

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA EM NEÔNIO

João Victor Boechat Gomide

Orientador: Artemio Scalabrin

*este exemplar corresponde
à redação final da Tese de doutorado
defendida pelo aluno João V. B. Gomide
& aprovada pelo Conselho Julgador
Unicamp 30/06/93
Artemio Scalabrin*

Trabalho apresentado no
Instituto de Física Gleb
Wataghin da Unicamp como
pré-requisito à obtenção do
título de Mestre em
Ciências.

Aos meus pais e ao Pedro

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Artemio Scalabrin pela orientação, estímulo, amizade e compreensão, que foram mais marcantes ainda nos momentos difíceis. Se não tivesse contado com este apoio, este trabalho teria sido inviável.

Ao Prof. Fernando Paixão pelas lições e sugestões que marcaram todo este trabalho. Ao Prof. Daniel Pereira por mostrar novos caminhos e pela presença e trabalho constantes, que são exemplares para todos nós estudantes. Ao Prof. Carlos Alberto Ferrari pela amizade e discussões sobre a EOG.

Ao pesquisador do IPEN Armando Mirage pela construção das lâmpadas de catodo oco e pelas inúmeras sugestões e discussões. Ao Prof. Jorge Nicola e ao Prof. José Walter Martins pelo empréstimo do laser de corante e das lâmpadas de catodo oco, respectivamente.

Ao técnico João Polachini por todo o apoio na resolução de problemas de ordem mecânica e pela construção das bases das lâmpadas. Aos técnicos João Góes, Ademir, Edivaldo e Marcelo, do Laboratório de Recuperação de Lasers, que recuperaram e mantiveram funcionando o laser de argônio. Ao técnico Maurício por ter ajudado em todo tipo de "dirty job". Ao José Carlos pela manufatura dos tubos das lâmpadas.

Ao colega César Gustavo pela amizade e pelo apoio "logístico" no microcomputador. À colega Lillian pela amizade e revisão do texto da tese. À Lídia que deu toda a ajuda possível na revisão, diagramação e organização do texto e pela oportunidade

que me propiciou de poder escrever alguns capítulos desta tese com o visual da Serra do Curral d'El Rey ao fundo. E aos meus pais, a quem também dedico esta dissertação, por todo o tipo de apoio, inclusive econômico nos tempos das "vacas magérrimas" (bolsa de mestrado = 1,5 salário mínimo).

E a todos os que, na pressa, omiti o nome e que de alguma maneira ajudaram ou atrapalharam na realização deste trabalho. Foi bom para aprender.

RESUMO:

O objetivo deste trabalho foi o de montar a instrumentação básica no laboratório para se fazer espectroscopia optogalvânica, com a intenção de, em um projeto mais abrangente, se trabalhar com física atômica experimental. Assim, recuperamos um laser de argônio CR-8 para bombear um laser de corante CR-490, que também foi por nós recuperado. Com este equipamento já funcionando, calibramos um espectrômetro Spex 1401, cuja função foi de tirar espectros de emissão das lâmpadas de catodo oco por nós utilizadas e de definir o comprimento de onda no qual o laser de corante estava operando.

Montamos, então, o circuito para tirar os espectros e foram utilizadas para este fim, lâmpadas de catodo oco desenvolvidas no IPEN, cujo trabalho acompanhamos, e lâmpadas de catodo oco da Westinghouse, todas enchidas com neônio. Inicialmente, tiramos o espectro de emissão de uma lâmpada do IPEN e obtivemos um sinal optogalvânico dela quando irradiada com um laser de He-Ne na linha de 632,8 nm. Feito isto, tiramos o espectro optogalvânico do Ne I usando o laser de corante como fonte de luz, operando na faixa de 565,0 a 720,0 nm, de todas as lâmpadas de que dispunhamos.

Esta dissertação foi dividida em quatro capítulos, o primeiro versando sobre a espectroscopia optogalvânica, o segundo sobre descargas elétricas em gases, o terceiro sobre o laser de corante contínuo e sintonizável e o último sobre os resultados e sua análise.

INTRODUÇÃO:

O objetivo deste trabalho foi o de montar a instrumentação básica no laboratório para se fazer espectroscopia optogalvânica, com a intenção, em um projeto mais abrangente, de se trabalhar com física atômica experimental. Assim, recuperamos um laser de argônio CR-8 para bombear um laser de corante CR-490, que também foi por nós recuperado. Com este equipamento já funcionando, calibramos um espectrômetro Spex 1401 com uma lâmpada de mercúrio na linha de 579,0 nm, cuja função foi de tirar espectros de emissão com as lâmpadas de catodo oco por nós utilizadas e de definir o comprimento de onda no qual o laser de corante estava operando. Para isto, instalamos na saída do Spex 1402 uma fotomultiplicadora TE 104 ligada a um eletrômetro 610 CR.

Montamos, então, o circuito para tirar os espectros optogalvânicos, que contava com um amplificador lock-in e um registrador x-t. Foram utilizadas para este fim, lâmpadas de catodo oco desenvolvidas no IPEN, cujo trabalho acompanhamos, e lâmpadas de catodo oco da Westinghouse, todas enchidas com neônio. Inicialmente, tiramos o espectro de emissão de uma lâmpada do IPEN e obtivemos um sinal optogalvânico dela quando irradiada com um laser de He-Ne na linha de 632,8 nm. Feito isto, tiramos o espectro optogalvânico do Ne I usando o laser de corante como fonte de luz, operando na faixa de 565,0 a 720,0 nm, de todas as lâmpadas de que dispunhamos.

Nesta dissertação, procurei descrever este trabalho desenvolvido. Com esta intenção, no capítulo I, abordo o efeito

optogalvânico de uma forma geral. Faço um breve histórico da evolução do uso do efeito para se fazer espectroscopia e aplicações relacionadas, descrevo o aparato instrumental geralmente utilizado e a função de cada componente dele, estudo os mecanismos envolvidos no efeito optogalvânico em lâmpadas de catodo oco e apresento um modelo fenomenológico para explicar os sinais obtidos.

No capítulo II descrevo as descargas elétricas em lâmpadas de catodo frio. Para isto, mostro a curva de funcionamento das descargas elétricas com os fenômenos relacionados a cada região da curva e estudo as condições de estabilidade e funcionamento das mesmas. Em seguida, há uma descrição da anatomia da descarga luminosa. O efeito do catodo oco é então abordado e depois os processos de emissão de elétrons e átomos por sólidos.

O capítulo III trata dos lasers de corante, começando por um estudo do meio ativo, em seguida da cavidade astigmaticamente compensada do laser CR- 490 e da sintonia de lasers de corante em geral e do filtro birrefringente em particular.

No capítulo IV descrevo o experimento por nós realizado, mostro e analiso os resultados. Abordo, também, as configurações e as notações espectrográficas do neônio.

CAPITULO I

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA

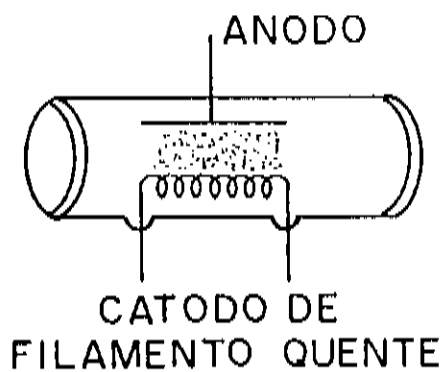
A- Introdução:

A interação de luz com a matéria pode ser investigada principalmente de dois modos : pode-se observar o efeito que a matéria tem sobre a luz ou o efeito da luz sobre a matéria. A espectroscopia de absorção é um exemplo do primeiro, onde mudanças na intensidade de um feixe de luz transmitido é observado. A sensibilidade deste método é geralmente pobre, porque detecta-se pequenas mudanças em grandes sinais. A espectroscopia optogalvânica (EOG) é um exemplo do segundo modo.

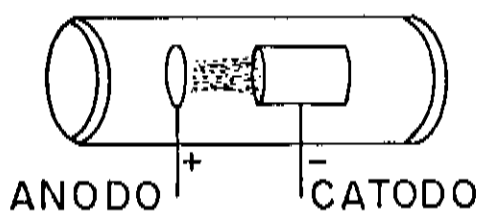
O efeito optogalvânico é uma mudança das propriedades elétricas de uma descarga (ou chama) provocada ao se iluminá-la com radiação cuja frequência corresponde à uma transição atômica ou molecular da descarga (ou chama). Esta mudança, devida à absorção pelas espécies na descarga, pode ser usada para investigações espectroscópicas e analíticas, sem necessidade de se monitorar opticamente a luz absorvida ou reemitida [1].

