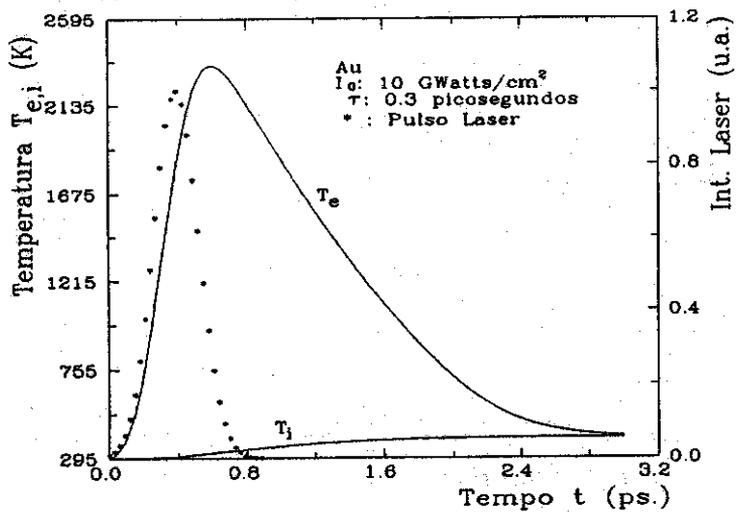


Figura 3.29: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

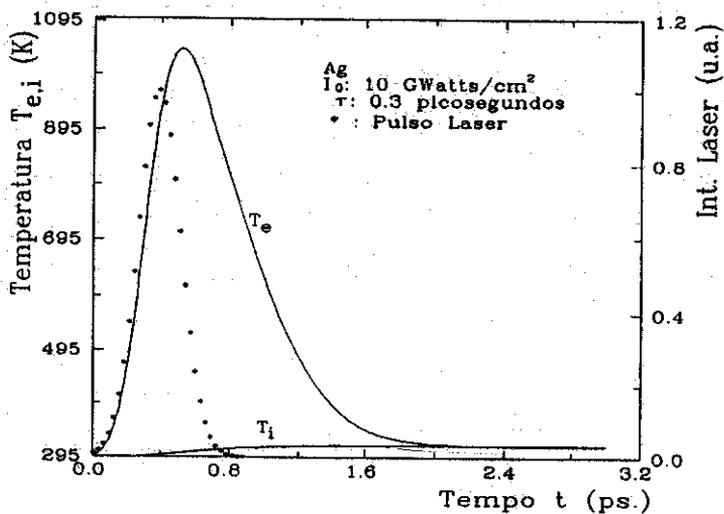


Figura 3.30: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

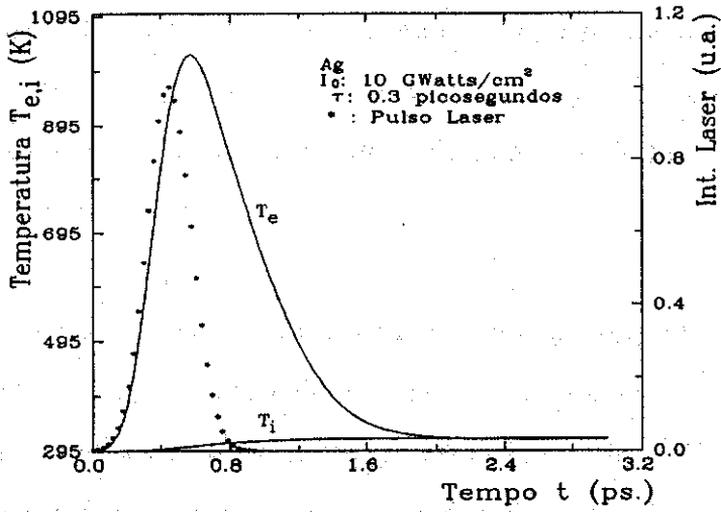


Figura 3.31: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

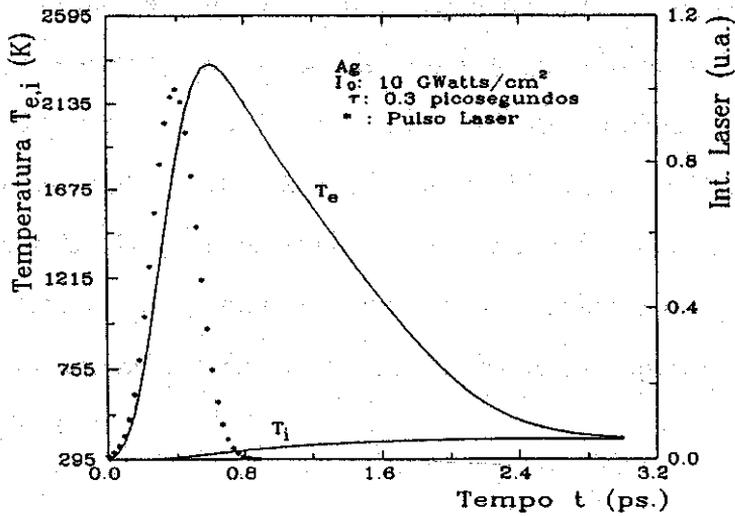


Figura 3.32: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

adequadamente curtos ($\tau_{laser} \ll \tau_{transf}$), respeitando-se o limite inferior imposto pelo tempo necessário à termalização eletrônica ($\simeq 10^{-15}$ s), e tendo-se o cuidado de manter as intensidades abaixo do limiar de dano superficial, quando passa a ocorrer a ejeção de partículas ionizadas da superfície.

Nas Figuras 3.43 e 3.44 mostramos uma visão de conjunto dos resultados de nossos cálculos para os perfis eletrônico e da rede, tomando o caso do ouro como exemplo. Estão representados lá os perfis de temperatura eletrônico e iônica, para diversos planos abaixo da superfície irradiada (as profundidades estão indicadas em unidades do comprimento de penetração óptica δ). Os parâmetros assumidos para o laser são: $\lambda = 1,06 \mu m$; $I = 500 MW att/cm^2$ e $\tau_{laser} = 6 ps$.

Para fechar a questão relativa às simulações dos perfis térmicos para elétrons e íons em metais bombardeados por pulsos ultracurtos de lasers intensos, cremos ser de valia comentarmos, neste ponto de nossa discussão, a questão da validade ou não do *modelo de Fourier* [30] para o transporte do calor. Nossos cálculos o usaram quando resolvemos as equações (3.2) e (3.10), assumindo-o válido na escala temporal que consideramos. O modelo de Fourier, estabelece que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente da temperatura. Esta hipótese encontra dificuldades quando os intervalos temporais para as transferências térmicas são menores que o tempo médio entre colisões elétron-fonon τ_{e-f} ($\simeq 10^{-14}$ s).

Na verdade este modelo, ainda que uma boa hipótese de trabalho, amplamente utilizada nos problemas de transferência de calor entre sistemas, é passível de críticas [31,32,33], em particular por implicar em uma velocidade infinita para a propagação de calor. Uma formulação rigorosa deve partir da teoria de transporte de Boltzmann