Para muitas investigações espectroscópicas, os detalhes da descarga usada em um esquema de detecção optogalvânico pode ser ignorado, e a descarga tratada como uma "caixa preta". A entrada desta caixa é alguma forma de iluminação óptica (tipicamente um feixe de laser), e a saída é um sinal elétrico que indica quando

DIODO
TERMOIÔNICO



CATODO OCO



DESCARGA R.F. COM
ACOPLAMENTO INDUTIVO

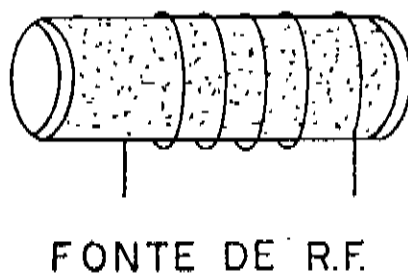


Figura 1: Vários tipos de descargas elétricas para espectroscopia optogalvânica.

o comprimento de onda da radiação de entrada corresponde à uma transição entre dois níveis do material da descarga. A descarga serve como amostra e detector.

A figura 1 mostra os vários tipos de descarga que podem ser usadas para se formar o plasma levemente ionizado utilizado na espectroscopia optogalvânica: diodo termoiônico (descarga de catodo quente), catodo oco (descarga de catodo frio) e descarga de radiofrequência [2]. Vamos nos ater, principalmente, as descargas de catodo oco, que foram as utilizadas em nosso trabalho, das quais há uma descrição detalhada no capítulo II.

Um dos benefícios imediatos do uso da espectroscopia optogalvânica é de que quase todos os elementos se tornam acessíveis. Lâmpadas de catodo oco são comercializadas para quase todos os elementos estáveis. Estas lâmpadas consistem, normalmente, de um gás como o neônio ou o argônio, e de um catodo feito com o elemento de interesse. Este elemento é introduzido na descarga por " sputtering " das paredes do catodo (capítulo II). Mostrou-se que as lâmpadas de catodo oco de alguns fabricantes (Westinghouse, Jarrel-Ash), têm descargas que podem ser operadas próximas ao limite do ruído de corrente. Isto abriu toda uma nova área em espectroscopia limitada pelo efeito Doppler. É possível se conduzir experimentos em materiais refratários, como o vanádio, zircônio, ítrio, molibdênio e tungstênio, simplesmente usando-se a lâmpada de catodo oco apropriada [3].

A temperatura relativamente alta na descarga abre um grande número de possibilidades. Há populações atômicas e moleculares significativas em níveis distantes do estado fundamental em uma descarga com alta temperatura eletrônica. Ions atômicos e moleculares e radicais moleculares podem ser produzidos. Assim, o

efeito optogalvânico pode ser usado para se detectar transições entre estados eletronicamente excitados de átomos e moléculas e espectros de íons, radicais livres e elementos refratários [4].

A EOG pode ser usada para se observar transições entre estados excitados do meio, assim como transições do estado fundamental. Esta propriedade é especialmente útil quando se quer estudar gases nobres, onde transições diretas do estado fundamental requerem radiação de ultravioleta no vácuo. Esta técnica tem uma alta sensibilidade, ainda que para se atingir esta sensibilidade seja necessário algum esforço para se produzir uma descarga eletricamente sem ruído.

B- Histórico:

O primeiro relato do efeito optogalvânico foi feito por Foote e Mohler em 1925 [5], que utilizaram um diodo termoiônico com um vapor de césio. Nele, a ionização dos átomos foi obtida através da iluminação com um arco de mercúrio. A mudança na corrente termoiônica com a radiação foi medida em função da voltagem aplicada. Usando um monocromador, mediu-se o efeito em função do comprimento de onda.

O primeiro experimento com uma descarga luminosa foi realizada por Penning em 1928 [6]. Ele observou um aumento na impedância de uma descarga de neônio quando era iluminada por um segundo tubo de neônio. Penning interpretou seus resultados em termos de processos induzidos por fótons, que acarretam mudanças da concentração de átomos metaestáveis e, conseqüentemente, da ionização total da descarga.

Eugene Pike repetiu o experimento de Penning usando um

circuito mais sensível [7]. Como Penning, ele iluminou uma descarga luminosa (glow discharge) com a luz de um arco de neônio, tendo o gás diferentes graus de impureza. O esquema do circuito utilizado por Pike está na figura 2. Ele observou as mudanças em V_d , a voltagem através da descarga, devido à iluminação, conseguindo medir alterações da ordem de 0,1 V.

Kenty, em 1950 [8], observou as mudanças na voltagem de descargas de cátodo quente (diodo termoiônico) com gases nobres (Ar, Kr e Xe), usando o mercúrio como "buffer". Estas descargas foram iluminadas com descargas de Hg e de gases nobres. Phelps e Molnar [9] e Meisner e Miller [10] observaram o efeito em diodos termoiônicos de gases nobres.

Entretanto, o uso sistemático do efeito optogalvânico como um novo meio de se fazer espectroscopia de absorção começou com o grupo de Badareu e Popescu, em 1964 [11], em um diodo termoiônico de césio e mercúrio. A partir de então, trabalharam com diodos termoiônicos de vários metais alcalinos [12].

O efeito optogalvânico foi observado em diversos lasers de gás. Shiffner e Seifert [13] e Garscaden e Adams [14] observaram que a variação da corrente em um laser de He-Ne dependia da ação do laser: a corrente aumentava quando o feixe de luz dentro da cavidade era interrompido. Os experimentos foram feitos nas transições de 632,8 nm e 1152,3 nm do Ne. Carswell estudou a interação do feixe de laser com a descarga do gás na cavidade óptica, juntamente com Waksberg em He-Ne [15] e com Wood em um laser de CO_2 [16]. Em ambos os experimentos, foi utilizado um "chopper" mecânico dentro da cavidade, com o objetivo de modular a intensidade da luz e de fornecer um sinal de referência para um detector sensível a fase. Freiberg e Weaver [17] observaram esse

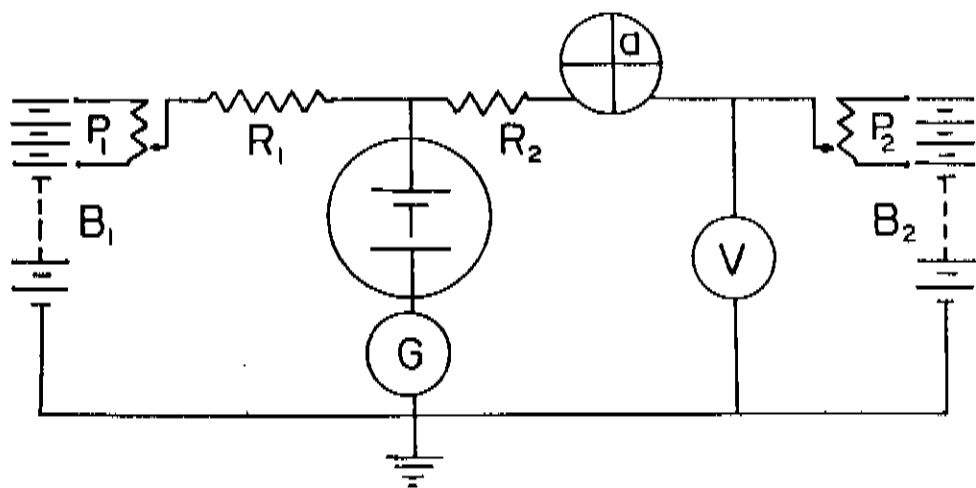


Figura 2: circuito elétrico usado no experimento de Eugene Pike. B₁ e B₂ são baterias de 600 V; P₁ e P₂ potenciômetros de 6 k Ω ; T uma descarga de Townsend; G um galvanômetro com sensibilidade de 10⁸ Ω ; Q um eletrômetro; V um voltímetro; R₁ um resistor estabilizador de 1.2 x 10⁸ Ω ; e R₂ um resistor de 3 x 10⁷ Ω .

efeito em lasers de xenônio, com um "chopper" dentro da cavidade, na transição de 3,51 μm . Garscaden e colaboradores [18] estudaram a ação do laser sobre a descarga e as estrias do plasma em um laser de He-Ne operando em 632,8 nm. Skolnick [19] descreveu um método para estabilizar a frequência de um laser de CO_2 para o centro da curva de potência de saída X frequência, baseado na variação da impedância do plasma com a potência de saída.

A pesquisa em efeito optogalvânico foi desenvolvida por estes trabalhos localizados até meados da década de 70. Mas, em 1976, um grupo do NBS de Washington mudou completamente o status do efeito optogalvânico, utilizando lasers de corante sintonizáveis como fonte de luz nos experimentos. Irradiando descargas em gases com o laser sintonizado em uma frequência correspondente a uma transição de uma das espécies na descarga, obtiveram sinais do lítio, sódio, cálcio, bário, urânio, neônio e hélio em lâmpadas de catodo oco e do neônio e hélio em tubos de descarga convencionais [1]. Aplicando uma voltagem constante através de uma chama, eles observaram variações na corrente, irradiando-se a chama com uma frequência de absorção da mesma [20]. Foram observadas transições do sódio e a transição de 553,5 nm do bário.

A partir de então, o efeito optogalvânico tem sido utilizado para calibrar o comprimento de onda e determinar a largura de banda de lasers de corante [21,22,23], como estabilizador de frequência em lasers [24], para espectroscopia em chamas [25,26], espectroscopia atômica [2,27] e espectroscopia molecular [28]. Camus e Green [29] fizeram uma extensa bibliografia em EOG e fenômenos relacionados até o ano de 1983.

C- Aparato experimental:

O espectrômetro optogalvânico com laser de corante é mostrado na figura 3 em um diagrama esquemático. O aparato contém um laser de corante sintonizável, pulsado ou contínuo, um plasma levemente excitado em um tubo e um detector para medir as variações de impedância no plasma.

Na figura 4, temos um diagrama mais detalhado do aparato experimental, que foi por nós usado, utilizando-se um laser de corante contínuo como fonte de luz e uma lâmpada de catodo oco. O laser de corante é bombeado por um laser de argônio. O feixe de saída é periodicamente bloqueado por um "chopper" mecânico, que modula a intensidade da luz. Um resistor de carga limitador de corrente é colocado em série com a lâmpada de catodo oco e com a fonte de tensão estabilizada, que alimenta a lâmpada. O amplificador lock-in monitora a voltagem da descarga ou, equivalentemente, a corrente através do resistor. Um sinal do "chopper" fornece uma frequência e fase de referência para o amplificador. O capacitor protege o lock-in da componente contínua da tensão da descarga.

A descarga no gás pode ser vista como uma impedância R_L . Este valor é dado pelos processos de criação de cargas elétricas no plasma, como explicado na seção seguinte e no capítulo II. A irradiação deste plasma com luz ressonante provoca uma alteração do estado de equilíbrio na descarga, que resulta em um novo valor de impedância R_L' . O circuito da figura 3 permite registrar estas variações.

A vantagem deste esquema de detecção sensível à fase é que aumenta significativamente a razão sinal-ruído. Para se ter uma

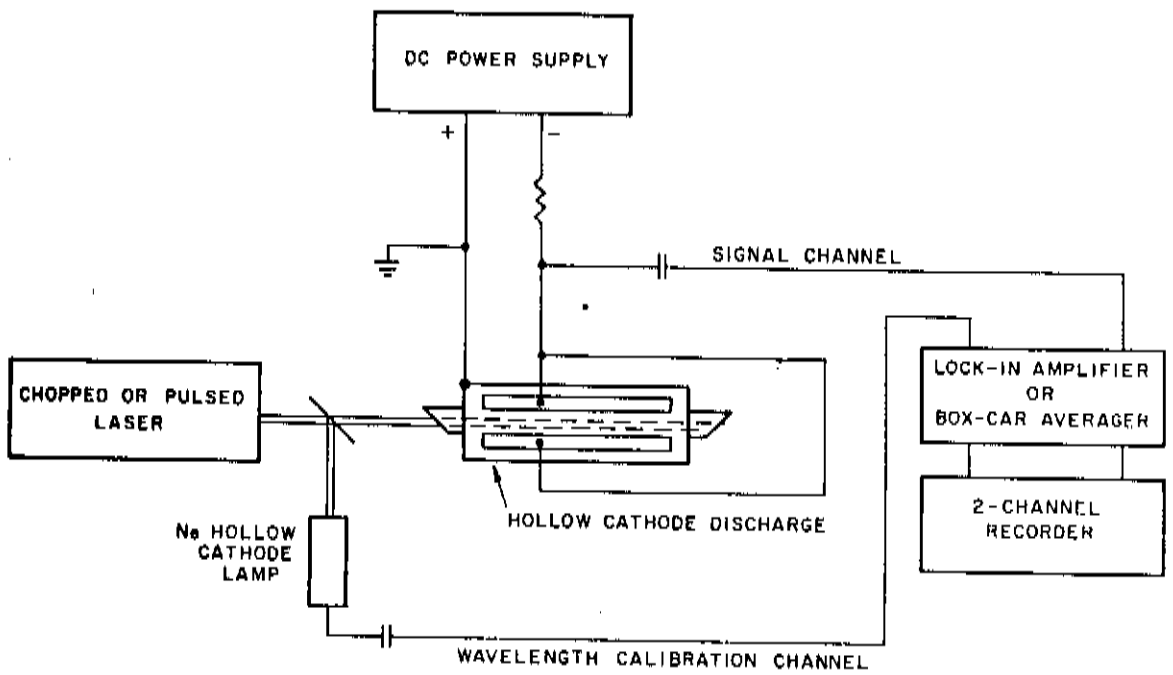


Figura 3: Diagrama esquemático do efeito optogalvânico para lasers contínuos e pulsados

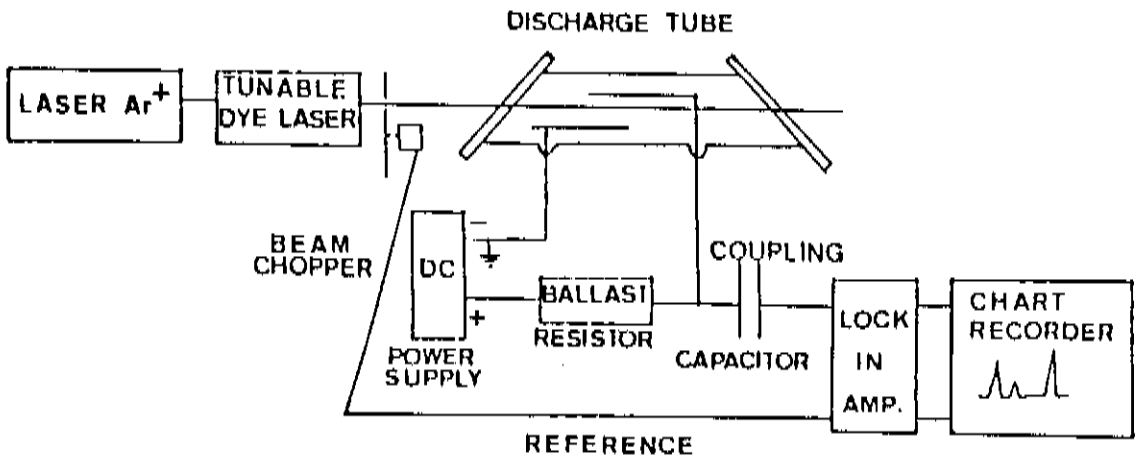


Figura 4: Diagrama esquemático do espectrômetro optogalvânico com lasers contínuos.

idéia de como o amplificador extrai informação sobre a amplitude e a fase de um sinal de corrente alternada de uma dada frequência, que pode estar misturado com sinais de outras frequências e com ruído, damos um exemplo de um circuito sensível à fase, na figura 5. Seja o sinal a ser medido da forma $\varepsilon_1 = |\varepsilon_1| \exp i(\omega t + \phi)$. O sinal de referência $2\varepsilon_2 = |2\varepsilon_2| \exp i\omega t$ é a entrada do transformador. Sob condições apropriadas de operação, um sinal contínuo aparece através de R_L , cuja magnitude é proporcional a $2|\varepsilon_1| \cos\phi$, como pode ser visto da análise do circuito.

Assim, a técnica sensível à fase permite retificar apenas o sinal cuja frequência seja ω . No caso de ruído, somente as componentes de Fourier próximos ao ω contribuirão para o sinal retificado [30].

Pode-se, também, usando o circuito da figura 3, fazer EOG sem utilizar o laser como fonte de luz. Apel e colaboradores[31] investigaram o uso potencial do efeito optogalvânico como um detector de átomos. Foram usadas como fontes de iluminação, tendo uma lâmpada de catodo oco como descarga: chama de H_2-O_2 , forno a alta temperatura, lâmpadas de descarga de microonda, lâmpadas de catodo oco e plasma de argônio acoplado indutivamente.