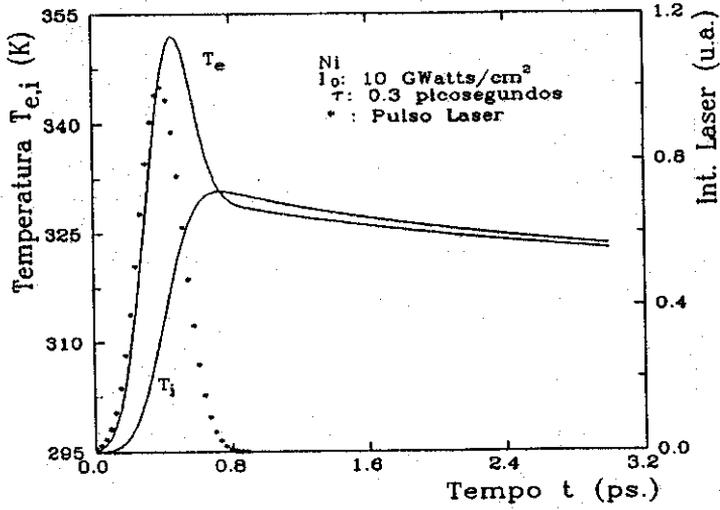


Figura 3.33: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

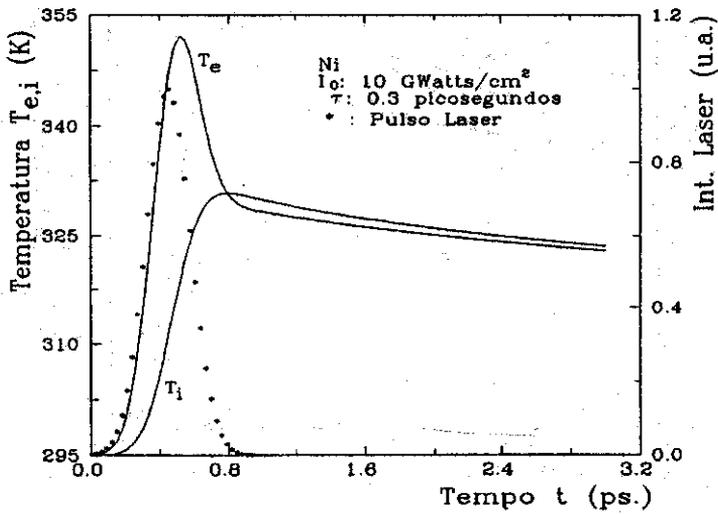


Figura 3.34: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

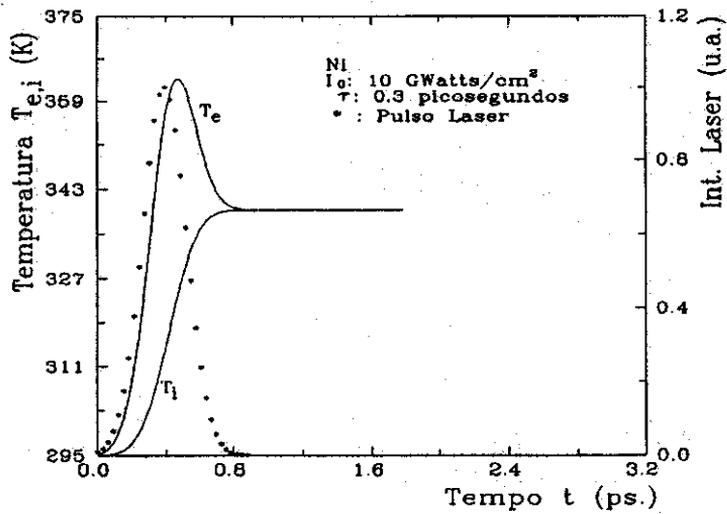


Figura 3.35: $t'_0 = 1,3$ e $B = 0$

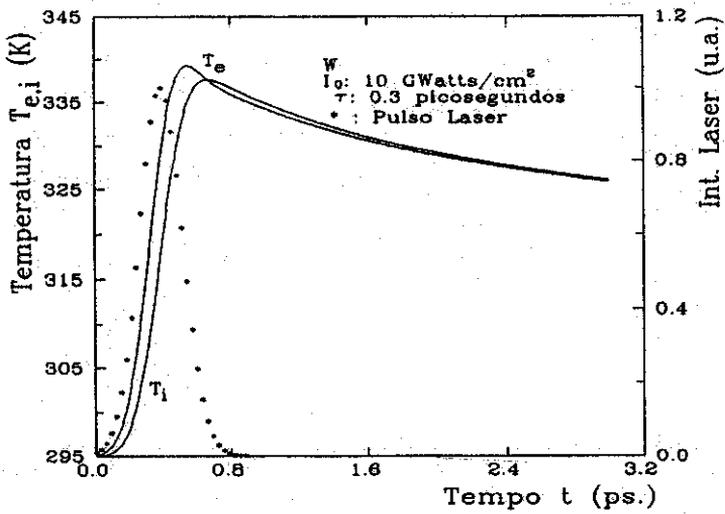


Figura 3.36: $t'_0 = 1,3$ e $B \neq 0$

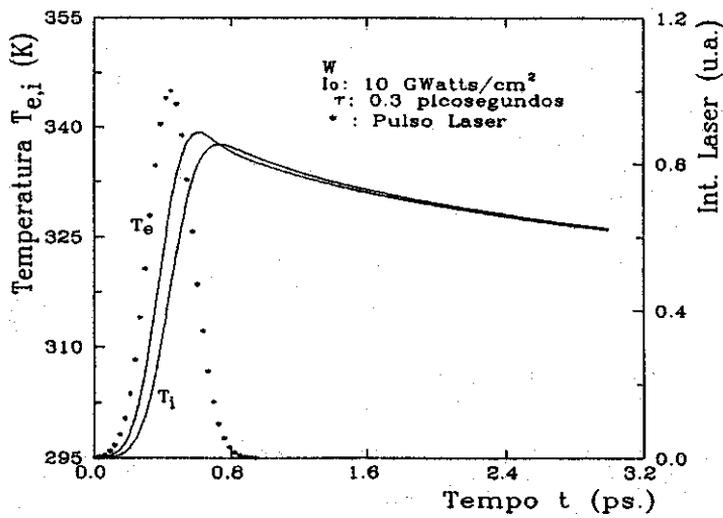


Figura 3.37: $t'_0 = 1,5 e B \neq 0$

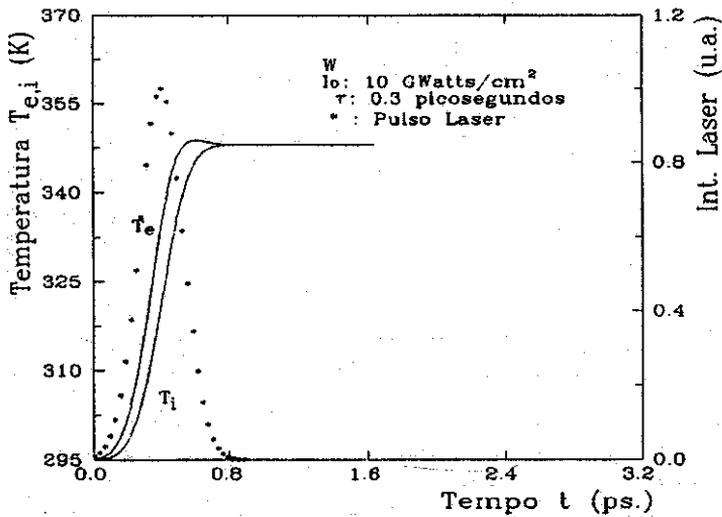


Figura 3.38: $t'_0 = 1,3 e B = 0$

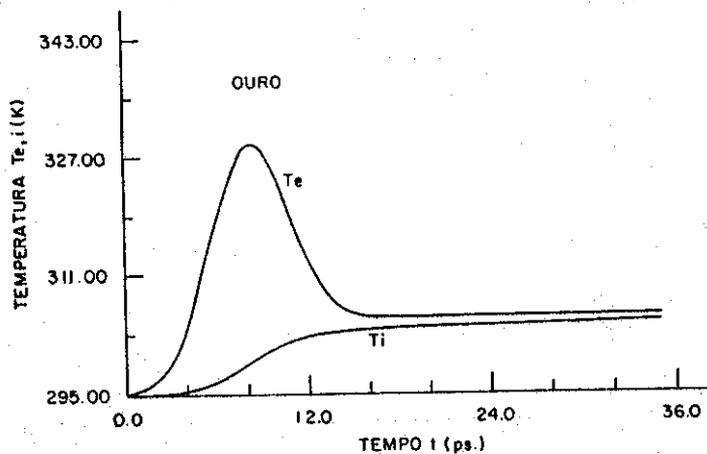


Figura 3.39: $z = 8,06$; $t'_0 = 1,3$ e $B \neq 0$

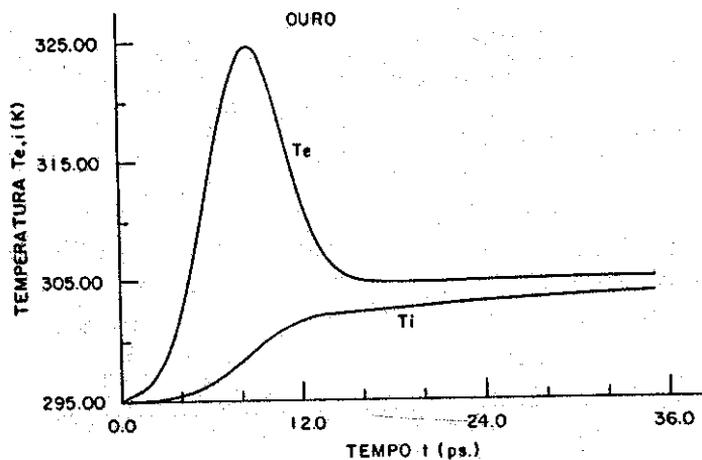


Figura 3.40: $z = 106$; $t'_0 = 1,3$ e $B \neq 0$

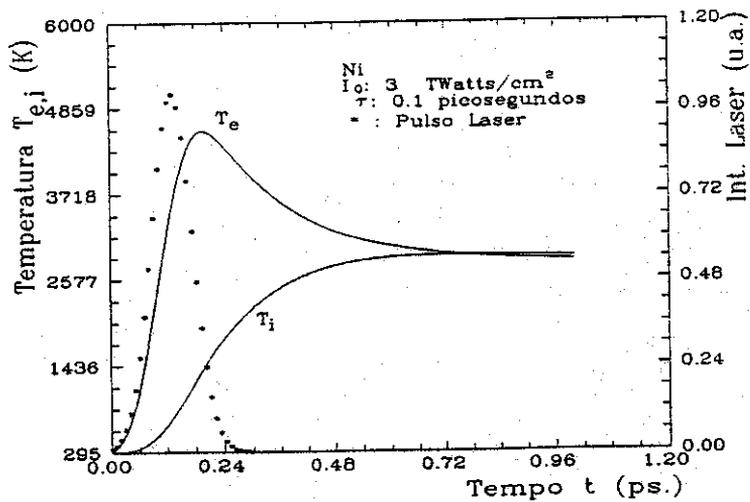


Figura 3.41: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

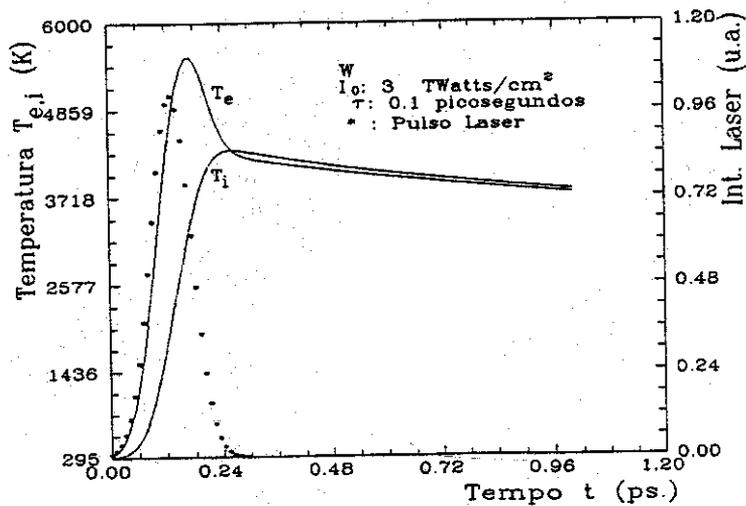


Figura 3.42: $t'_0 = 1,3 e B \neq 0$

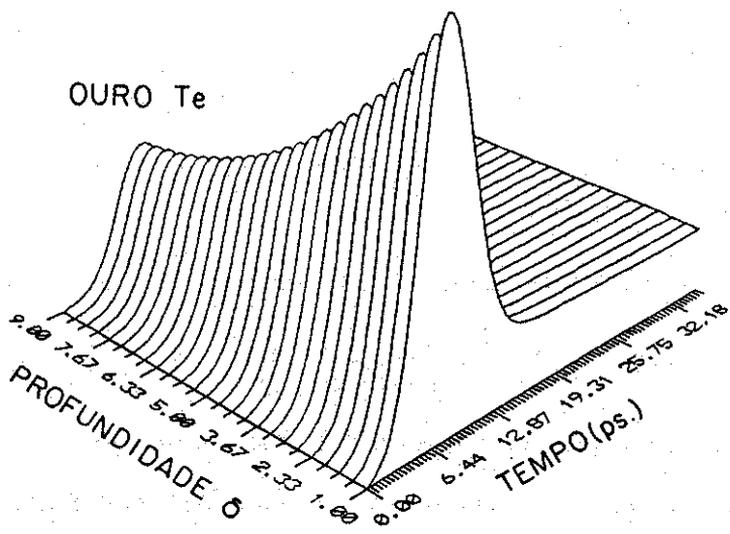


Figura 3.43: Perfis de Temperatura eletrônico para diferentes profundidades

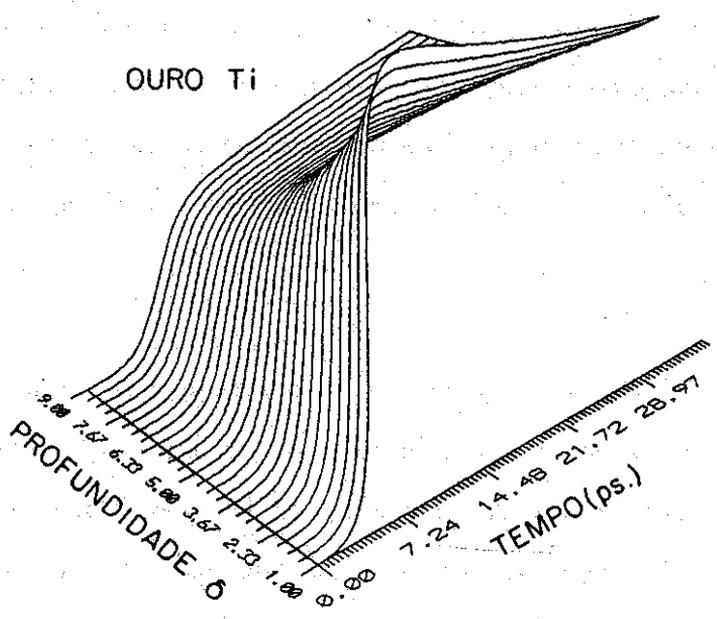


Figura 3.44: Perfis de Temperatura iônica para diferentes profundidades

[34,35], resultando:

$$\vec{J}_Q = -\chi \nabla T_e - \tau_{e-f} \frac{\partial \vec{J}_Q}{\partial t} \quad (3.15)$$

onde \vec{J}_Q é o fluxo de calor e τ_{e-f} é o tempo de colisão elétron-fonon.

A aplicação do resultado acima para o nosso sistema fornece:

$$A T_e' \frac{\partial T_e'}{\partial t'} = B \frac{\partial}{\partial z'} \left[\frac{T_e'}{T_i'} \frac{\partial T_e'}{\partial z'} \right] - A \frac{\tau_{e-f}}{\tau_{laser}} \frac{\partial}{\partial t'} \left[T_e' \frac{\partial T_e'}{\partial t'} \right] + (T_e' - T_i') + C e^{-\alpha \delta z'} f(t') \quad (3.16)$$

Nas condições em que o segundo termo à direita possa ser desprezado, recuperamos a equação (3.10), com a qual trabalhamos, reconhecendo tratar-se de uma aproximação que se impoem, entre outras razões, pelo fato de não existirem algoritmos simples, para a solução de equações diferenciais hiperbólicas, como existem para as parabólicas.

Tendo caracterizado as condições necessárias ao aparecimento de uma situação de profundo desequilíbrio térmico elétron-rede, bem como a evolução temporal dos perfis de temperatura de ambos os sub-sistemas para diferentes metais, devemos agora analisar as características gerais da radiação emitida pelos “*eletrons quentes*”, no processo de relaxação térmica.

Consideremos que a superfície metálica seja bombardeada por pulsos curtos de radiação infravermelha proveniente, por exemplo, de um laser de Nd:vidro ($\lambda = 1,06 \mu m$) operando no regime de “*mode-locking*” passivo ($\tau_{FWHM} \simeq 5-100 ps$), os quais aquecem os eletrons de superfície. Devido a alta densidade de ftons ($n_{fotons} \simeq 5,33 \times 10^{26} cm^{-2} s^{-1}$, para $I = 10^8 W cm^{-2}$; $E_{foton} = 1,17 eV$) o aquecimento resulta principalmente de processos de absorção simultânea de mais de um fton, ensejando tanto a emissão fotoelétrica não linear, como a ejeção de íons por emissão termoiônica. Uma parcela não desprezível dos eletrons é deslocada para a “*cauda*” da distribuição de Fermi,

localizando-se bem mais próxima do patamar de energia correspondente a função trabalho (vide Figura 3.45). Estes eletrons transferem energia para a rede por múltiplas colisões, ou decaem para níveis de energia abaixo ou próximo ao nível de energia de Fermi emitindo radiação eletromagnética cujo comprimento de onda, para a maioria dos metais, se encontra na região visível do espectro. Nesta região do espectro a radiação tem um fraco acoplamento com os fonons da rede pois $\hbar\omega_D \simeq 0,02$ eV; $\hbar\omega_{foton} \simeq 1$ eV. Resulta assim, uma região aquecida com espessura de δ e oticamente fina para esta radiação [36,37]. Podemos concluir então que a emissão desta radiação dar-se-á preferencialmente para fora da superfície, atuando assim a região iluminada como se fosse um emissor ideal.

Do exposto, vemos, então, que é plausível descrever-se a distribuição espectral da radiação térmica emitida pelos “*eletrons quentes*” por um espectro de corpo negro a temperatura T_e . A intensidade de radiação emitida I_{em} por unidade de área iluminada S da superfície metálica, em um ângulo sólido Ω , na frequência ω , é dada pela expressão [38]:

$$I_{em} = \frac{[1 - R(\theta, \omega)] \cos \theta S \Omega \hbar \omega^3 d\omega}{4\pi c^3 [e^{\frac{\hbar\omega}{kT_e}} - 1]} \quad (3.17)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da radiação emitida e a normal à superfície, como mostrado na Figura 3.46. $R(\theta, \omega)$ é a função espectral, da superfície.

Assumindo-se que $R(\theta, \omega)$, nas vizinhanças do máximo, dependa suavemente de ω , podemos integrar a equação (3.17) com respeito a ω diretamente. Obtém-se a conhecida lei de Stefan-Boltzmann para a intensidade de luz emitida I_{SB} :

$$I_{SB} = \int_0^\infty I_{em} d\omega = [1 - R(\theta)] S \Omega \cos \theta \sigma T_e^4 \quad (3.18)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,66961 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).

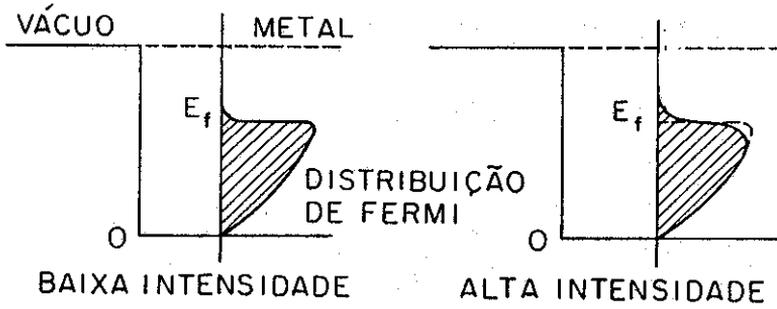


Figura 3.45: Distribuição de Fermi nos metais, mostrando-se a presença de elétrons quentes gerados com irradiação a laser de alta intensidade.

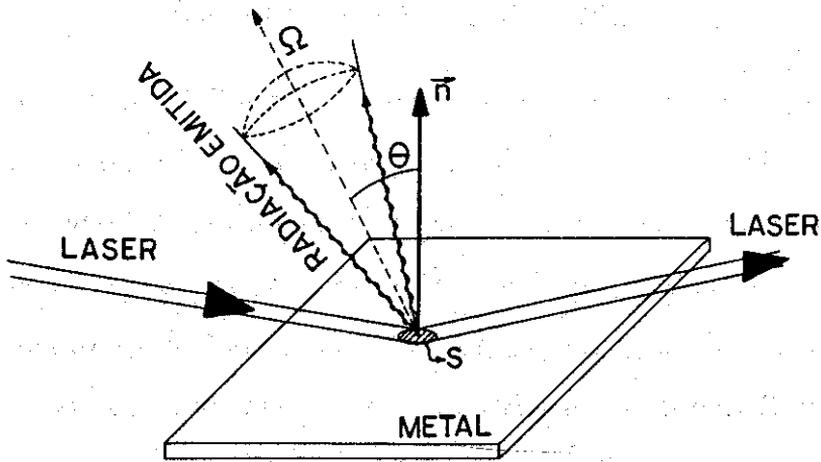


Figura 3.46: Geometria na incidência do feixe laser e emissão de radiação pela superfície metálica.

Assumimos, como hipótese de trabalho simples, mas significativa, e de acordo com a prática em problemas semelhantes [39], que se pode descrever adequadamente a temperatura eletrônica T_e como função da intensidade do laser I_{laser} , pela relação:

$$T_e = T_0 + f I_{laser} \quad (3.19)$$

onde

$$f = \frac{1 - R}{(g\chi_0)^{1/2}} \quad (3.20)$$

onde g é a constante de acoplamento eletron-fonon e χ_0 é a condutividade térmica para $T_e = T_i$, já definida anteriormente. Nota-se que $(g\chi_0)^{-1/2}$ é uma medida da eficiência de conversão foto-térmica de nosso sistema (gás de eletrons livres).

No caso de uma variação rápida da temperatura T_e em relação à temperatura inicial T_0 , a equação (3.19) pode ser escrita como:

$$I_{SB} \propto T_e^4 \propto (T_0 + f I_{laser})^4 \simeq I_{laser}^4 \quad (3.21)$$

Tem-se aqui, então, a possibilidade experimental de se verificar a ocorrência do desequilíbrio térmico eletron-rede medindo-se a dependência da intensidade da luz emitida pelos “*eletrons quentes*” como função da intensidade do laser incidente na superfície metálica. Se por outro lado, assumirmos tratar-se de emissão não-inercial tipo corpo negro, então a análise da inclinação $N \equiv \partial \log I_{SB} / \partial \log I_{laser}$ fornecerá informação à respeito da qualidade da aproximação linear adotada nas equações (3.19) e (3.21), ou seja, uma medida da variação da temperatura eletrônica T_e com a intensidade do laser de bombeio.

O desenvolvimento teórico abordado no presente capítulo é fundamental para orientar a análise dos resultados experimentais que serão apresentados no próximo.

Bibliografia

- [1] M. I. Kaganov, M. I. Lifshitz and L. V. Tanatarov; *"Relaxation Between Electrons and the Crystalline Lattice"* Sov. Phys. JETP, **4**, 173, (1957).
- [2] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich and T. L. Perel'man; *"Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses"* Sov. Phys. JETP, **39**, 375, (1974).
- [3] M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandel'man, A. G. Devyatkov, P. S. Kondratenko, B. I. Makshantsev, G. I. Rukman, and B. M. Stepanov; *"Noninertial Radiation from Metals in Interaction with Ultrashort Pulses of Coherent Infrared Radiation"* JETP Lett., **30**, 167, (1979).
- [4] M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandel'man, P. S. Kondratenko, B. I. Makshantsev, G. I. Rukman and B. M. Stepanov; *"Inertialess Metal Glow Produced by Picosecond Pulses"* Sov. Phys. JETP, **52**, 27, (1980).
- [5] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, E. P. Ippen and N. Bloembergen; *"Femtosecond Laser Interaction With Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures"* Phys. Rev. Lett. **53**, 1837, (1984).
- [6] G. L. Eesley; *"Generation of Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures in"*

- Copper by Picosecond Laser Pulses*” Phys. Rev. B, **33**, 2144, (1986).
- [7] Para diversos exemplos veja *“Picosecond Phenomena III”* in Springer Series in Chemical Physics vol. 23, edited by K. B. Eisenthal, R. M. Hochstrasser, W. Kaiser and A. Lauberau, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1982).
- [8] R. Yen, J. Liu and N. Bloembergen; *“Thermally Assisted Multiphoton Photoelectric Emission from Tungsten”* Opt. Comm. **35**, 277, (1980).
- [9] R. Yen, J. M. Liu, N. Bloembergen, T. K. Yen, J. G. Fujimoto and M. M. Salour; *“Picosecond Laser Interaction with Zirconium”* Appl. Phys. Lett., **40**, 185, (1982).
- [10] G. L. Eesley; *“Observation of Nonequilibrium Electron Heating in Copper”* Phys. Rev. Lett., **51**, 2140, (1983).
- [11] G. L. Eesley; *“Picosecond Laser Studies of Nonequilibrium Electron Heating in Copper”* in *“Ultrafast Phenomena IV”* Springer Series in Chemical Physics vol. 38, edited by D. H. Auston and K. B. Eisenthal, pag. 143, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1984).
- [12] H. Elsayed-Ali, M. Pessot, T. Norris and G. M. Mourou; *“Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation During Femtosecond Laser Heating of Copper”* in *“Ultrafast Phenomena V”*, Springer Series in Chemical Physics, vol. 46, edited by G. R. Fleming and A. E. Siegman, pag. 264; Springer-Verlag, New York (1986).
- [13] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot and G. A. Mourou; *“Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper”* Phys. Rev. Lett., **58**, 1212, (1987).
- [14] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto and G. L. Eesley; *“Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals”* ref. 12, pag. 260.

- [15] R.W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto and G. L. Eesley; "*Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals*" Phys. Rev. Lett., **58**, 1680, (1987).
- [16] D. S. Brorson, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen; "*Femtosecond Electronic Heat Transport Dynamics in Thin Gold Films*" Phys. Rev. Lett., **59**, 1962, (1987).
- [17] M. B. Agranat and S. I. Ashitkov; "*Excitation of Hot Electrons in a Metal by a CO₂ Laser Beam*" Sov. Tech. Phys. Lett., **11**, 41, (1985).
- [18] M. B. Agranat, S. I. Anisimov, S. I. Ashitkov, B. I. Makshantsev, and I. B. Ovchinnikova; "*Thermal Radiation Emitted by Metals due to Disturbance of an Equilibrium between Electrons and the Lattice*" Sov. Phys. Sol. Stat. **29**, 1875, (1987).
- [19] M. B. Agranat, S. I. Anisimov, and B. I. Makshantsev; "*Anomalous Thermal Radiation from Metals Subjected to Picosecond Laser Pulses*" Sov. Phys. Sol. Stat. **29**, 1966, (1987).
- [20] M. B. Agranat, S. I. Anisimov and B. I. Makshantsev; "*The Anomalous Thermal Radiation from Metals Produced by Ultrashort Laser Pulses I*" Appl. Phys. B, **47**, 209, (1988).
- [21] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin; "*Solid State Physics*", Holt, Rinehart and Winston, New York, USA, (1976).
- [22] J. M. Ziman; "*Principles of the Theory of Solids*" 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1986).
- [23] M. Born and E. Wolf; "*Principles of Optics*" 5th edition, Pergamon Press, Oxford, UK, (1975).

- [24] George Hass; "*Optical Properties of Metals*" in American Institute of Physics Handbook 3rd edition, Mc-Graw Hill, New York, USA, pag. 6-118 (1977).
- [25] "*Handbook of Optical Constants of Solids*" edited by Edward D. Palik, Academic Press, New York, USA, (1985).
- [26] Numerical Applied Group Library; NAGFLIB: 1832/O: Mk9, Subroutine D03PGF, January (1982).
- [27] M. Parker Givens; "*Optical Properties of Metals*" in Solid State Physics- Advances in Research and Applications, vol. 6, Academic Press, New York, USA, pag. 313, (1958).
- [28] J. H. Bechtel; "*Heating of Solid Targets with Laser Pulses*" Journ. Appl. Phys., **46**, 4585, (1975).
- [29] M. A. Algatti, Gy. Farkas, Cs. Tóth; "*Experimental Investigations on Nonequilibrium Electron and Thermal Light Emission from Metals Induced by Short Laser Pulses*", KFKI preprint-66, edited by Pál Király, Hungarian Academy of Sciences, Central Research Institute for Physics, Budapest, Hungary, (1987).
- [30] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger; "*Conduction of Heat in Solids*" 2nd edition, Oxford University Press, London, UK, (1959).
- [31] P. Vernotte; "*Les Paradoxes De La Théorie Continue De L'équation De La Chaleur*" Comp. Rend., **246**, 3154, (1958).
- [32] C. Cattaneo; "*Sur Une Forme de L'équation De La Chaleur éliminant Le Paradoxe D'une Propagation Instantanée*" Comp. Rend., **247**, 431, (1958).
- [33] P. Vernotte; "*La Véritable équation de la Chaleur*" Comp. Rend., **247**, 2103, (1958).

- [34] M. J. Maurer; "*Relaxation Model For Heat Conduction in Metals*" Journ. Appl. Phys., **40**, 5123, (1969).
- [35] J. Tavernier; "*Sur L'équation De Conduction De La Chaleur*" Comp. Rend. **254**, 69, (1962).
- [36] J. M. Ziman; "*Electrons and Phonons*" Oxford University Press, Oxford, UK, (1972).
- [37] A. H. Wilson; "*The Theory of Metals*" 2nd edition, Cambridge University Press, New York, USA, (1965).
- [38] L. D. Landau and E. M. Lifshitz; "*Statistical Physics*" Pergamon Press, London, UK, (1980).
- [39] I. I. Kantorovich; "*Effect of Optical Heating of Electrons on the Nonlinear Surface Photoelectric Effect of Metals*" Sov. Tech. Phys. Lett., **3**, 91, (1977).

Capítulo 4

Geração de “Eletrons Quentes” em Superfícies Metálicas Frias: Experimento

4.1 Introdução

Desde a primeira proposição teórica [1] sobre a possibilidade de se induzir profundo desequilíbrio térmico entre eletrons e fonons numa rede cristalina muito tem sido feito para se examinar detalhadamente o problema.

Tanto do ponto de vista teórico [2], como experimental [3], vários avanços foram feitos. De fato, explorando-se o advento dos lasers operando em regime de pulsos ultracurtos, foi possível, por exemplo, a investigação da dinâmica do processo de transporte de calor por eletrons com precisão de femtosegundos. Igualmente, esforços foram dedicados

à exploração dos processos de relaxação eletrônica via colisões [4]–[6], ou via emissão de luz [7]–[13].

Apesar de todo o esforço, acima citado, vários aspectos do problema continuaram abertos à exploração, em particular com relação aos dois últimos temas. Entre eles estava a necessidade de se resolver espectral e temporalmente a luz emitida pela superfície metálica para diversos regimes de intensidade e duração do pulso laser. Com isto seria possível determinar os limiares de intensidade associados à ocorrência de diferentes processos de transferência de energia do pulso laser para o metal, bem como a elucidação de resultados aparentemente em conflito com estimativas presentes na literatura. Uma tentativa nesta direção [9] procurou evidenciar o caráter não-inercial da emissão produzida pelo bombardeio de filmes metálicos de Ag e Zr com um laser de CO_2 em regime de acoplamento de modos (*mode-locking*) parcial ($\simeq 30\%$) produzindo um trem de pulsos com componentes de duração τ_{laser} de 1–3 ns separados por intervalos de 5–10 ns. O trabalho concluiu que para a prata a estrutura temporal do pulso de radiação acompanhava o pulso laser, o que é surpreendente se levarmos em conta os valores extremamente longos de τ_{laser} [12], enquanto que para o zircônio o pulso de radiação não acompanhava temporalmente o pulso laser, apresentando perda de resolução temporal. A emissão se estendia por um intervalo de tempo maior que a separação entre dois pulsos sucessivos do trem, revelando a ocorrência de um aquecimento acumulativo típico da resposta temporal da rede cristalina.

Em outros trabalhos [8,14] investigou-se alguns aspectos do perfil de emissão de luz pela superfície comparando-os com a previsão da equação (3.17). Aqui utilizou-se um laser de Nd:vidro o qual fornecia pulsos com duração de 10–20 picosegundos e energia de 10mJ, correspondendo portanto a intensidades da ordem de 0,5 a 1 GWatt/cm²,

sem focalização. O pulso laser e a radiação emitida pelos eletrons quentes foram detetados utilizando-se diferentes câmeras de traço (*"streak camera"*). Os pulsos laser eram gerados pelo acoplamento passivo dos modos utilizando como absorvedor saturável uma solução de um corante especial (corante russo 3955) em nitrobenzeno [8]. Foram efetuadas medidas com filtragem e detecção óptica da radiação emitida.

Foi diante deste quadro experimental que decidimos pela realização do experimento que faz parte desta Tese. Motivou-nos a convicção de que um experimento com condicionamentos especialmente implementados permitir-nos-ia contribuir para esclarecer aspectos ainda obscuros dos fenômenos acima mencionados.

Nossa investigação experimental consistiu na observação da radiação emitida por uma superfície metálica sob intensa irradiação em regime de pulsos ultra-curtos de $\lambda = 1,06 \mu m$.

Nossa intenção, entre outras, era determinar se a mesma tem características da radiação de Stefan-Boltzmann emitida por um corpo negro, com emissão espectral dada pela equação (3.17). Seria importante, também, para nós, examinar como varia a "cor" e a extensão temporal do flash emitido, quando passamos do regime de baixas para altas intensidades, permitindo-nos encontrar os parâmetros ótimos do pulso laser para o estabelecimento do desequilíbrio térmico eletrón-rede.

4.2 O Equipamento Experimental: Parâmetros e Operação do Laser de Nd:vidro

A Figura 4.1 apresenta uma vista global do sistema laser de Nd:vidro utilizado em nossa experiência. A cavidade do laser, medindo $3,75\text{ m}$, é constituída por dois espelhos planos de vidro BK7, com filmes refletorres dielétricos, para $1,06\ \mu\text{m}$, pela cabeça do laser (cavidade ótica) e por uma pequena cela contendo uma solução de corante. A cavidade do laser se encontra esquematizada na Figura 4.2. Os espelhos M_1 e M_2 tem refletividades de aproximadamente 100 % e 75 % respectivamente. Na "cabeça do laser" se encontram uma barra de Nd:vidro e duas lâmpadas de "flash" utilizadas para o bombeio ótico da barra. O espelho 100 % refletor situa-se junto à cabeça do laser (aproximadamente à 60 cm). As paredes internas da cavidade ótica tem formato de cilindros elípticos. Suas superfícies são polidas mecanicamente apresentando qualidade ótica (planicidade da ordem do comprimento de onda no visível), sendo revestidas por um filme de ouro, a fim de maximizar a reflexão da radiação proveniente das lâmpadas de flash. Os cilindros elípticos tem um dos focos coincidentes, como o esquematizado na Figura 4.3. A barra de Nd:vidro se encontra posicionada de tal forma que o eixo da mesma seja coincidente com o eixo confocal dos cilindros elípticos. Assim o pulso de radiação emitido pelas lâmpadas de Xe, posicionadas ao longo dos dois outros eixos focais, é refletido pelas paredes da cavidade e focalizado sobre a barra de Nd:vidro. Este arranjo é o mais eficiente, propiciando acoplamento otimizado da radiação de bombeio com a barra de Nd:vidro [15]. No nosso caso esta é cilíndrica com 25 cm de comprimento e $1,2\text{ cm}$ de diâmetro. Suas extremidades foram cortadas de tal maneira que a normal à superfície forme o ângulo de Brewster com o eixo da barra, evitando desta forma a retro-reflexão da radiação laser propagante na cavidade e conseqüentemente a realimentação

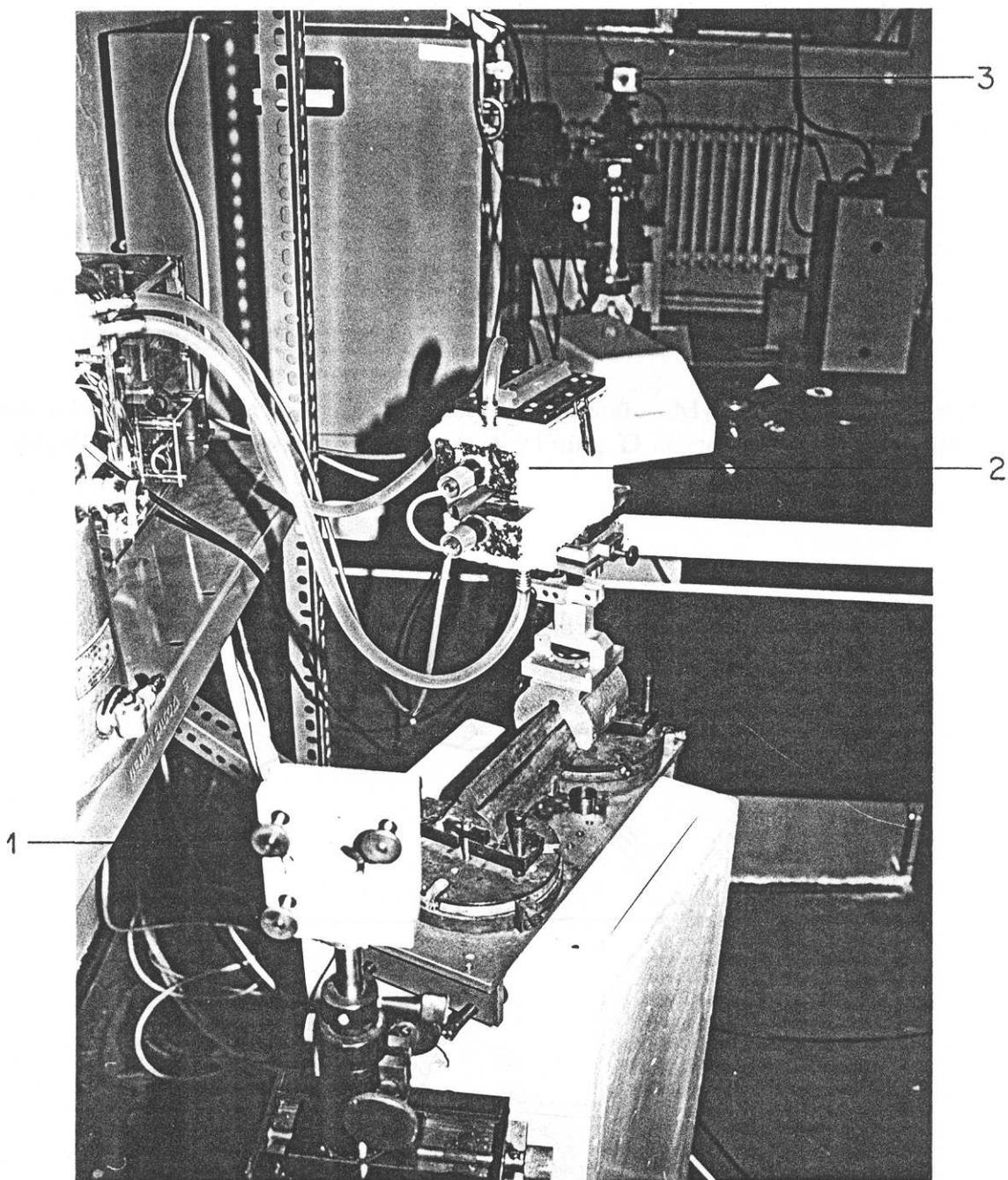


Figura 4.1: Vista geral da montagem do sistema laser de Nd:vidro 1-Espelho 100 % refletor 2-Cabeça contendo a barra de Nd:vidro 3- Espelho 75 % refletor