No caso de se bombear o laser de corante com um laser pulsado, como o de nitrogênio, excimer ou neodímio YAG, usa-se um integrador box-car para detectar-se o sinal optogalvânico. A duração do pulso do laser, da ordem de 10^{-8} s, com uma taxa de repetição entre 5 e 50 Hz, é muito menor que o tempo de decaimento dos estados excitados do átomo, que é da ordem de 10^{-6} s. Assim, o comportamento temporal dos sinais optogalvânicos transientes mostram os diferentes retornos da descarga perturbada para o

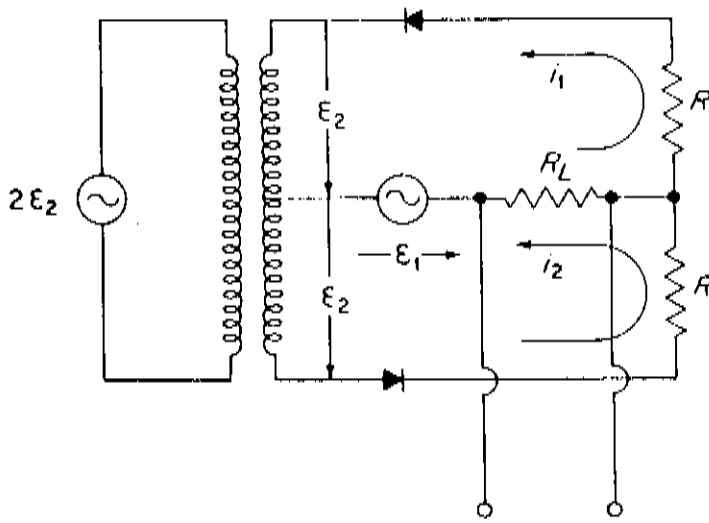


Figura 5: Um detector sensível a fase

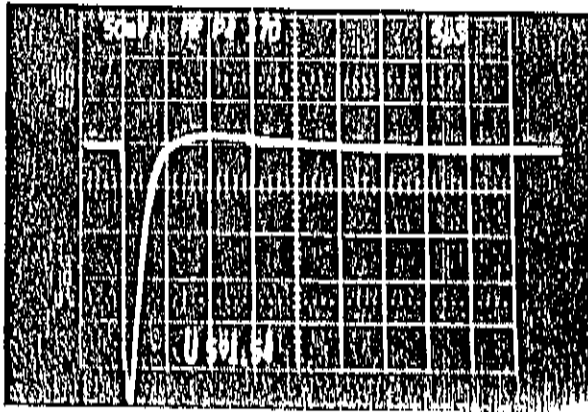


Figura 6a: sinal OG da transição 591,54 nm do urânio.

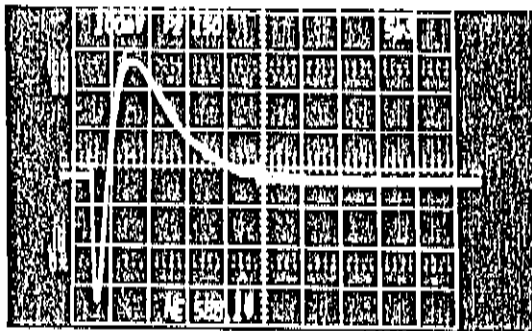


Figura 6b: sinal OG do neônio na transição de 558,10 nm.

estado de equilíbrio inicial. Na figura 6, é mostrado o sinal em urânio e neônio [32].

D- Mecanismos do efeito optogalvânico em lâmpada de catodo oco:

O regime de funcionamento de uma descarga elétrica é determinado pela corrente constante I e pela queda de potencial constante V entre o catodo e o anodo. Estes dois valores dão um ponto de trabalho na curva característica $V \times I$ da descarga, como na figura 13, da secção B do capítulo II.

O regime de estado estacionário da descarga resulta da estabilização de vários fenômenos acoplados, tais como processos de radiação e impacto eletrônico, envolvendo átomos e moléculas presentes na descarga. O plasma é composto por elétrons livres e elementos neutros e ionizados com energias espalhadas por todos os estados excitados possíveis. A descarga apresenta uma impedância interna constante R_L , que depende da natureza do gás, da geometria da cela de descarga e do circuito que alimenta a lâmpada [2].

Ao se iluminar a descarga luminosa ("glow discharge") com um comprimento de onda correspondente a uma transição de uma das espécies da descarga, há uma perturbação das populações dos níveis do estado estacionário. O balanço energético da descarga é modificado e um outro estado de equilíbrio correspondente a um ponto diferente da curva característica $V \times I$ é atingido.

São observáveis sinais positivos e negativos de voltagem (diminuição ou aumento da corrente) no efeito optogalvânico. Há dois mecanismos diferentes propostos para a origem do sinal negativo de voltagem em uma descarga de catodo oco. Os dois ocorrem simultaneamente, mas a importância relativa de cada um

deles depende das condições experimentais.

No primeiro, a excitação do átomo por radiação para um estado de energia mais próximo do potencial de ionização aumenta a seção de choque para ionização por impacto eletrônico. Ao mesmo tempo, o número de elétrons com energia suficiente para ionizar o átomo cresce exponencialmente à medida que a energia do átomo excitado aumenta. Então, o átomo tem uma maior probabilidade de ser ionizado e a condutividade da descarga aumenta [33].

No segundo, a excitação dos átomos, para estados eletrônicos mais energéticos, perturba o estado de equilíbrio térmico. Na descarga de cátodo oco, existe um equilíbrio estabelecido entre os elétrons térmicos e os átomos, de tal maneira que, em uma primeira aproximação, a temperatura dos elétrons e a temperatura dos átomos são iguais. Este equilíbrio existe devido a colisões elásticas e superelásticas entre os átomos e os elétrons. A irradiação da descarga é uma pequena perturbação neste processo. As numerosas colisões eletrônicas evitam de ocorrer uma mudança significativa das populações dos níveis energéticos, e a energia dada ao sistema atômico pela absorção de radiação é transferida para os elétrons via colisões superelásticas [34,35].

Sinais positivos de voltagem são observados para determinadas transições, sendo causados, principalmente, quando o nível inferior da transição for metaestável. Por permanecer um intervalo de tempo mais longo neste estado, o átomo metaestável tem uma maior chance de se ionizar ou de ionizar outras espécies na descarga. Com uma diminuição da população destes níveis, a impedância aumenta [36].

Pfaff e colaboradores [37] investigaram o efeito optogalvânico em átomos de Ar, Ne, He, Ar⁺, He⁺, Cu e Na e em

moléculas de N_2 , H_2 , CO , CN , NH_2 , He_2 e CuO . Foram usados lasers com "chopper" ou pulsados. Na figura 7 são reproduzidos sinais optogalvânicos em hélio feitos com laser pulsado e registrados em um integrador box-car. Como se pode ver, vários processos cinéticos estão envolvidos na mudança induzida pelo laser. O comportamento dos sinais na figura 7 pode ser explicado qualitativamente: o laser cria uma população em um estado excitado de não equilíbrio, que pode perturbar o plasma através de diferentes processos. Uma variação na impedância do plasma ocorrerá quando estes processos mudarem a densidade de partículas carregadas ou sua mobilidade. Os processos específicos que devem ser considerados são [32,35,36,37]:

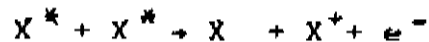
(i) Ionização por impacto eletrônico:



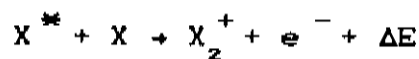
(ii) Ionização por colisão elétron-átomo metaestável:



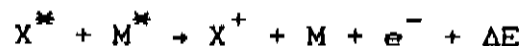
(iii) Colisão átomo metaestável - átomo metaestável:



(iv) Ionização associativa:



(v) Ionização de Penning:



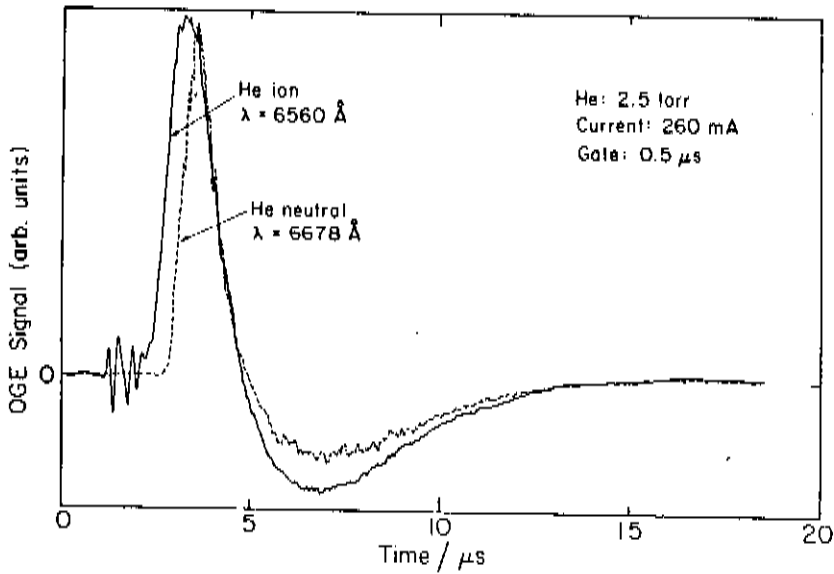
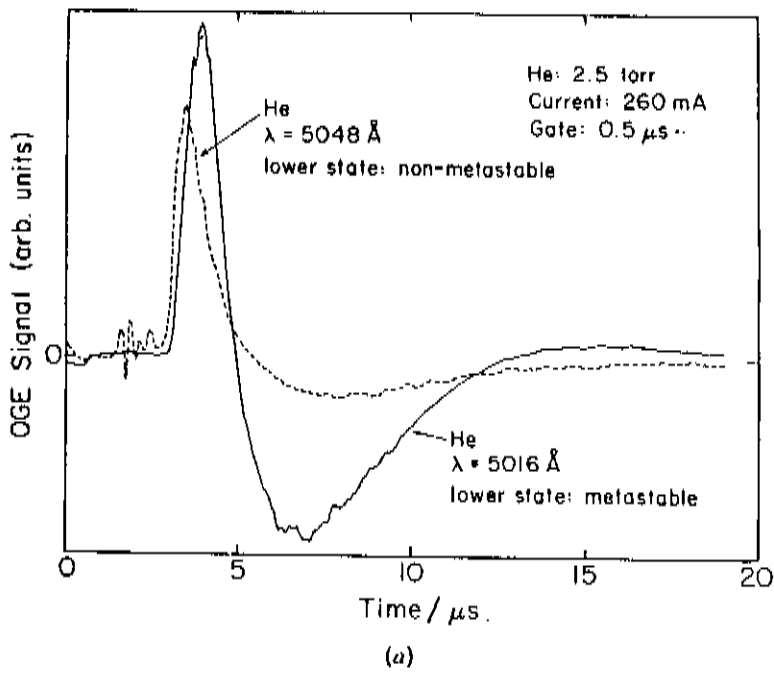
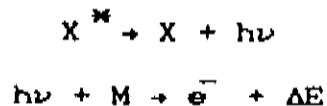
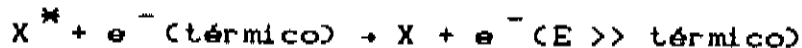


Figura 7: dependência temporal dos sinais OG com diferentes tipos de descarga: (a) comparação de um sinal originando de um estado não-metaestável com um metaestável para o He; (b) sinal do HeII e do He I (não-metaestável).

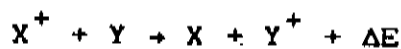
(vi) Fotoemissão do catodo:



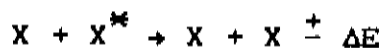
(vii) Colisões superelásticas:



(viii) Transfer\`encia de carga:



(ix) Transfer\`encia de energia com excita\`ao ressonante:



Nestes processos, X \u00e9 um \u00e1tomo no estado fundamental ou em um estado excitado inst\u00e1vel, X* \u00e9 um estado metaest\u00e1vel do \u00e1tomo, M \u00e9 um \u00e1tomo do material do catodo e X+ e Y+ s\u00e3o \u00e1tomos ionizados.

Na regi\u00e3o de luminosidade negativa da descarga de catodo oco (sec\u00e7\u00e3o D , cap\u00edtulo II), a corrente \u00e9 transportada principalmente por el\u00e9trons, porque a mobilidade deles \u00e9 muito maior que a dos ions. A produ\u00e7\u00e3o de el\u00e9trons adicionais por ioniza\u00e7\u00e3o dos estados excitados provocados pelo laser, assim como a produ\u00e7\u00e3o de el\u00e9trons r\u00e1pidos atrav\u00e9s de colis\u00f5es superel\u00e1sticas dos el\u00e9trons t\u00e9rmicos com estes \u00e1tomos excitados, diminui a imped\u00e2ncia do plasma durante o pulso do laser. Imediatamente depois do t\u00e9rmino do pulso do laser, o plasma sofre um decr\u00e9scimo das popula\u00e7\u00f5es do estado excitado relativamente \u00e0s condi\u00e7\u00f5es de estado estacion\u00e1rio. Estes processos (ioniza\u00e7\u00f5es e colis\u00f5es superel\u00e1sticas) convertem os estados excitados pelo laser para o

estado fundamental, causando um decréscimo da densidade de estados excitados no plasma. A população do estado excitado serve como um reservatório de energia para o gás de elétrons, acoplados através de colisões superelásticas. O decréscimo da densidade de estados excitados provoca o decréscimo da temperatura média, diminuindo a velocidade de arraste dos elétrons, causando um aumento da impedância do plasma. Esta é a origem da parte negativa do sinal optogalvânico.

O excesso de íons produzidos pelo pulso do laser não tem um impacto significativo na impedância da descarga, até que ele se desloque para a região de queda do catodo (secção D , capítulo II), de onde são acelerados em direção ao catodo. O segundo sinal positivo é devido a este excesso de íons [37].

Vários modelos para o efeito optogalvânico têm sido feitos, cada um para um tipo de plasma apropriado. Entretanto, eles são principalmente fenomenológicos e, muitas vezes, não levam em conta os muitos processos que ocorrem nos gases ionizados, que podem, em princípio, estar envolvidos na variação da impedância do plasma. Pepper [38] descreveu o efeito através de equações de taxa, resolvidas de maneira iterativa usando um formalismo de Schottky modificado. Por não ter um número suficiente de secções de choque para resolver o problema completamente, somente uma comparação qualitativa com os dados experimentais foi feita. Keller e colaboradores [39] caracterizaram a magnitude relativa do efeito optogalvânico em transições em um tubo de catodo oco de urânio. Foi assumido que o nível inferior envolvido na transição determinava a magnitude do efeito. Também assumiu-se que as populações relativas dos níveis do urânio eram proporcionais aos fatores de Boltzmann. Sugeriu-se, então, que as medidas do efeito

dariam as forças relativas de oscilador assim como uma medida da temperatura dos elétrons. Lawler [40] estudou a transição de 587,6 nm do hélio e previu, com sucesso, a sua magnitude em função do raio da coluna positiva, da pressão da coluna, da corrente da descarga, do resistor de carga e da intensidade do laser. Ele resolveu as equações de taxa para alguns níveis cujas populações eram fortemente perturbadas pelo laser.

Van Veldhuizen e colaboradores [41] propuseram um modelo de cinco-níveis, levando-se em conta as colisões eletrônicas e o decaimento radiativo, descreveram qualitativamente os sinais obtidos em uma descarga de cátodo oco de neônio. Eles observaram que o nível inferior da transição irradiada, juntamente com as condições do plasma, determinavam o sinal do efeito. Três situações ocorriam: o nível inferior era um estado metaestável, ressonante ou altamente excitado.

Uma compreensão absoluta da magnitude do efeito optogalvânico é possível somente se existe um modelo razoavelmente completo da descarga. Não se pode, realisticamente, querer incluir em um modelo todos os mecanismos da descarga. Ainda que computadores bastante poderosos sejam capazes de resolver iterativamente a equação de Boltzmann e um sistema de equações de taxa acopladas, raramente se tem um número suficiente de seções de choque para justificar a mais simples aproximação.

Apresentamos, a seguir, uma teoria simplificada do efeito optogalvânico, proposta por Erez e colaboradores [42], que é uma aproximação fenomenológica, com alguns resultados por ela explicados. Ela prevê qualitativamente a magnitude relativa do sinal e sua evolução temporal, para o caso de um laser contínuo e para um laser pulsado.