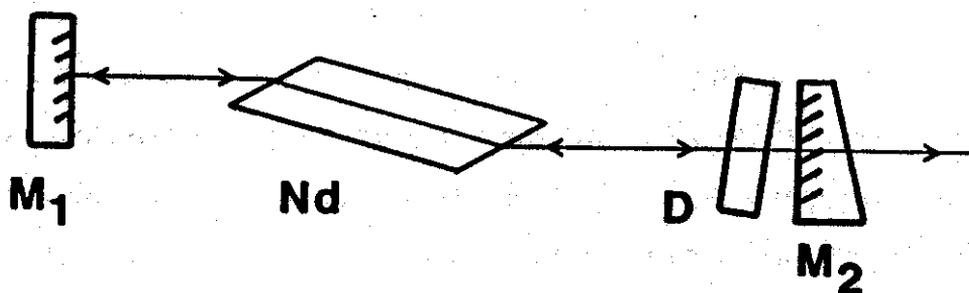


Figura 4.2: Esquema da cavidade do laser de Nd:vidro- M_1 -Espelho 100 % refletor; M_2 -Espelho 75 % refletor; Nd -Barra de Nd:Vidro; D -Cela contendo o corante

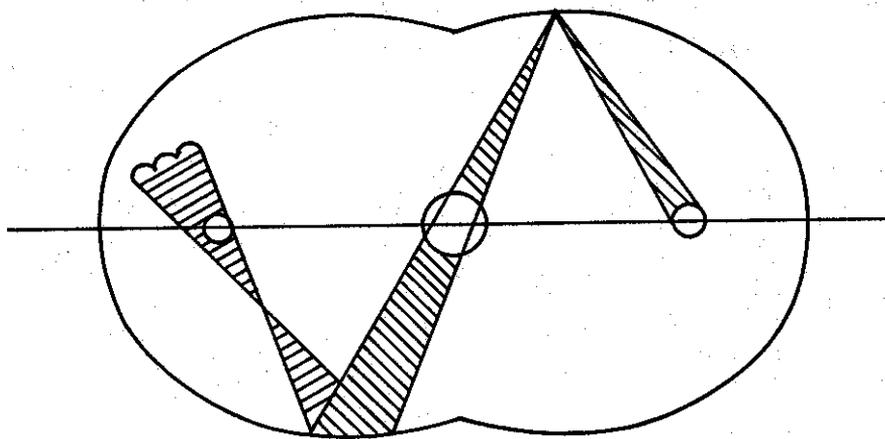


Figura 4.3: Esquema da parte interna da cabeça do laser de Nd:vidro. As paredes formam dois cilindros elípticos confocais

da mesma [15]. A cabeça do laser é resfriada fazendo-se circular água destilada. O fluxo de água foi calculado de tal forma à proporcionar o melhor desempenho possível para o laser permitindo uma razoável taxa de repetição (por exemplo tres pulsos por minuto). A operação em regime de repetição maior era limitada pelo sistema de resfriamento devido à grande secção transversal da barra ($\approx 1,13 \text{ cm}^2$), que impedia a transferência eficaz de calor para a água. Tentativas de operação com taxa de repetição maior, mostraram grande instabilidade em intensidade, apresentando variações da ordem de 100 % ou mais.

Na Figura 4.4 apresentamos um gráfico mostrando flutuações típicas da intensidade do laser para 54 disparos consecutivos. Ocorre que mesmo tomando-se todas as precauções, o fato da evolução do pulso laser se dar à partir do ruído presente na cavi-

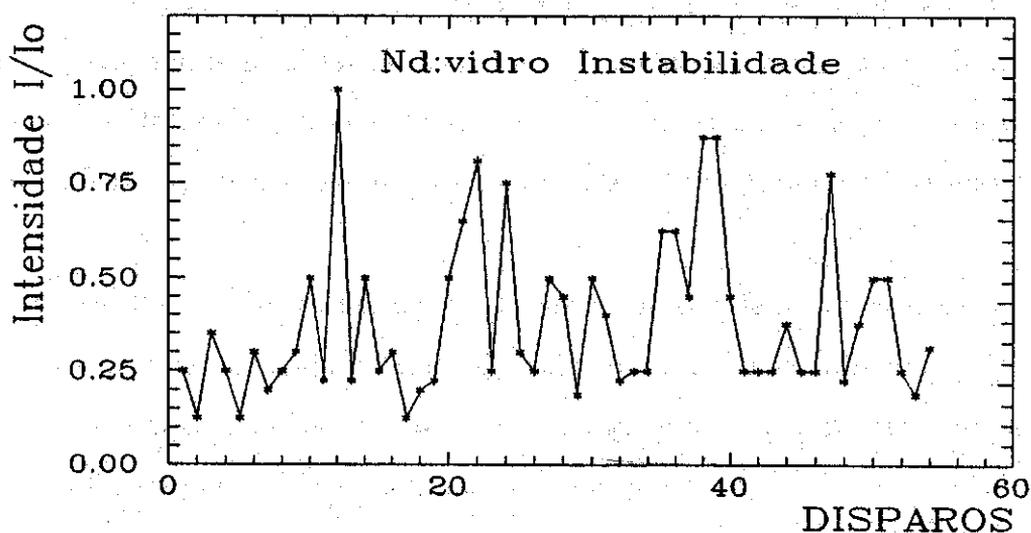


Figura 4.4: Flutuações de intensidade no Laser de Nd:vidro com acoplamento passivo de modos utilizado em nosso experimento (ver texto para detalhes e comentários).

dade óptica [19]–[21], introduz-se na geração da radiação um comportamento errático que por si só já resulta em uma flutuação intrínseca de cerca de 25 %.

O laser de Nd:vidro foi posto em operação, em regime de *chaveamento Q* e *acoplamento passivo de modos*. Este acoplamento é conseguido utilizando-se uma pequena cela contendo corante colocada próximo ao espelho 75 % refletor (vide Figura 4.5). O corante utilizado é de fabricação russa e identificado pelo número 3955. Diluído em monoclorobenzeno, (a transmissividade da solução para a radiação laser era aproximadamente 65 %), ele atua como absorvedor saturável.

Na Figura 4.6 apresentamos o sinal típico de um trem de pulsos gerado pelo laser constituído por aproximadamente 30 pulsos, com separação de 25 ns (o que corresponde ao tempo de trânsito da luz na cavidade), intensidade média de 500 MWatt/cm² (sem focalização) e duração de $\tau_{laser} \simeq 6$ ps, (FWHM- largura total à meia altura do valor de pico), para pulsos localizados na parte ascendente do trem (pulsos limitados pela largura de banda), e $\tau_{laser} \simeq 50$ –100 ps para pulsos localizados na parte descendente do trem de pulsos (pulsos completamente não-limitados pela largura de banda).

Para variar o número de modos oscilantes na cavidade, alterava-se a concentração do corante, pois isto modificava a duração de cada pulso individual. Observou-se, contudo, que o melhor regime de operação era aquele em que a potência de bombeio se encontrava ligeiramente acima do limiar de oscilação.

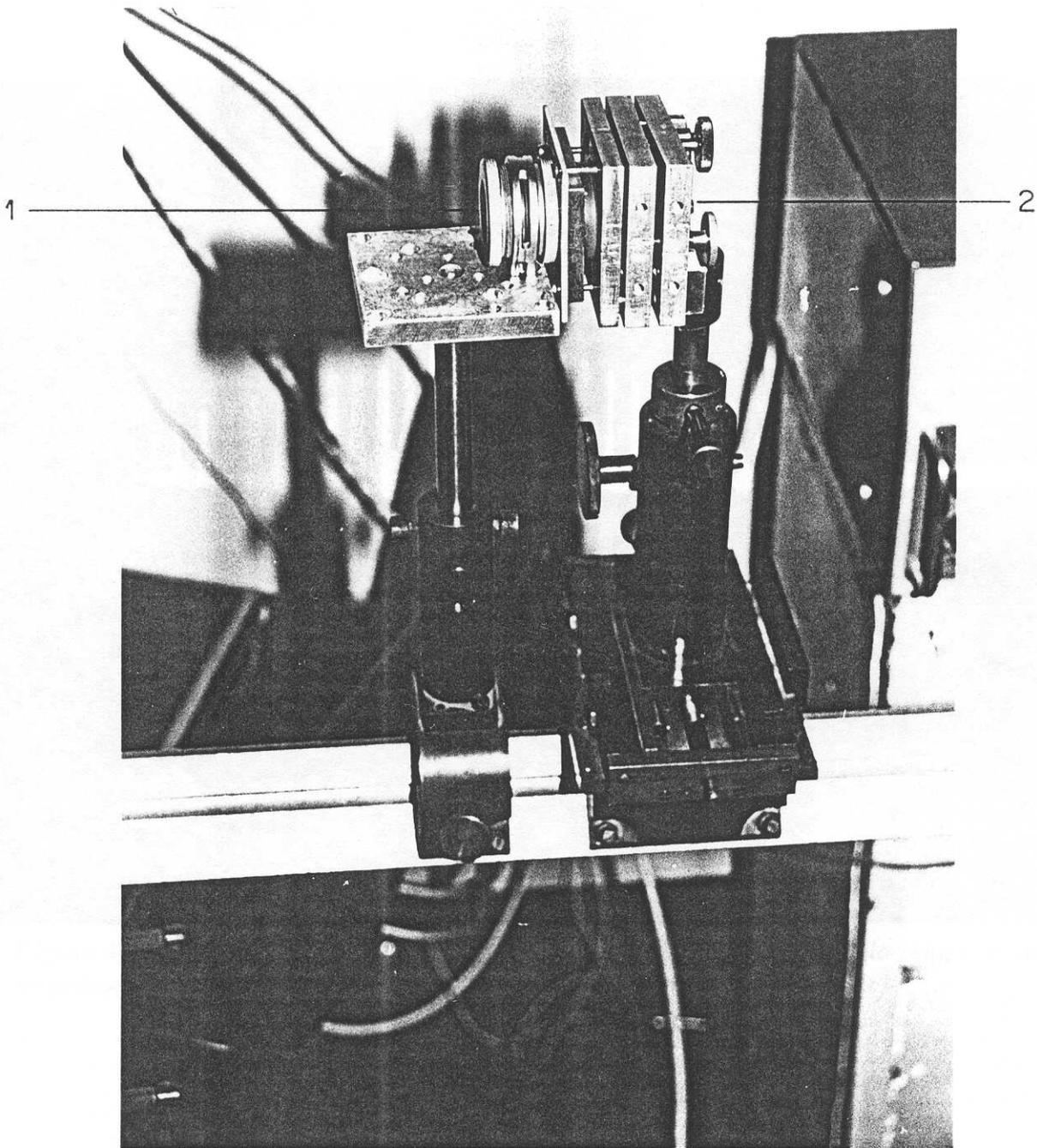


Figura 4.5: Cella contendo o corante utilizado como absorvedor saturável. 1- Cella 2- Suporte posicionador para o espelho 75 % refletor, colocado junto à cela.



Figura 4.6: Sinal do trem de pulsos do laser no osciloscópio. O intervalo temporal entre os pulsos sucessivos no trem é de 25 ns (tempo de trânsito na cavidade)

4.3 O Arranjo Experimental

A fonte laser acima descrita foi utilizada na experiência de geração de elétrons quentes, num arranjo experimental como o esquematizado na Figura 4.7. O feixe pulsado (trem de pulsos intensos), de secção transversal de aproximadamente 6 mm^2 (sem focalização), passa por uma lâmina fina de vidro (BK-7), de qualidade óptica utilizada como divisor de feixe, posicionada de tal forma em relação ao feixe incidente que uma pequena porção do feixe ($\simeq 1 \%$), é desviada na direção de um foto-diodo rápido a vácuo, o qual envia um sinal à um dos canais de um osciloscópio Tektronix modelo 466, por meio de um cabo coaxial de 50Ω de impedância, com terminais banhados a ouro (cabos calibrados Tektronix). Este sinal era utilizado para monitoramento do trem de pulso do laser (Figura 4.6). A parte restante do feixe passa por um polarizador, situado na trajetória óptica e posicionado de tal forma à fornecer luz linearmente polarizada perpendicular à superfície metálica, e após ser focalizado por uma lente apropriada incide sobre a superfície metálica, mantida no interior de um bulbo de vidro, em uma atmosfera de aproximadamente 10^{-7} Torr.

O polarizador e a lente tinham por função otimizar o acoplamento da radiação laser com a superfície metálica, minimizando o aquecimento espúrio da mesma, evitando conseqüentemente danos superficiais. Detalhes da montagem experimental podem ser apreciados nas Figuras 4.8 a 4.10.

A luz emitida pelos “*elétrons quentes*” de superfície é detetada por uma fotomultiplicadora de resposta rápida, (fotomultiplicadora XP-1020 com fotocátodo tipo S-11, sensível à radiação eletromagnética entre $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ e $\lambda = 6000 \text{ \AA}$, com sensibilidade

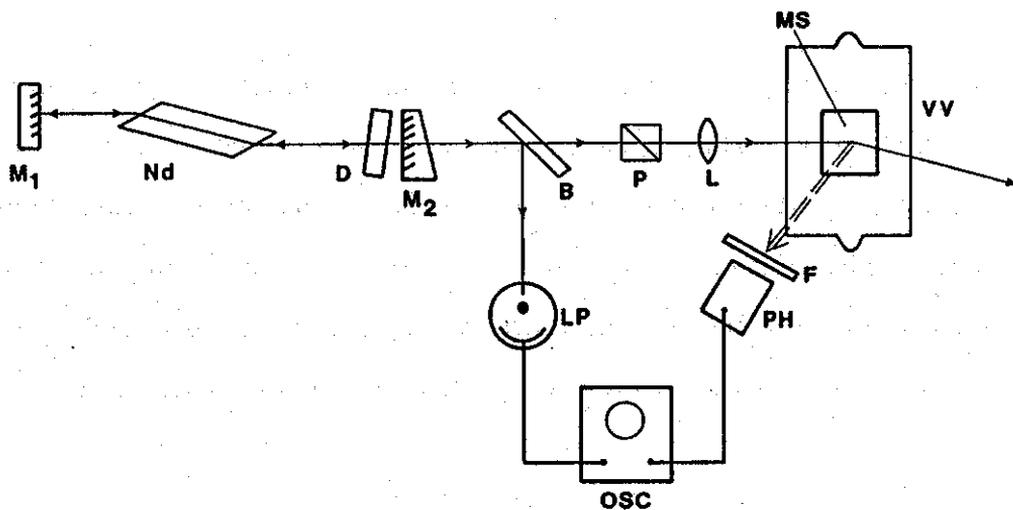


Figura 4.7: Esquema geral da montagem experimental: M_1 -Espelho 100 % refletor; Nd -Barra de Nd:vidro; M_2 -Espelho 75 %; D -Cela de corante; B -Divisor de feixe; LP -Fotodetector linear; OSC -Osciloscópio; P -Polarizador; L -Lente focalizadora; VV -Câmara contendo o alvo; MS -Superfície metálica; F -Filtro de luz; PH -Fotomultiplicadora modelo XP-1020

máxima em $\lambda = 4500 \text{ \AA}$). A radiação do laser eventualmente espalhada pela superfície metálica ou arredores, em direção à fotomultiplicadora, era barrada por um filtro de cor para $\lambda = 1,06 \mu m$. O sinal eletrônico gerado pela fotomultiplicadora era conectado através de um cabo coaxial de 50Ω ao mesmo canal, onde ia o sinal proveniente do foto-diodo. Entre os dois sinais introduzia-se um atraso temporal conveniente (tempo de propagação do sinal em cabos de diferentes comprimentos; geralmente de 275 ns , e algumas vezes de 60 ns).

Este arranjo experimental permitiu-nos medir, simultaneamente de maneira satisfatória o sinal proveniente do laser, bem como a emissão ótica pelos eletrons de superfície devido a incidência da radiação do laser sobre a mesma. A caracterização da dependência funcional dos parâmetros dos pulsos de luz emitidos com a intensidade dos pulsos laser, bem como a visualização da "resposta temporal" da superfície permitiu-nos levantar detalhes importantes sobre os processos físicos envolvidos.

4.4 Resultados Experimentais

A investigação experimental realizada consistiu em irradiar-se a superfície polida de uma placa de ouro de 1 mm de espessura com pulsos de radiação eletromagnética de $1,06 \mu m$ e detetar-se a luz emitida pela superfície metálica. O diâmetro do feixe laser era aproximadamente $0,3 \text{ cm}$, o qual iluminava, devido à incidência razante ($\theta = 70^\circ$) uma área de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^2$ sobre a superfície metálica, resultando sobre a mesma uma intensidade de 170 MW att/cm^2 sem qualquer focalização. Os dados foram coletados fotografando-se os sinais na tela do osciloscópio. Sinais típicos estão mostrados

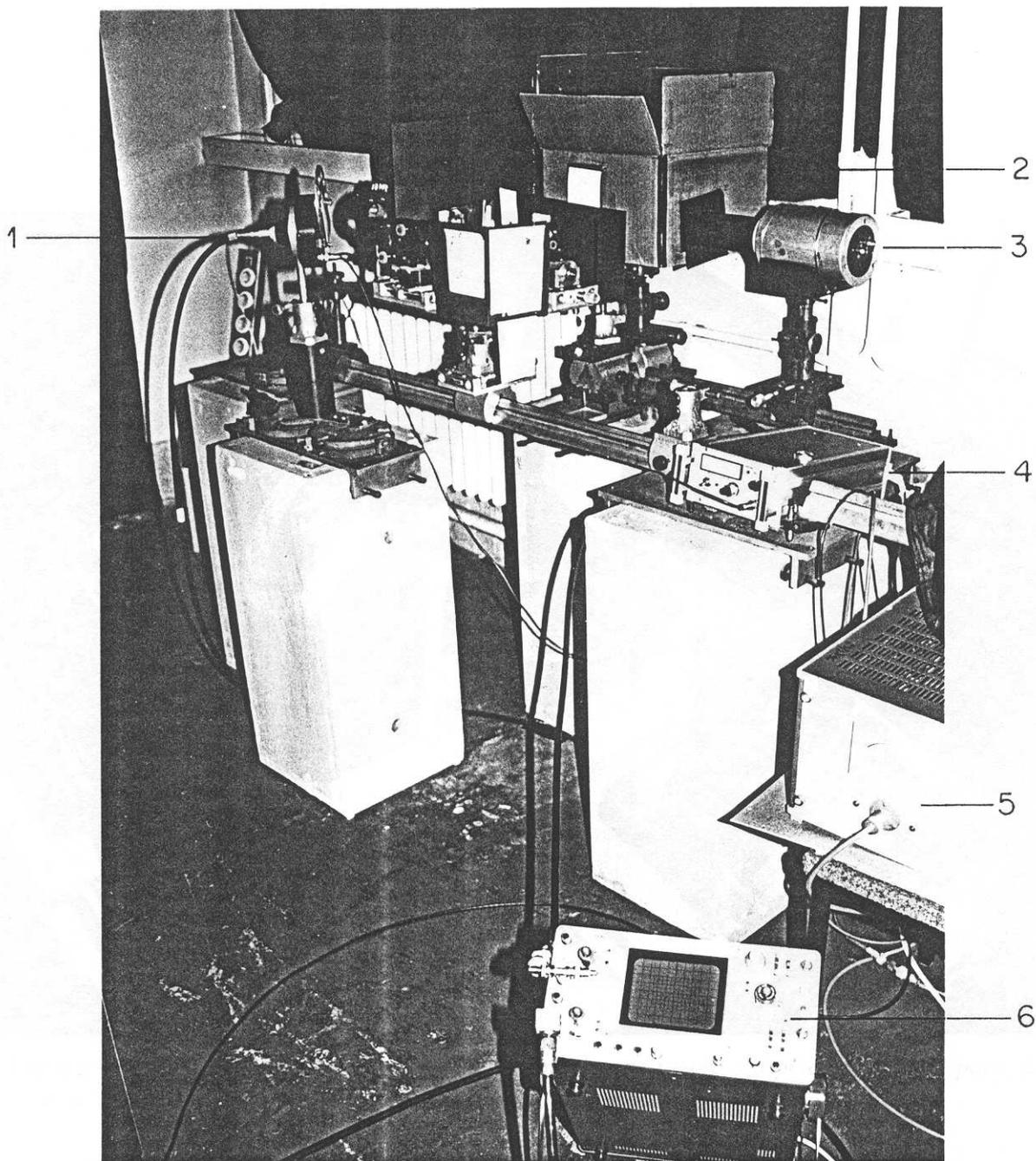


Figura 4.8: Parte da Montagem Experimental utilizada em nossas experiências 1- Fotodetector rápido 2- Caixa contendo a câmara com o alvo 3- Fotomultiplicadora 4- Fonte para o fotodetector 5- Fonte para a fotomultiplicadora 6- Osciloscópio

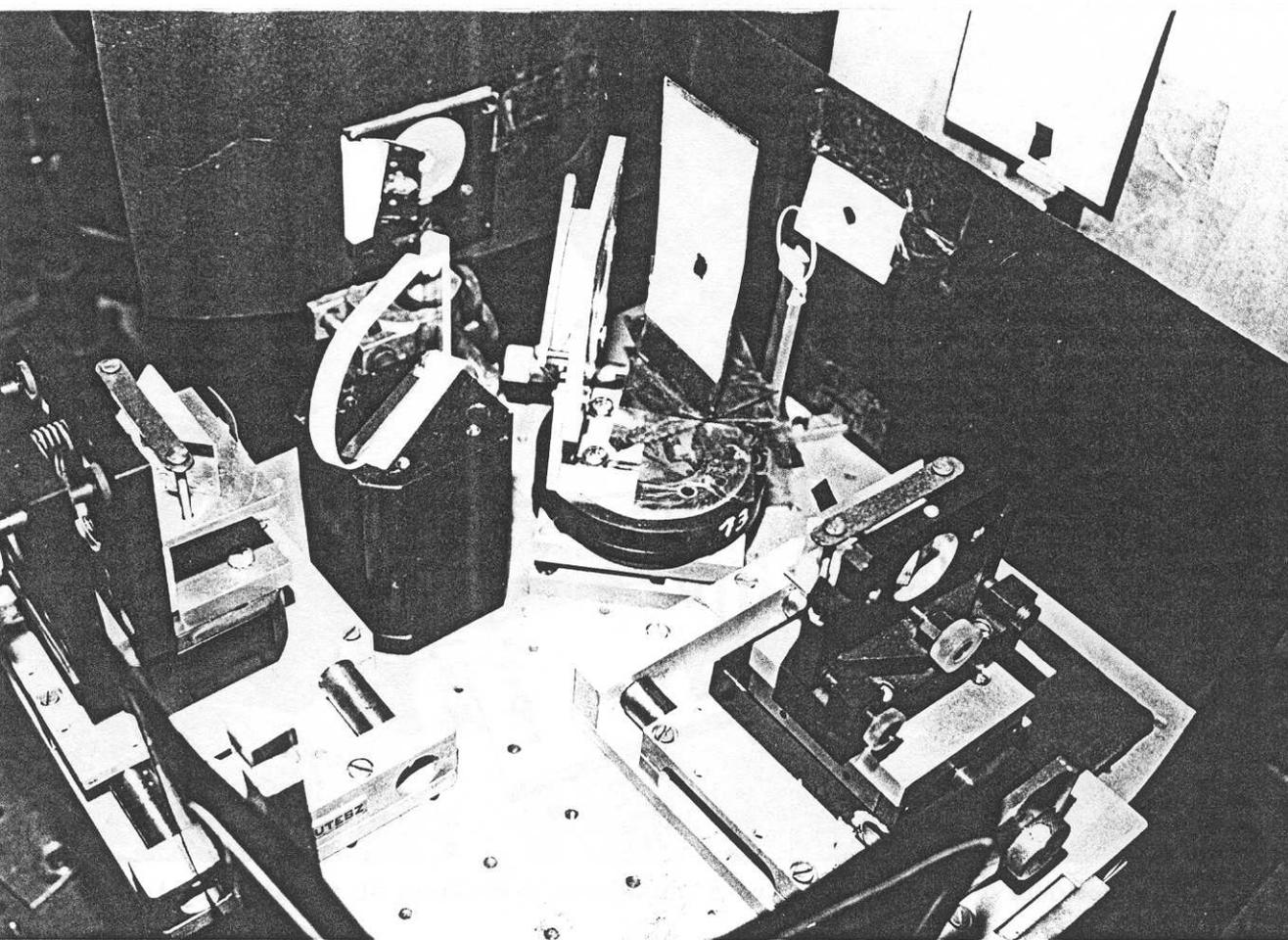


Figura 4.9: Detalhe da montagem experimental mostrando a óptica utilizada para direcionar o feixe laser até a câmara contendo o alvo metálico

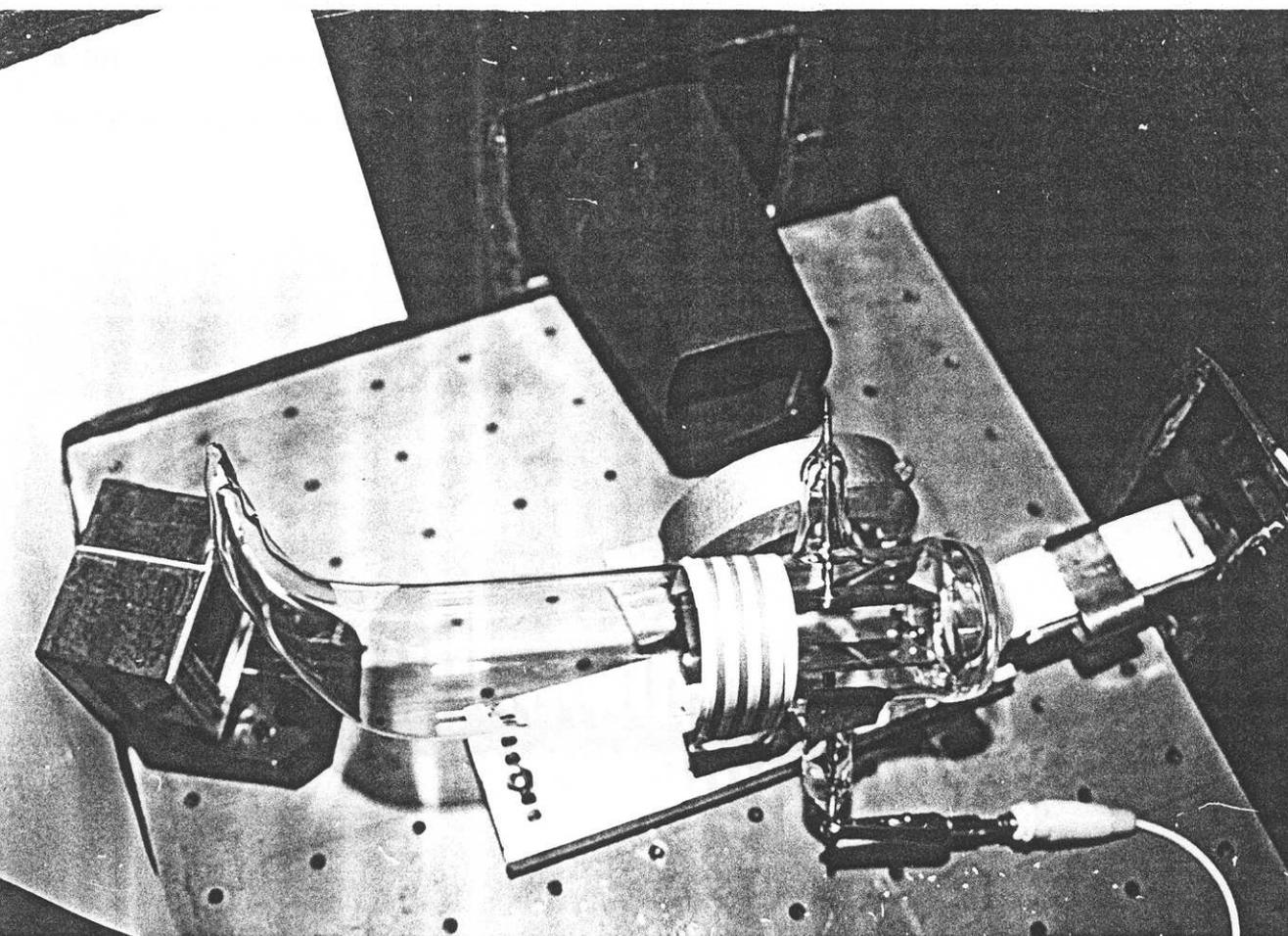


Figura 4.10: *Detalhe da montagem mostrando a câmara contendo o alvo metálico utilizado no experimento*

nas Figuras 4.11 e 4.12.

O trem de pulsos do laser é o do traçado superior e o trem correspondente à luz emitida pelos eletrons é o do traçado inferior. O deslocamento temporal que se observa entre as posições dos máximos dos dois trens se deve ao atraso eletrônico

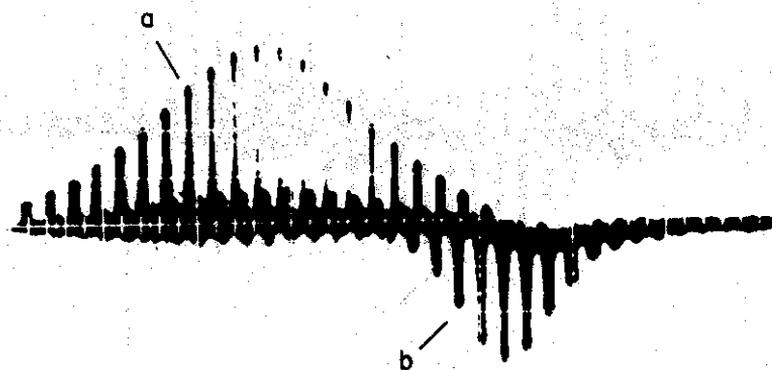


Figura 4.11: Trem de pulsos do laser (traço superior-a) e o correspondente trem de pulsos de luz emitida pela superfície metálica (traço inferior-b), atrasado temporalmente de 275 ns, intencionalmente, usando cabos de atraso especiais. (O intervalo temporal entre os pulsos sucessivos é de 25 ns.)

intencionalmente introduzido entre os dois sinais(275 ns na Figura 4.11 e 60 ns na Figura 4.12.