E- Modelo simplificado:

Consideremos um tubo de descarga com um resistor de carga em série. A pressão e a corrente no gás corresponde a uma impedância interna positiva. Define-se o fator de multiplicação α , que é o número de elétrons gerados no catodo pela avalanche criada por um único elétron emitido pelo catodo. No estado estacionário, $\alpha = 1$. Se $\alpha < 1$, a corrente decresce, e se $\alpha > 1$, ela cresce. Consideremos um elétron que passe na região iluminada pelo laser. Como estamos interessados em condições quase estacionárias, com um pequeno sinal, $\alpha \approx 1$, $d\alpha = 0$. Assim

$$d\alpha = \left[\frac{\delta\alpha}{\delta V} \right]_{n_i} \Delta V + \sum_{\substack{v, n_j \\ j \neq i}} \left[\frac{\delta\alpha}{\delta n_i} \right]_{v, n_j} \Delta n_i = 0 \quad (1)$$

onde V é a voltagem no tubo, ΔV o sinal optogalvânico (o desvio do estado estacionário), n_i as várias populações atômicas e iônicas e Δn_i suas variações do estado estacionário. Temos, então

$$\Delta V = -\beta \sum_i a_i \Delta n_i \quad (2)$$

com $\beta = \left[\frac{\delta\alpha}{\delta V} \right]_{n_i}^{-1}$ e $a_i = \left[\frac{\delta\alpha}{\delta n_i} \right]_{v, n_j, j \neq i}$.

$\beta > 0$, pois um aumento da voltagem, com as populações constantes, aumenta a probabilidade de ionização. Igualmente, $a_i > 0$ para todo i . Geralmente, a_i cresce com a energia do estado i .

Os desvios das populações atômicas e iônicas de seu estado estacionário, Δn_i , seguem a equação de taxa

$$\frac{d(\Delta n_i)}{dt} = \sum_j \gamma_{ji} \Delta n_j + \sum_j (n_i - n_j) \sigma_{ij} I_{ij} \quad (3)$$

onde γ_{ij} são os coeficientes de taxa para as transições $j \rightarrow i$ para o estado de equilíbrio sem irradiação da descarga; σ_{ij} ($=\sigma_{ji}$) são as secções de choque ópticas para as transições $i \leftrightarrow j$; e I_{ij} é a intensidade de luz apropriada. Para uma transição $1 \leftrightarrow 2$, com um feixe de laser monocromático ressonante com a transição,

$$\frac{d(\Delta n_1)}{dt} = \sum_j \gamma_{j1} \Delta n_j - (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} \quad (4)$$

$$\frac{d(\Delta n_2)}{dt} = \sum_j \gamma_{j2} \Delta n_j - (n_2 - n_1) \sigma_{12} I_{12}$$

Como são muitos os níveis envolvidos, eles podem ser tratados coletivamente como um banho, com tempos de relaxação característicos T_i , caracterizando o retorno para o estado de equilíbrio depois da irradiação. Assim,

$$\frac{d(\Delta n_1)}{dt} = -\frac{\Delta n_1}{T_1} - (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} \quad (5)$$

$$\frac{d(\Delta n_2)}{dt} = -\frac{\Delta n_2}{T_2} - (n_2 - n_1) \sigma_{12} I_{12}$$

Analisando (5) para o caso em que a fonte de luz é um laser contínuo, periodicamente bloqueado e desbloqueado por um "chopper", ou um laser pulsado, com comprimento de onda correspondente à transição $1 \leftrightarrow 2$, obtemos para o sinal optogalvânico, ΔV , o comportamento descrito a seguir.

1- Laser contínuo:

Neste caso, $d(\Delta n)/dt = 0$, pois o laser está bloqueado ou não. Os pontos de descontinuidade, provocados pelo movimentos das

pás do "chopper", não serão analisados. De (5),

$$\Delta n_1 = - (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} T_1 \quad (6)$$

$$\Delta n_2 = (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} T_2$$

De (6) e (2)

$$\Delta V = \beta \sigma_{12} I_{12} (a_2 T_2 - a_1 T_1) (n_2 - n_1) \quad (7)$$

Sendo 1 o estado de mais baixa energia, $n_1 > n_2$ e $a_2 > a_1$, tiramos as seguintes conclusões:

1.1- ΔV é negativo, isto é, a impedância diminui, a não ser que $a_1 T_1 > a_2 T_2$. Ou seja, quando $T_1 > a_2 T_2 / a_1$, isto é, se o nível inferior for metaestável. Há, então, um sinal optogalvânico positivo;

1.2- o perfil de ΔV é o mesmo de I_{12} ;

1.3- a amplitude do sinal optogalvânico, ΔV , é proporcional à diferença de populações dos níveis, $n_2 - n_1$, e ao produto da secção de choque óptica com a intensidade de iluminação, $\sigma_{12} I_{12}$.

2- Lasers pulsados:

Como a duração do pulso do laser (da ordem de 10 ns) é, em geral, menor que a duração dos processos que ocorrem no plasma (da ordem de μs), podemos considerar a equação (5) durante o pulso e depois da iluminação ($t = 0$). Assim, durante o pulso

$$\frac{d(\Delta n_1)}{dt} = - \frac{d(\Delta n_2)}{dt} = (n_2 - n_1) \sigma_{12} I_{12} \quad (8)$$

e depois do pulso

$$\frac{d(\Delta n_1)}{dt} = -\frac{\Delta n_1}{T_1} \quad (9)$$

$$\frac{d(\Delta n_2)}{dt} = -\frac{\Delta n_2}{T_2}$$

Integrando (8) durante a duração do pulso, temos, em $t=0$:

$$\Delta n_1 = -\Delta n_2 = Q(n_2 - n_1) \quad (10)$$

onde

$$Q = \sigma_{12} \int_{\text{pulso}} I_{12}(t) dt \quad (11)$$

De (10) e (2), com $n_1 > n_2$ e $a_2 > a_1$

$$\Delta V = \beta Q(n_1 - n_2)(a_1 e^{-t/T_1} - a_2 e^{-t/T_2}) \quad (12)$$

Podemos, então, chegar às seguintes conclusões:

2.1- $\Delta V(t=0) < 0$ e o sinal optogalvânico é sempre inicialmente negativo.

2.2- Se $T_1 \cong T_2$, o sinal decai exponencialmente em um tempo característico do plasma.

2.3- Para estados metaestáveis, $T_1 > T_2$, o sinal corta o eixo dos x em um tempo t_0 , dado por $a_2 e^{-t_0/T_2} = a_1 e^{-t_0/T_1}$, e depois decai exponencialmente, com a constante de tempo T_1 .

2.4- Tanto em 2.2 como em 2.3, o comportamento temporal do sinal optogalvânico pode ser deduzido de ΔV . O fator $\beta Q(n_1 - n_2)$ é sempre positivo e não afeta o perfil de ΔV . O comportamento temporal de ΔV é dado pela forma de

$$a_1 e^{-t/\tau_1} - a_2 e^{-t/\tau_2}$$

Esta função foi calculada e desenhada na figura 8, para $a_2 = 1.5 a_1$ e $\tau_1 = 3 \tau_2$. Este sinal calculado é comparado com as medidas feitas com lâmpadas de catodo oco de neônio ou argônio, ambos os tipos com catodo de urânio. Elas foram bombeadas por um laser de corante bombeado por um laser de nitrogênio. Os sinais foram medidos em um osciloscópio, para diversos valores de pressão e corrente.

Medidas para a transição não- metaestável de $\lambda = 588,86$ nm do argônio está na figura 9. Na figura 10 temos a transição metaestável de 588,19 nm do neônio e na figura 11 o sinal optogalvânico do urânio em 591,54 nm, com o argônio como "buffer".

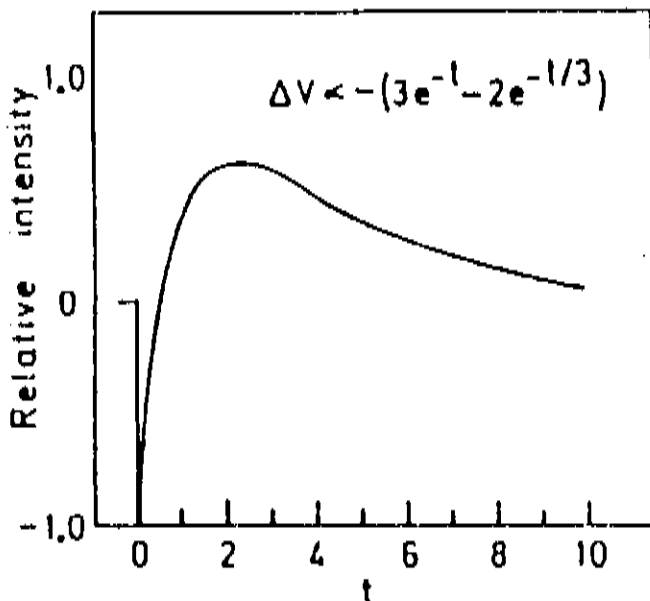
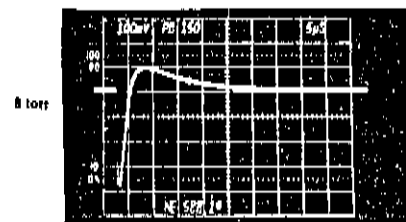
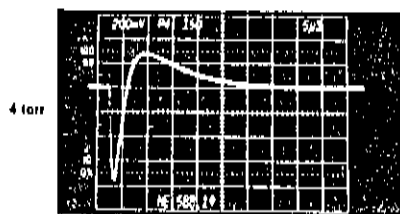
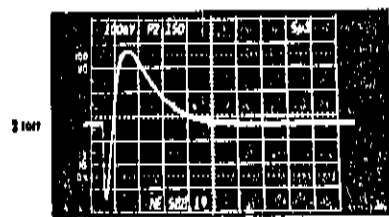
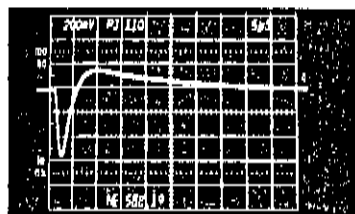


Figura 8: Forma calculada de um sinal optogalvânico com $a_2 = 1.5a_1$, $\tau_1 = 3 \tau_2$.