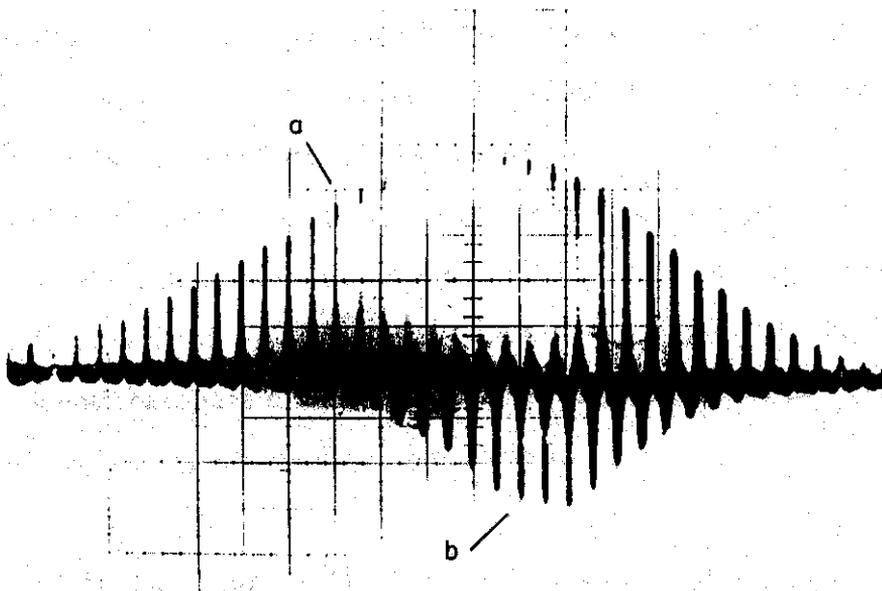


Figura 4.12: Como na Figura 4.11 mas para um atraso eletrônico entre os trens de 60 ns. (O intervalo entre os pulsos sucessivos é de 25 ns.)

A calibração dos atrasos temporais introduzidos eletronicamente, (utilização de cabos coaxiais de diferentes comprimentos) necessária para identificar separadamente pulsos componentes do trem de excitação e pulsos emitidos pela superfície, ou seja, para se estabelecer a correspondência entre cada pulso laser e o correspondente pulso de radiação emitido pela superfície, foi efetuada utilizando-se um mini-laser de Nd:vidro operando no regime de *chaveamento Q*, fornecendo pulsos de 20 ns. Na Figura 4.13 apresentamos uma foto do sinal registrado na tela do osciloscópio correspondente ao pulso da radiação emitida pelo mini-laser e o sinal emitido pela superfície metálica. A medida do atraso entre o pulso incidente (sinal superior) e o pulso emitido (sinal inferior) utilizando-se cabos calibrados Tektronix de diferentes comprimentos, (5 ns "Delay" 125 Ω ; e 10 ns "Delay" 125 Ω), permitiu-nos determinar com precisão o atraso temporal introduzido pelos cabos coaxiais convencionais, bem como o tempo de resposta da fotomultiplicadora, variando-se o comprimento dos cabos calibrados. Feita esta calibração podíamos identificar, para o trem de pulsos, a correspondência entre cada pulso laser e o pulso de *radiação não-inercial* por ele excitado.

O exame das Figuras 4.11 e 4.12 revela que o perfil temporal dos pulsos de luz segue regularmente aquele dos pulsos de luz do laser, apresentando não obstante uma forte não linearidade. Na verdade este foi um comportamento geral observado em nossas medidas, pelo menos para intensidades baixas ou moderadas (ou seja, luz não focalizada, ou levemente focalizada). Por outro lado, para altas intensidades (500 MWatt/cm² a 1 GWatt/cm²), (conseguidas por meio de focalização da luz do laser sobre a superfície metálica), o sinal da luz emitida torna-se distorcido compondo-se agora de um sinal de fundo, sem estrutura temporal, sobre o qual pode-se ver os pulsos de luz que, como antes, seguem o perfil temporal dos pulsos de luz do laser. Veja-se, como exemplo, o sinal mostrado na Figura 4.14.

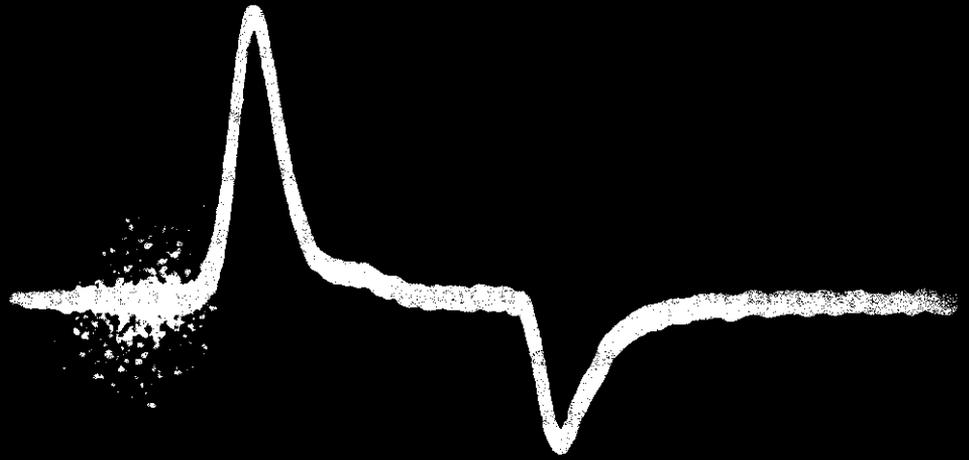


Figura 4.13: Sinal no osciloscópio correspondente ao pulso emitido pelo mini-laser de Nd:vidro (20 ns) e o correspondente pulso de luz emitido pelo alvo metálico

Devido aos limites impostos pela resolução do osciloscópio, ($\approx 1 \text{ ns}$), não era possível resolver pulsos com duração entre 10 e 100 μs . Embora a separação entre pulsos seja de 25 μs observa-se um efeito acumulativo, (integração temporal), resultando no sinal de fundo o qual apresenta a forma da “envoltória” do trem de pulsos (aquecimento lento). Este efeito é mais pronunciado à partir do pico para a parte descendente do trem onde os pulsos apresentam duração da ordem de 100 μs . Para intensidades ainda mais altas o sinal perde completamente sua resolução temporal alongando-se em direção da parte descendente do trem de pulsos do laser, como se pode apreciar na Figura 4.15. Observou-se, ainda, que para altas intensidades o sinal emitido pela superfície se estendia por algumas centenas de nanosegundos. Esta distorção no sinal de luz deve-se, principalmente, ao aquecimento da rede e à relaxação térmica do plasma superficial criado, o que ocorre para valores de temperatura local de aproximadamente 10^4 K , causando na maioria das vezes danos macroscópicos na superfície (fusão, vaporização local).

Novas observações diretas mostraram que para intensidades moderadas (100 a 200 MWatt/cm^2) o pico do espectro da luz emitida situava-se na região do vermelho-amarelo ($\lambda = 6900 \text{ \AA}$ — $\lambda = 5800 \text{ \AA}$), um resultado esperado se considerarmos um espectro de corpo negro para $T_e = 5 \times 10^3 \text{ K}$. Para este intervalo de intensidade o formato do sinal de luz é aproximadamente o mostrado na Figura 4.14, notando-se claramente o sinal de fundo devido ao aquecimento da rede. Para intensidades mais altas, o máximo do espectro da luz emitida desloca-se para a região do azul ($\lambda = 4500 \text{ \AA}$), mantendo-se contudo o formato do sinal emitido, como se vê na Figura 4.15.

No sentido de eliminar este sinal de fundo indesejável introduzimos um filtro interferométrico de banda estreita ($\Delta\lambda = 100 \text{ \AA}$) com o máximo de transparência em $\lambda = 4130 \text{ \AA}$ (filtros interferométricos série SJF-JENA). Utilizando a fotomultiplicadora

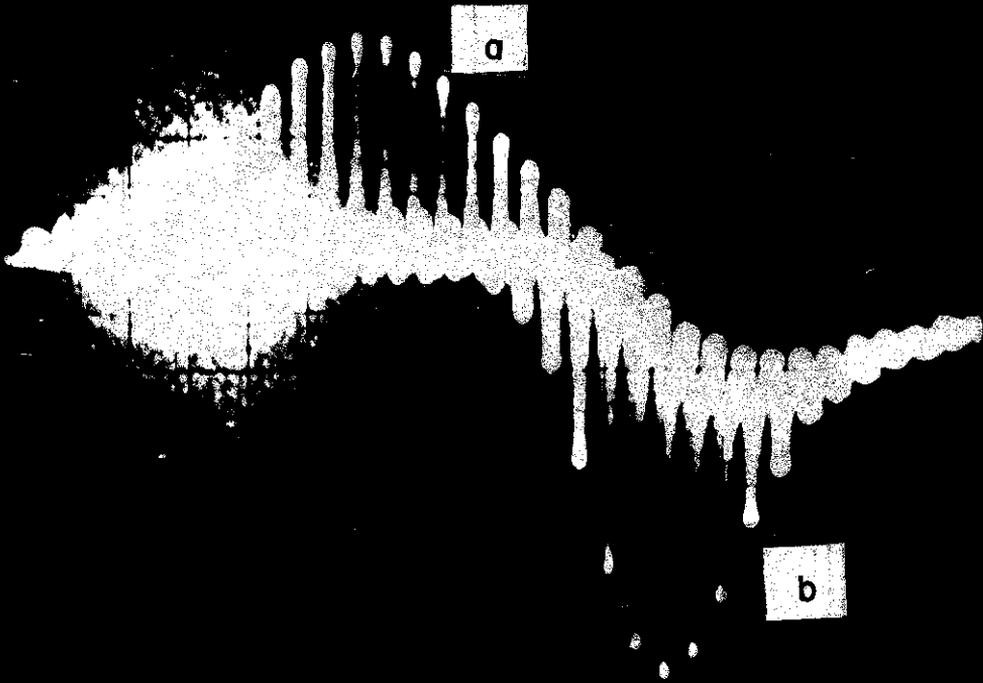


Figura 4.14: Trem de pulsos do laser (traço superior-a) e o correspondente trem de pulsos da luz emitida pelo metal (traço inferior-b) atrasada eletronicamente de 275 ns. O sinal de luz apresenta um "ruído" de fundo devido ao aquecimento da rede cristalina, sobre o qual podem ser vistos os pulsos de luz seguindo o sinal do laser

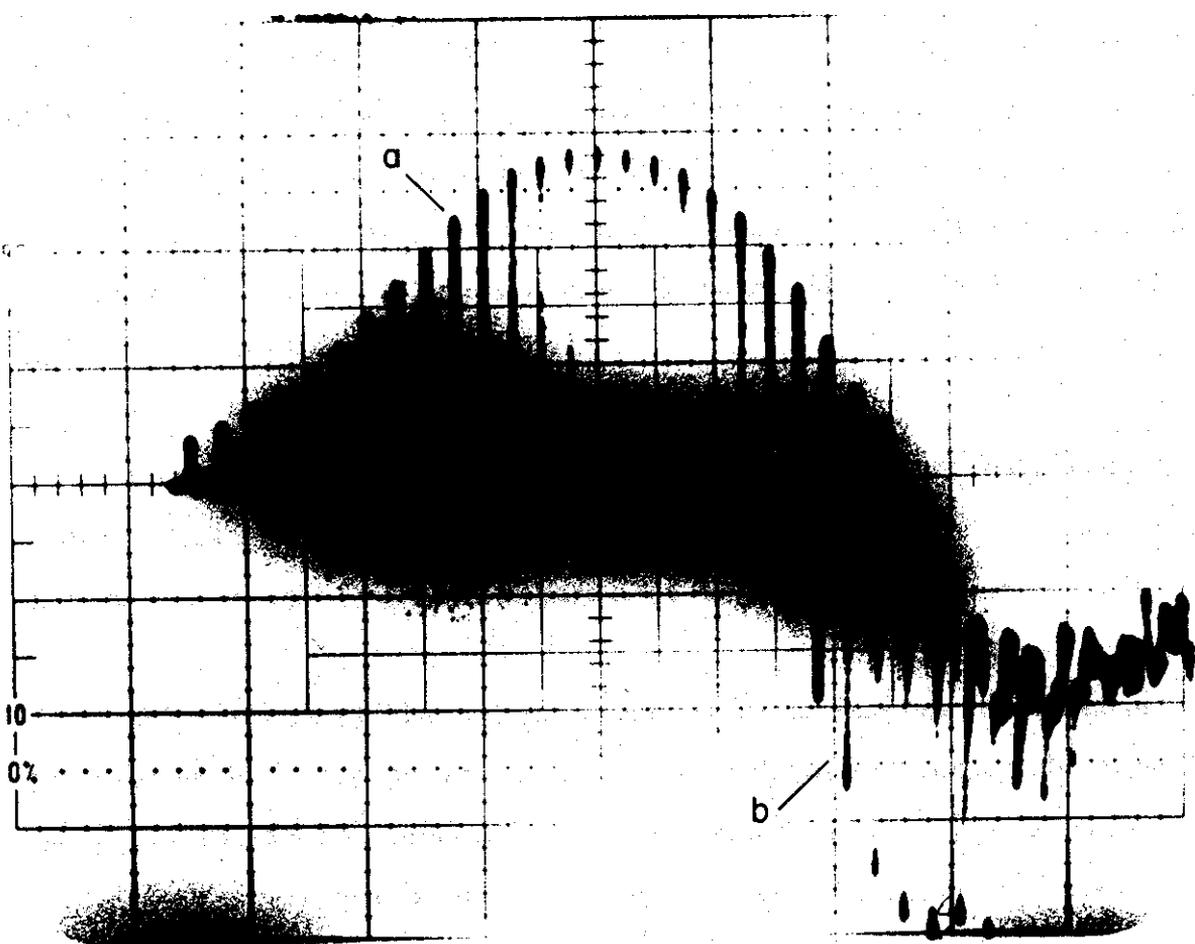


Figura 4.15: Trem de pulsos do laser (traço superior-a), e o trem de pulsos da luz emitida pelo metal (traço inferior-b). Nas condições apresentadas a intensidade do laser era tal que os efeitos de aquecimento da rede e a criação de plasma superficial se tornam evidentes. Isto pode ser inferido através da distorção que estes efeitos introduzem no trem de pulsos da luz emitida

de resposta rápida ($\Delta t = 1 \text{ ns}$) procedemos medidas acuradas da radiação emitida. Esta escolha demonstrou-se apropriada uma vez que a maioria dos sinais obtidos desde então são análogos aos mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12. Nas Figuras 4.16 e 4.17 retraçamos e deslocamos o sinal da luz emitida (traço inferior) para a exata posição temporal (descontando o atraso introduzido) no sentido de se calcular mais facilmente a dependência do sinal com a intensidade da luz do laser. Os dados coletados das Figuras 4.16 e 4.17 se encontram nas Figuras 4.18 e 4.19.

Os resultados mostram uma dependência sinal \times intensidade do laser $J_{SB} \propto I^n$ com $n = 3,54 \pm 0,1$ na Figura 4.18 e $n = 3,7 \pm 0,1$ na Figura 4.19, correspondendo às previsões da equação (3.21), válida para altos valores da temperatura eletrônica T_e .