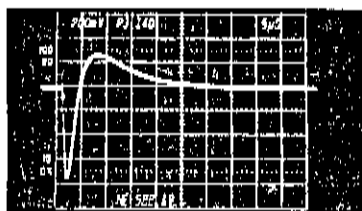


$I = 50 \text{ mA}$

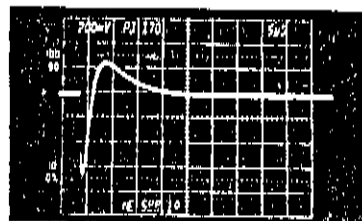
Figura 9: Sinal optogalvânico do neônio na transição de 588,19 nm, originando do estado metaestável de 16,62 eV para diferentes pressões.



10 mA



40 mA



70 mA

Figura 10: sinal optogalvânico da mesma transição acima, para diferentes correntes.

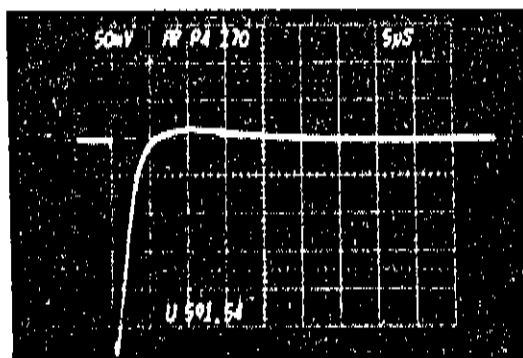


Figura 11: sinal optogalvânico do urânio no comprimento de onda de 591,54 nm, usando o argônio como "buffer".

CAPITULO II

DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES

A- Introdução:

Neste capítulo, descrevo inicialmente a curva de funcionamento de uma descarga elétrica em uma lâmpada de eletrodos planos. Em seguida, estudo as condições de estabilidade e funcionamento de uma descarga elétrica em um gás. Em uma outra secção, mostro a anatomia de uma descarga luminosa, com os principais processos que ocorrem em cada região da descarga. Depois, abordo o efeito do catodo oco e os processos de emissão de elétrons e átomos ("sputtering") por sólidos.

B- Curva de funcionamento de uma descarga:

Na sua forma mais simples, uma descarga luminosa é estabelecida ao se passar corrente através de um gás entre dois eletrodos, que podem estar ou não dentro de uma superfície isolante. Um esquema de um circuito simples para se conseguir uma descarga luminosa é mostrada na figura 12 [43].

O tipo de descarga que resulta depois da ruptura do gás depende das características do gás (diagrama de níveis, pressão, temperatura), da geometria da lâmpada, do tipo de voltagem

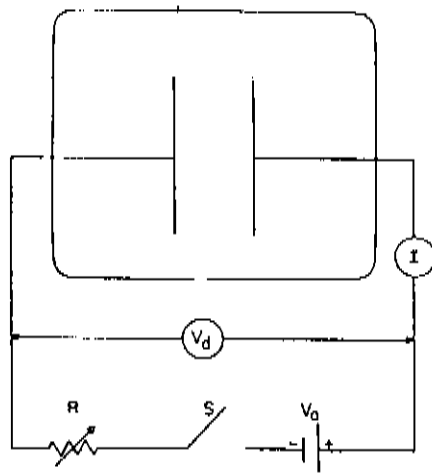


Figura 12: circuito usado para se estabelecer uma descarga luminosa

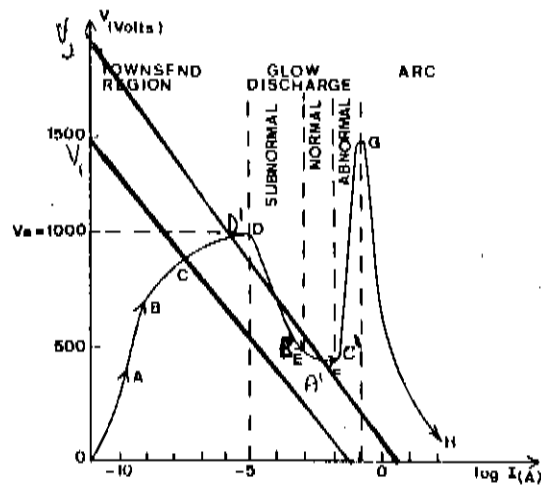


Figura 13: curva característica $V \times I$ de uma descarga usando eletrodos planos.

aplicada e das constantes do circuito externo. O regime contínuo é determinado pela corrente constante I e pela queda de potencial constante V_d mantidos entre os eletrodos. Estes dois valores dão um ponto de trabalho na característica estática corrente-voltagem da descarga elétrica, como está mostrado na figura 13. Na verdade, o regime contínuo traduz o equilíbrio dinâmico da descarga elétrica no plasma e da voltagem constante aplicada, e pode ser determinado diminuindo a resistência de R_1 para R_2 , para uma voltagem aplicada constante, ou aumentando a tensão de V_1 para V_2 , com uma resistência constante [44].

A primeira parte da curva OD traduz o regime onde a condução é controlada pelo mecanismo primário de criação espontânea de pares elétron-íon no plasma. A ionização é conseguida pela ação coletiva do campo elétrico, raios cósmicos e outros processos de ionização. Há um fluxo de cargas: elétrons para o anodo, íons para o catodo. À medida que a tensão aplicada é aumentada (ou a resistência diminuída), a energia cinética das partículas carregadas aumenta. Na região AB, todas as partículas carregadas são coletadas pelos eletrodos, o que caracteriza o regime de saturação. Em B, a energia cinética dos elétrons é suficiente para ionizar por impacto as partículas neutras. Ao longo da curva C, emissão secundária de elétrons é produzida com a colisão de partículas carregadas nos eletrodos. A primeira característica da descarga, que vai até 10^{-6} A aproximadamente, do 0 até próximo ao ponto D, é chamada de descarga escura ou de Townsend. Esta descarga é tal que a corrente só pode ser aumentada por um acréscimo da voltagem da descarga.

À medida que a resistência é diminuída, ou a tensão aplicada aumentada, o ponto D é alcançado, com uma corrente da ordem de

10^{-5} A, no qual di/dV é bastante grande, e uma faísca resulta com uma voltagem de ruptura V_b . No regime de ruptura, o estado estacionário resulta da estabilização de diversos fenômenos acoplados, principalmente processos radiativos e de impacto eletrônico, envolvendo átomos e moléculas presentes na descarga. Então, o plasma é composto por elétrons livres e elementos neutros e ionizados com energias distribuídas entre todos os estados excitados possíveis. Quando o regime de estado estacionário é obtido, a densidade de população é estática em toda a extensão da descarga.

A região entre E e F é denominada "normal" e é caracterizada por uma diferença de potencial que é aproximadamente independente da corrente da descarga, e normalmente pode chegar até 10^{-3} A, mas pode atingir vários ampères. A transição da descarga de Townsend para a descarga luminosa é geralmente acompanhada por uma queda de tensão, como mostrado na figura 13.

Quando a corrente é aumentada acima de um valor crítico, a voltagem da descarga aumenta com um aumento da corrente, ao longo da característica FG. Esta descarga é chamada anormal. A emissão secundária é mais importante no começo do processo disruptivo do que na descarga anormal, onde as colisões ionizantes são responsáveis pelo grande aumento de cargas.

Um maior aumento da corrente resulta em uma transição repentina para uma descarga de baixa tensão, chamada arco. O ponto em que esta transição ocorre, em torno de 10^{-1} A, é bastante incerta e é indicada pela curva pontilhada. É importante lembrar que as características mostradas na figura 13 são idealizadas e podem diferir conforme a descarga, especialmente com relação às tensões e correntes iniciais, devido às mudanças na pressão do

gás, ao gás, aos eletrodos e à forma da lâmpada [2,43,44].