Os resultados obtidos no experimento mostram uma boa concordância com as previsões teóricas, cabendo contudo algumas considerações. Primeiro, devemos ter em mente que a resolução temporal da fotomultiplicadora utilizada para a detecção da luz emitida pela superfície é de aproximadamente $5 \times 10^{-9} \text{ s}$; conseqüentemente observa-se na saída da fotomultiplicadora sinais cujas amplitudes são proporcionais ao número de ftons integrados no tempo e não proporcional ao valor real de pico do pulso de radiação térmica emitido. Com esta resolução a fotomultiplicadora pode detetar corretamente o processo eventual de emissão lenta de radiação de baixa intensidade resultante do processo de integração do calor entre os sucessivos pulsos resultantes do acoplamento de modos (pulsos sucessivos do trem de pulsos, separados por 25 ns). No caso da detecção de pulsos com duração de picosegundos, contudo, a fotomultiplicadora fornece sinais com amplitude aproximadamente 10^3 vezes menor que o valor real do sinal. Este fato pode levar à obtenção de sinais cujo formato apresenta perda de contraste, como o mostrado na Figura 4.15, o qual foi tomado intencionalmente para valores da intensidade do laser

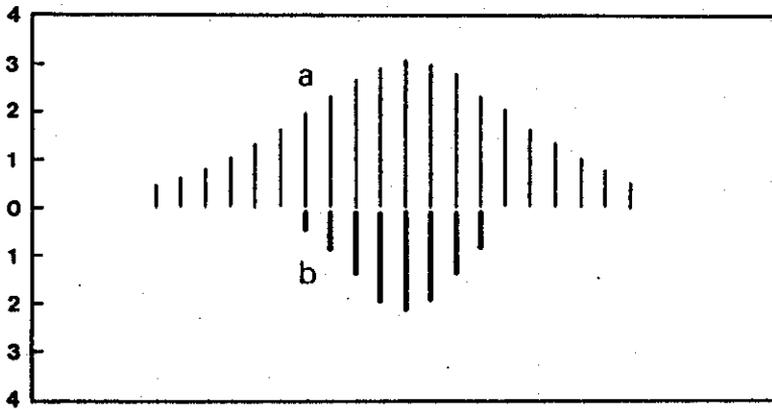


Figura 4.16: *Retraçado da figura 4.11, mostrando os trens de pulsos do laser e da luz emitida descontado o atraso temporal introduzido eletronicamente*

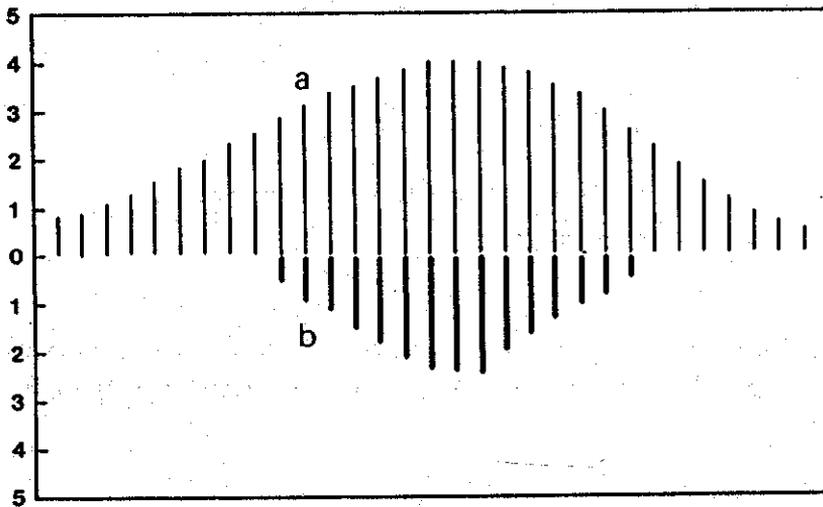


Figura 4.17: *Retraçado da figura 4.12, mostrando os trens de pulsos do laser e da radiação emitida (traços superior-a e inferior-b) descontando-se o atraso introduzido eletronicamente*

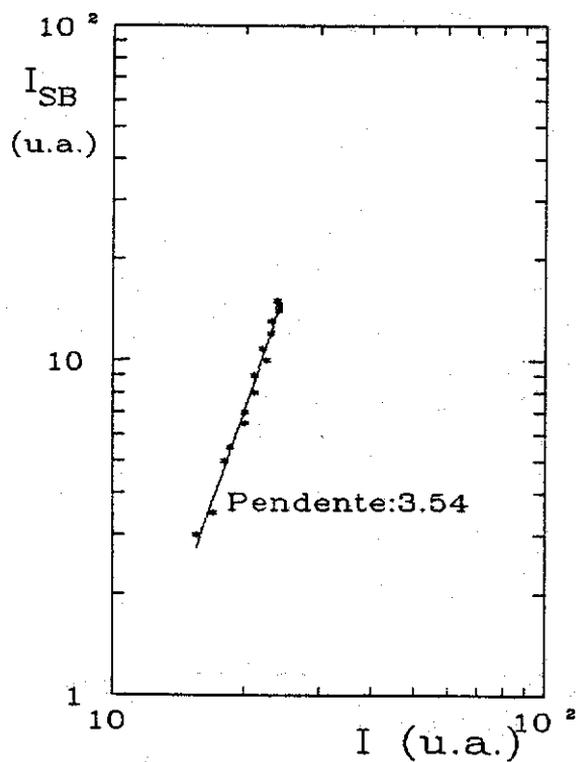


Figura 4.18: Intensidade da Radiação emitida pela superfície metálica I_{SB} em u. a. em função da Intensidade do Laser I em u. a. . A curva é uma reta com inclinação igual a 3,54.

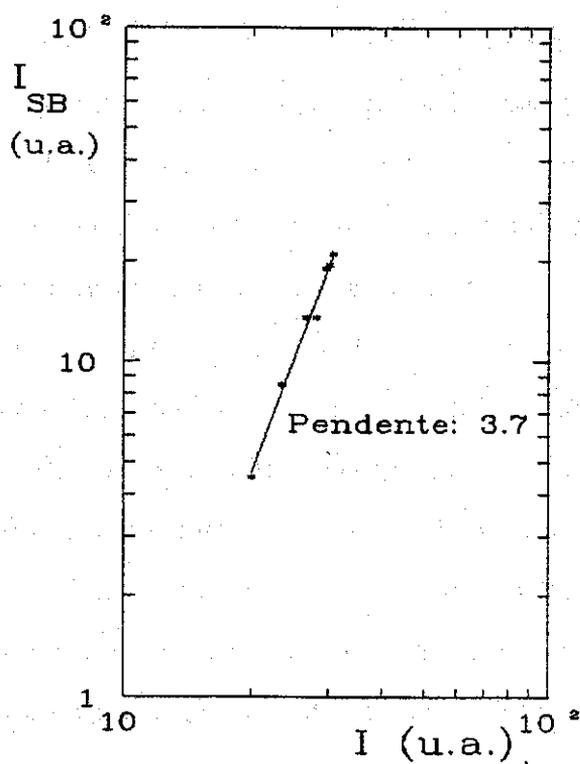


Figura 4.19: Intensidade da Radiação emitida pela superfície metálica I_{SB} em u. a. em função da Intensidade do Laser I em u. a. quando excitada com o trem de pulsos do laser descrito na seção 4.2.

bastante altos, exibindo simultaneamente a ocorrência do aquecimento dos eletrons e da rede.

Um outro problema à ser considerado é a resposta espectral da fotomultiplicadora utilizada, a qual é ordens de grandeza mais estreita que o espectro de Planck. O máximo da distribuição de Planck para $T_e \sim 3 \times 10^3 K$ — $T_e \sim 3 \times 10^4 K$ situa-se em torno da região espectral do azul ($\lambda = 4500 \text{ \AA}$), razão pela qual utilizamos uma fotomultiplicadora com o máximo de sensibilidade nesta região, sendo a maioria das medidas realizadas para este comprimento de onda o qual foi controlado ajustando-se a intensidade do laser e utilizando-se um filtro interferométrico de banda estreita ($\lambda = 4130 \text{ \AA}$ e $\Delta\lambda = 100 \text{ \AA}$). Facilmente obtivemos espectros com pico entre o vermelho e o azul ajustando-se a intensidade do laser pela focalização da radiação incidente sobre a superfície metálica. Verificamos, contudo, de nossas medidas, que um bom ajuste ao comportamento predito pela lei de Stefan-Boltzmann somente se evidenciava com dados colhidos na região do azul do espectro. A utilização do filtro interferométrico, mencionado acima, eliminou qualquer efeito devido a emissão lenta, como o mostrado na Figura 4.14, ainda que as custas de um aumento na flutuação, devido ao pequeno número de fons transmitidos pelo filtro, em função de sua pequena largura de banda ($\Delta\lambda = 100 \text{ \AA}$). Para efeitos de comparação entre a dependência da intensidade de radiação emitida pela superfície do metal em função da intensidade do laser para pulsos curtos de radiação ($\tau_{laser} \simeq 10^{-12}$ – $10^{-13} s$) e pulsos longos ($\tau_{laser} \simeq 5$ – $10 ns$, estes fornecidos pelo mini-laser de Nd:vidro mencionado anteriormente), efetuamos várias medidas variando a intensidade dos pulsos de saída do mini-laser utilizando vários filtros de cor ($\lambda = 1,06 \mu m$) calibrados. Os resultados se encontram na Figura 4.20. Os resultados obtidos evidenciam o comportamento $J \propto I_{laser}^n$ com $n = 7,55$ sugerindo um desvio da dependência linear $T \propto I_{laser}$; ou seja, a inclusão de termos de segunda ordem na equação (3.19). Tal comportamento

se verificou para regimes de intensidade do laser pelo menos uma ordem de grandeza mais elevado, como o observado na Figura 4.20.

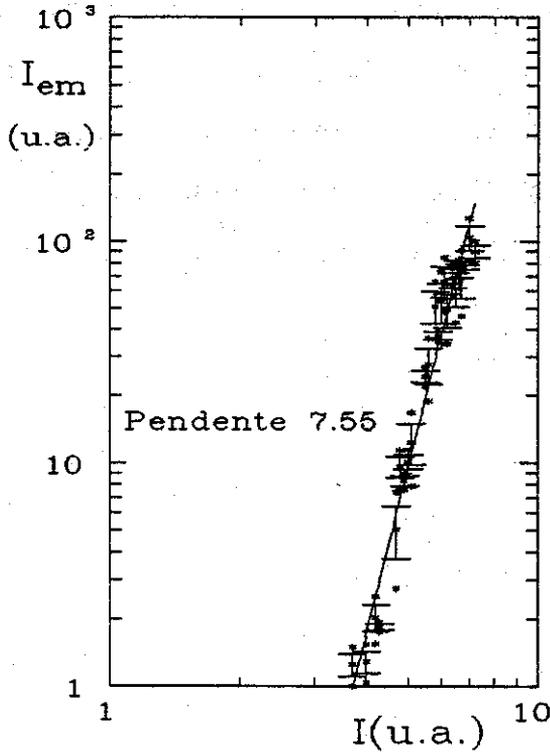


Figura 4.20: *Intensidade da Radiação emitida I_{em} em unidades arbitrárias em função da Intensidade de Radiação do mini-laser de Nd:vidro. A inclinação da curva sugere a necessidade da inclusão de termos de ordem superior na equação (3.19) que descreve a dependência $T \times I$. Os efeitos do aquecimento da rede estão presentes, (ver discussão no texto).*

Em resumo, demonstramos ser possível criar eletrons superficiais (a região de penetração do laser no material não excede 200 \AA para a radiação de $1,06 \mu m$) em desequilíbrio térmico extremo, transiente, com a rede cristalina utilizando um trem de

pulsos laser composto por pulsos de duração de alguns picosegundos. Os resultados que obtivemos confirmaram as expectativas quanto ao provável caráter não-inercial da radiação emitida pelo "gás de eletrons livres" super-quente, e que antecede seu processo de relaxação térmica com a rede. Mostramos ainda ser possível descrever esta emissão através da lei de Stefan-Boltzmann para a emissão de corpo negro. Isto permite que se caracterize experimentalmente a ocorrência ou não de uma situação de pronunciado desequilíbrio térmico entre eletrons e a rede, corroborando as expectativas do modelo extremamente simples que utilizamos nas estimativas dos tempos de transferência de energia eletrón-phonon, i.e., o modelo de gás de eletrons livres.

Bibliografia

- [1] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov; "*Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice*", Sov. Phys. JETP, **4**, 173, (1957).
- [2] Philip B. Allen; "*Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals*", Phys. Rev. Lett. **59**, 1460, (1987).
- [3] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen; "*Femtosecond Electronic Heat-transport Dynamics in Thin Gold Films*" Phys. Rev. Lett. **59**, 1962, (1987).
- [4] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, E. P. Ippen and N. Bloembergen; "*Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures*" Phys. Rev. Lett. **53**, 1837, (1984).
- [5] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot and G. A. Mourou; "*Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper*" Phys. Rev. Lett. **58**, 1212, (1987).
- [6] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto and G. E. Easley; "*Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals*" Phys. Rev. Lett. **58**, 1680, (1987).

- [7] M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandel'man, A. G. Devyatkov, P. S. Kondratenko, B. I. Makshantsev, G. I. Rukman and B. M. Stepanov; "Noninertial Radiation from Metals in Interaction with Ultrashort Pulses of Coherent Infrared Radiation" JETP Lett. **30**, 167, (1979).
- [8] M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandel'man, P. S. Kondratenko, B. I. Makshantsev, G. I. Rukman and B. M. Stepanov; "Inertialess Metal Glow Produced by Picosecond Pulses" Sov. Phys. JETP **52**, 27, (1980).
- [9] M. B. Agranat and S. I. Ashitkov; "Excitation of Hot Electrons in a Metal by a CO₂ Laser Beam" Sov. Tech. Phys. Lett. **11**, 41, (1985).
- [10] M. B. Agranat, S. I. Anisimov, S. I. Ashitkov, B. I. Makshantsev and I. B. Ovchinnikova; "Thermal Radiation Emitted by Metals due to Disturbance of an Equilibrium between Electrons and the Lattice" Sov. Phys. Solid State **29**, 1875, (1987).
- [11] M. Agranat, S. I. Anisimov and B. I. Makshantsev; "Anomalous Thermal Radiation from Metals Subjected to Picosecond Laser Pulses" Sov. Phys. Solid State **29**, 1966, (1987).
- [12] M. A. Algatti, Gy. Farkas and Cs. Tóth; "Experimental Investigations on Nonequilibrium Electron and Thermal Light Emission from Metals Induced by Short Laser Pulses" Reports of Central Research Institute of Physics, Budapest, Report n^o KFKI- 1987, 66, edited by P. Király, Budapest, Hungary, (1987).
- [13] M. B. Agranat, S. I. Anisimov and B. I. Makshantsev; "The Anomalous Thermal Radiation from Metals Produced by Ultrashort Laser Pulses I" Appl. Phys. B, **47**, 209, (1988).

- [14] M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, J. B. Ovchinnikova, N. F. Taurin; *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, **49**, 1430, (1985).
- [15] W. Koechner; *"Solid State Laser Engineering"* Springer Series in Optical Sciences vol. 1, Springer Verlag, Berlin, (1976).
- [16] D. C. Brown; *"High-Peak-Power Nd:Glass Laser Systems"* Springer Series in Optical Sciences vol. 25, Springer Verlag Berlin, (1981).
- [17] A. J. DeMaria, W. H. Glenn, M. J. Brienza and M. E. Mack; *"Picosecond Laser Pulses"* Proc. IEEE **57**, 2, (1969).
- [18] H. Weichl; *"Improving the Stability of Nd:Glass Mode-Locked Lasers"* Journ. Appl. Phys. **44**, 3635, (1973).
- [19] P. G. Kryukov and V. S. Letokov; *"Fluctuation Mechanism of Ultrashort Pulse Generation by Laser with Saturable Absorber"* IEEE Journ. Quant. Elect. QES, **766**, (1972).
- [20] G. H. New; *"Theory of Passive Modelocking in Giant Pulse Lasers"* Proc. IEEE **67**, 380, (1979).
- [21] J. A. Fleck; *"Ultrashort Pulse Generation by Q-Switched Lasers"* Phys. Rev. B **1**, 84, (1970).
- [22] Gy. Farkas, Z. Gy. Horvath; *"Multiphoton Electron Emission Processes Induced by Different Kinds of Ultrashort Laser Pulses"* Opt. Comm. **12**, 392, (1974).
- [23] Hermann Haken; *"Laser Theory"* Springer Verlag, Berlin, (1984).

Capítulo 5

Resumo e Conclusões

Os trabalhos aqui apresentados, discutidos em detalhe nos Capítulos precedentes, tem em comum, como bem traduz o título da Tese, o fato de estarem associados a importantes exemplos de processos fotoinduzidos e fotoestimulados em sólidos submetidos à ação de campos laser intensos. Tratamos, como foi visto, da abordagem de aspectos até então obscuros, ou insuficientemente explorados, do super-aquecimento transiente (ultra-rápido) de eletrons confinados em matrizes metálicas, presente quando, sob condições experimentais adequadas, a amostra do metal é submetida à ação de pulsos ultracurtos de lasers intensos. Tratamos, também de examinar algumas de suas consequências experimentais buscando levantar pistas seguras para detecção experimental da presença do superaquecimento de eletrons numa rede relativamente fria. Tratamos, ainda, do problema do efeito fotoelétrico não-linear (multifotônico).

Nossos resultados, quer aqueles relativos apenas a uma abordagem teórica do problema, quer aqueles em que o exploramos tanto do ponto de vista teórico, como

experimental, revelaram aspectos originais muito interessantes daqueles processos, ao mesmo tempo que permitiram uma avaliação crítica, em profundidade, da literatura no campo.

Com intuito de retirar conclusões dos trabalhos desenvolvidos, passemos em rápida revista nossas propostas, suas implicações e resultados obtidos, em cada um dos temas abordados.

(A) Efeito fotoelétrico não linear em metais em presença de campos IV intensos [1]-[3], [11].

Nossa proposta era a de desenvolver uma formulação alternativa de cálculo da carga/corrente fotoelétrica quando uma superfície metálica sofre a ação de um feixe superintenso de laser, com fons sub-limiares em relação ao limiar fotoelétrico ordinário (campo fraco) do metal. Nosso interesse central era de que em nossa formulação os efeitos de campo eletromagnético intenso fossem considerados em toda sua extensão, o que eliminava de saída a opção por um tratamento perturbativo.

A implementação desta proposta levou-nos a considerar um tratamento baseado numa aplicação original do formalismo das transformações unitárias, em particular do método de translação espacial. Buscamos obter uma solução para o problema do tunelamento quântico dinâmico dos eletrons “livres” de um metal incidindo na barreira de potencial metal-vácuo, em presença das alterações provocadas pela interação laser \times superfície. Exploramos o problema do tunelamento através do uso criterioso da aproximação WKB. Nosso resultado final está representado substantivamente na equação (2.38) que chegamos após a implementação de todo o *ansatz* acima referido.

É gratificadamente surpreendente que a análise de nossos resultados, obtidos através de uma formulação que podemos considerar como intrinsecamente simples, diante de outras muito mais complexas, objeto de nossa resenha no Capítulo 2, aponte para conclusões que estão, basicamente, em substantivo acordo com os resultados experimentais disponíveis.

Aplicando nossa formulação ao efeito fotoelétrico não-linear no ouro ($E_F = 5,5 \text{ eV}$, $\phi = 4,679 \text{ eV}$), provocado pela ação de um laser de CO_2 de 1 GWatt/cm^2 , (fotons de $0,117 \text{ eV}$), o que exigiria a absorção de 40 fotons, obtivemos:

(A.1)- Uma dependência para a corrente \times intensidade laser na forma $i \propto I^{2,23}$ em excelente acordo com o resultado experimental $i \propto I^{2,2\pm 0,1}$.

(A.2)- Nossa proposta de barreira de potencial transformada, representando a barreira metal-vácuo em presença do campo de laser indica um rebaixamento da altura da barreira que depende da intensidade do campo eletromagnético, diminuindo à medida que a intensidade daquele aumenta (ver equação (2.35)); o resultado experimental acima é consistente com uma hipótese de aquecimento eletrônico, via bremsstrahlung inverso no campo intenso do laser, resultando numa "barreira efetiva" $\phi' \sim 0,2 \text{ eV}$, o que exigiria uma absorção final de apenas 2 fotons, portanto, consistente com a nossa previsão (A.1) acima.

(B) Aquecimento transiente de eletrons em metais, bem acima da temperatura da rede, quando a amostra metálica é irradiada com pulsos laser ultra-curtos [4]-[10].

Nossa proposta tinha tres objetivos básicos, à serem perseguidos tanto do ponto de vista experimental, como teórico:

(a)– Simular em computador o processo de transferência de calor laser \rightarrow metal, examinando parametricamente os acoplamentos laser \times eletron, laser \times íons, e eletron \times fonon, através das equações acopladas que regem a evolução temporal e espacial das temperaturas dos eletrons T_e e dos íons T_i no metal, e a dependência na temperatura da constante de acoplamento eletron-fonon, e dos parâmetros térmicos relevantes do sistema, buscando no global, expor a dependência do efeito nas propriedades térmicas, ópticas e eletrônicas do metal e nos parâmetros do feixe laser (duração do pulso, intensidade).

(b)– Verificar se o plasma eletrônico super-aquecido pode emitir radiação não-inercial tipo corpo-negro, à temperatura característica T_e , e determinar sob que condições, e de que forma, se pode confirmar experimentalmente tal emissão.

(c)– Planejar e realizar experimento para verificar/implementar resultados e proposições a que chegássemos em (a) e (b).

Nossa implementação do programa de trabalho previsto em a e b exigiu o desenvolvimento de um elaborado sistema de cálculo numérico direto, desenvolvido no computador VAX-11/785, e periféricos, para resolver o sistema de equações acopladas para as temperaturas T_e e T_i (ver equações (3.4) e (3.5)). Nossas hipóteses de trabalho estão amplamente discutidas no Capítulo 3. Nossas conclusões foram:

(a.1)— Para irradiação do metal com pulsos laser de duração $\tau_{laser} \ll \tau_{transf}$ é possível obter-se significativa separação entre T_e e T_i , com $T_e \gg T_i$, transientemente ($\Delta t \leq 3\tau_{laser}$), e $T_e \rightarrow T_i$ assintoticamente. Durante o transiente térmico observa-se que T_e tem inicialmente um perfil temporal ascendente que segue, praticamente sem atraso, o perfil temporal (gaussiano) do pulso laser, (indicativo de um aquecimento eletrônico sem transferência de energia para a rede) e um perfil descendente, relativamente bem

mais lento (na escala temporal em questão), característico de processos de relaxação eletron-fonon.

(a.2)— Previmos profundos desequilíbrios térmicos ($\Delta T = (T_e - T_i)_{\text{pico}}$) com ΔT podendo atingir vários milhares de graus para certos metais e para pulsos adequadamente curtos.

(a.3)— A dependência com a temperatura que assumimos, em nossa formulação teórica do problema, para g e χ foram amplamente confirmadas (indiretamente) pela experiência.

(a.4)— O modelo de gás de eletrons livres que usamos para descrever o plasma eletrônico confinado no metal, apesar de extremamente simples, contém aparentemente todas as características básicas essenciais para a formulação que desenvolvemos e mostrou-se, portanto suficientemente bom, para representar o comportamento dos eletrons no metal, para fins de estudo do processo de super-aquecimento eletrônico (desequilíbrio térmico eletron-rede).

(b.1)— Com base na hipótese de dependência linear entre T_e e a intensidade do laser I , se a emissão de luz pelos eletrons superquentes (no regime transiente) é inercial e do tipo corpo negro, então a intensidade emitida variará com I_{laser}^4 . Este resultado forneceu um meio direto de se verificar experimentalmente o efeito de super-aquecimento transiente eletrônico.

(c.1)— Nosso trabalho experimental com o laser de Nd:YAG (pulsos \sim picosegundos) irradiando diferentes amostras metálicas confirmou a presença de eletrons super-quentes quando $\tau_{\text{laser}} \ll \tau_{\text{transf}}$.

(c.2)— A detecção experimental da radiação emitida acompanhando o pulso laser revelou-se consistente com a emissão de corpo negro, e ainda a dependência $I_{emitida} \propto I_{laser}^{3,54}$ é compatível com $I_{emitida} \propto I_{laser}^4$, prevista para corpo-negro.

(c.3)— Emissão compatível com $\Delta T \sim$ milhares de graus.

(c.4)— Hipótese $T_e = T_0 + fI$ demonstrou ser bem lançada até certos limites de intensidade ($I \sim 10^{10}W/cm^2$).

(c.5)— Para intensidades maiores nossa experiência demonstrou $I_{emitida} \approx I^{7,8}$ o que parece indicar, se quisermos manter a hipótese de corpo negro, que $T_e = T_0 + fI + \alpha I^2$.

Em resumo estamos confiantes de ter realizado um trabalho que explorou, em extensão e profundidade, os aspectos mais importantes dos problemas que nos foram confiados na investigação. Nossos resultados representam contribuições originais ao conhecimento no campo dos fenômenos fotoinduzidos e fotoestimulados a laser operando em regimes de intensidade de $GWatt/cm^2$ e em regimes temporais de pulsos de pico e sub-picosegundos.

Os estudos que realizamos, pela sua própria natureza, foram criando desdobramentos e colocando, à cada passo, novas questões que pretendo sejam objeto de meu trabalho no futuro imediato. Espero, assim, cobrir outros aspectos da emissão fotoelétrica não linear em campos de laser intensos, bem como realizar medidas de modificações em propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de materiais nos quais se estabeleceu um forte desequilíbrio térmico entre eletrons e a rede.

Bibliografia

- [1] M. A. Algatti e C. A. S. Lima; *“Tunelamento Dinâmico de Eletrons Através da Barreira de Potencial Metal-vácuo: Fotoemissão Induzida por um Campo Intenso Sub-limiar”* Suplemento de Ciência e Cultura, vol. 40, n^o 7, pag. 358., (1988).
- [2] M. A. Algatti e C. A. S. Lima; *“Fotoemissão não-Linear: Tunelamento Dinâmico Eletrônico na Barreira Metal-vácuo sob Campo Intenso”* Livro de Resumos dos trabalhos apresentados no XI Encontro de Física da Matéria Condensada, pag. 272, Caxambú, MG, (1988).
- [3] M. A. Algatti, M. B. S. Lima e C. A. S. Lima; *“Tunelamento Eletrônico em Campo Intenso”* Anais do IV Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, ITA, São José dos Campos, (1990).
- [4] M. A. Algatti, Gy. Farkas and Cs. Tóth; *“Experimental Investigations on Nonequilibrium Electron and Thermal Light Emission from Metals Induced by Short Laser Pulses”* Reports of Central Research Institute of Physics, Report n^o KFKI-1987, 66, edited by P. Király, Budapest, Hungary, (1987).
- [5] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, C. A. S. Lima, Gy. Farkas e Cs. Tóth; *“Sobre a Emissão de Corpo Negro Excitada em Superfícies Metálicas Bombardeadas por*

Pulsos Ultracurtos de um Laser de Nd:vidro” Suplemento de Ciência e Cultura, vol. 40, n^o 7, pag. 359., (1988).

- [6] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, C. A. S. Lima, Gy. Farkas e Cs. Tóth; “*Emissão de Corpo Negro em Superfícies Metálicas Irradiadas por Pulsos Curtos de Radiação ($\lambda = 1,06 \mu m$)*” Anais do III Simpósio Estadual sobre Lasers e Aplicações, pag. 121, CPQD-Telebrás, Campinas, (1988).
- [7] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, e C. A. S. Lima; “*Perfis Temporais de Temperatura de Eletrons Superquentes Gerados pela Incidência de Pulsos Curtos de Radiação Eletromagnética em Superfícies Metálicas*” Livro de Resumos dos trabalhos apresentados no XII Encontro de Física da Matéria Condensada, pag. 203, Caxambú, MG, (1989).
- [8] M. A. Algatti, M. B. S. Lima and C. A. S. Lima; “*Non-inertial Thermal Emission from Metal Targets under High Intensity Irradiation with Ultrashort Infrared Laser Pulses*” Anais do Simpósio Prof. Sérgio P. S. Porto sobre Lasers e Aplicações, Campinas, (1990).
- [9] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, e C. A. S. Lima; “*Características dos Perfis Térmicos Transientes de Eletrons e da Rede na Emissão Não-Inercial de Radiação Térmica em Metais Submetidos a Pulsos Ultracurtos de Laser no Infravermelho*” Anais do IV Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, ITA, São José dos Campos, (1990).
- [10] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, e C. A. S. Lima; “*The Effect of the Fine (Spikes) Structure in Individual Pulses in Mode-locked Trains on the Temperature Profile of Electrons and Ions in Metals Targets Subjected to Ultra-Short Laser Pulses*” (submetido ao Phys. Rev. A).

- [11] M. A. Algatti, M. B. S. Lima, e C. A. S. Lima; "*Dynamic Electron Tunneling in Metal Surfaces under Intense Laser Irradiation* " (submetido ao J. App. Phys.).

Apêndice A

A constante de acoplamento eletron-fonon, dada pela relação:

$$g = \frac{\pi^2 n_e m_e v_s^2}{6\tau_{e-f} T_e} \quad (\text{A.1})$$

foi obtida em nosso trabalho considerando-se o modelo de gás de eletrons livres [1].

Neste modelo o tempo de colisão eletron-fonon é dado por:

$$\tau_{e-f} = 2,2 \times 10^{-15} \frac{3}{4\pi n_e a_0^3 \rho} \quad (\text{A.2})$$

onde n_e é a densidade de eletrons livres do metal, a_0 o raio de Bohr e ρ a resistividade do material dada em unidades de $\mu\Omega cm$. A densidade de eletrons livres é dada por:

$$n_e = 0,6022 \times 10^{24} \frac{Z \rho_m}{A} \quad (\text{A.3})$$

onde Z é o número de eletrons de valência, ρ_m é a densidade do metal dada em gcm^{-3} e A é a massa atômica. Utilizando-se as equações (A.2) e (A.3) e os valores das grandezas e constantes físicas tabeladas em [2,3] e apresentadas na Tabela A.1, obtemos os valores de g , apresentados na Tabela A.2, utilizados nos cálculos efetuados no Capítulo 3.

<i>Metal</i>	<i>Z</i>	<i>A</i>	ρ_m (gcm^{-3})	ρ ($\mu\Omega cm$)	v_s (ms^{-1})
Au	1	196,9665	19,4	2,2	3650
Ag	1	107,868	10,49	1,61	3240
Ni	2	58,71	9,04	7,04	6040
W	6	183,85	19,3	5,33	5410

Tabela A.1: *Valores das grandezas físicas utilizadas no cálculo da constante de acoplamento eletrôn-fonon*

<i>Metal</i>	$g \times 10^{17}$ ($Wm^{-3}K^{-1}$)
Au	1,1646
Ag	1,0544
Ni	126,6
W	321,7

Tabela A.2: *Valores de g obtidos através da equação (A.1)*

Bibliografia

- [1] N. W. Aschcroft and N. D. Mermin, "*Solid State Physics*" , Holt, Rinehart and Winston, New York, USA, (1976).
- [2] American Institute of Physics Handbook, 3rd edition, Mc-Graw Hill, New York, (1977).
- [3] Handbook of Chemistry and Physics 54th edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, USA, (1973).