C- Condições para existência e estabilidade da descarga:

O tipo de descarga a se esperar, com uma tensão aplicada pela fonte V , e uma resistência pura R , em série com a lâmpada e a fonte, é determinado das características das figuras 13 e 14. No ponto A' da figura 14, onde a linha de resistência da voltagem aplicada V corta a característica, temos

$$V_d = V - iR \quad (1)$$

onde V_d é a voltagem da descarga.

Vamos provar que A' é um ponto de estabilidade. Suponhamos que por alguma condição transiente a corrente é reduzida, operando em B' , como na figura 14. Em B' ,

$$V - iR - V_d = \Delta V \quad (2)$$

onde ΔV é a diferença de tensão entre a linha de resistência e a característica da descarga. Isto implica em uma tensão aplicada maior que a soma da voltagem da descarga e da linha de resistência por uma quantidade ΔV . Então, ΔV provocará um aumento na corrente até que (1) seja satisfeita.

Se, por outro lado, a corrente é aumentada para o ponto C' , ΔV será negativa, e a soma de V_d e iR maior que V . A corrente decrescerá até chegar ao ponto A' . Logo, A' é um ponto de estabilidade.

Raciocinando de maneira análoga, provamos que o ponto D' não

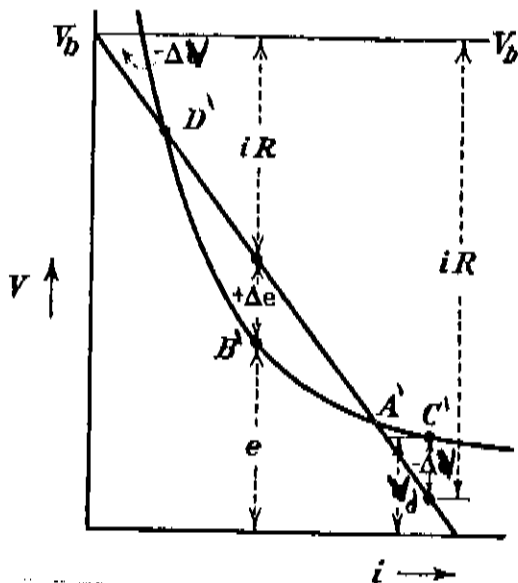


Figura 14: detalhe da curva característica da descarga, com pontos de estabilidade e instabilidade de funcionamento.

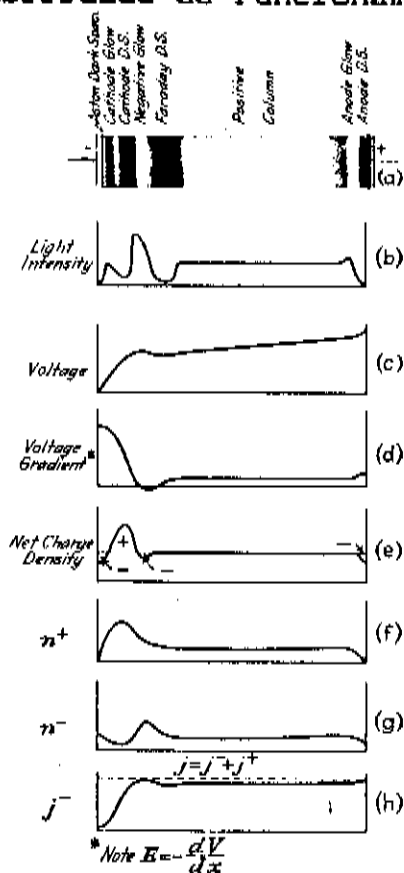


Figura 15: regiões da descarga luminosa, com suas características aproximadas.

é um ponto de operação estável. O critério para estabilidade pode ser escrito na forma

$$dV_d / di + R > 0 \quad (3)$$

onde dV_d/di é a inclinação da característica da descarga no ponto de intersecção com a linha da resistência. Ou seja, considerando a impedância R_L da descarga, dV_d/di , a resistência líquida do circuito deve ser positiva. A equação (3) é conhecida como critério de Kaufmann para a estabilidade de uma descarga.

Voltando à figura 13, é claro que para uma resistência R_1 e uma voltagem aplicada V_1 , o ponto A' é estável. Para R_2 e V_1 , as características são cortadas em B', C' e D'. De (3), B' e D' são pontos de estabilidade. Dependendo das condições em que é iniciada a descarga, ela operará em B' ou D' [44].

D- Regiões da descarga luminosa:

A descarga luminosa convencional é caracterizada pela existência de pelo menos oito regiões entre os dois eletrodos planos, como na figura 15. Quando a pressão de um tubo de descarga é reduzida para alguns milímetros de mercúrio, uma voltagem aplicada produz uma luminosidade uniforme através do tubo. A uma pressão de 1 mm de Hg aproximadamente, dependendo do gás, a descarga consiste de regiões claras e escuras [44]. Imediatamente em frente ao catodo, há um espaço escuro, o espaço escuro de Aston. Logo após, há a luminosidade do catodo, cujo comprimento depende do gás e da pressão do gás. Muitas vezes, ela encobre completamente o espaço escuro de Aston. Depois há o espaço

escuro do catodo, também conhecido como espaço escuro de Crookes ou de Hittorf. Ele é seguido pela região mais brilhante de todas, a luminosidade negativa, que é mais longa que a luminosidade do catodo e mais brilhante do lado do catodo. Depois, existe o espaço escuro de Faraday e em seguida a coluna positiva, que é clara e ocupa quase toda a extensão do tubo.

No anodo, pode haver ou não uma região brilhante, a luminosidade do anodo, e uma região escura, o espaço escuro do anodo, dependendo do gás e do valor da corrente da descarga. As intensidades relativas estão mostradas na figura 15.b. As regiões escuras não são totalmente desprovidas de luz, mas são escuras relativamente às regiões luminosas, onde os processos de ionização e excitação são muito mais ativos. À medida que a pressão é diminuída, a luminosidade negativa e o espaço escuro de Faraday expandem-se às expensas da coluna positiva, que desaparece completamente para pressões suficientemente baixas. De maneira semelhante, quando os eletrodos são aproximados, à pressão e corrente constantes, a região do catodo move-se como um todo, enquanto a coluna positiva diminui em comprimento até finalmente desaparecer. Isto indica que os fenômenos que ocorrem próximo ao catodo são essenciais para a descarga e que a coluna positiva serve meramente como um caminho condutor de corrente.

Em uma descarga luminosa o catodo emite elétrons sob o choque de partículas e fótons, e pelo efeito termoiônico. Considerando um elétron emitido pelo catodo plano, ele é essencialmente acelerado pelo forte campo elétrico, mas faz poucas colisões ionizantes, devido à pouca aceleração conseguida. Mais longe do catodo, ainda que o campo seja menos intenso, o elétron adquiriu energia suficiente e ocorre um maior número de colisões

ionizantes, com multiplicação eletrônica. Estes dois efeitos ocorrem na região de Aston e na luminosidade do catodo. No espaço escuro do catodo, o campo se torna mais fraco ainda, e somente os elétrons que não perdem energia em colisões inelásticas são capazes de ionizar os átomos nesta região. Um grande número de elétrons é capaz de atravessar para a luminosidade negativa, onde o número de elétrons capazes de ionizar os átomos aumenta devido à multiplicação eletrônica e, simultaneamente, um grande número de íons é criado. A grande mobilidade dos elétrons faz com que a carga espacial líquida seja positiva nesta região. Sob condições estacionárias (isto é, numa descarga auto-sustentável), cada elétron emitido pelo catodo precisa produzir um número de ionizações e excitações suficientes para tornar possível a emissão de mais elétrons pelo catodo.

Dois grupos principais de elétrons entram na luminosidade negativa: (1) aqueles produzidos no/ou próximo ao catodo, que são velozes e não perderam muita energia em colisões; (2) aqueles criados no espaço de Crookes, que são lentos devido às muitas colisões inelásticas. Apesar de possuir energia menor que o potencial de ionização do gás, os elétrons lentos excitam muitas partículas por colisão, produzindo a luminosidade negativa. Os elétrons rápidos penetram mais profundamente e perdem energia em diversas colisões inelásticas, causando ionização e excitação. O movimento dos elétrons até a luminosidade negativa tem a natureza de feixe, mas se perde esta característica nela, onde eles adquirem uma velocidade aleatória. A energia dos elétrons diminui à medida que se penetra na luminosidade negativa e pode ocorrer recombinação com os íons positivos. Logo após, o campo cresce levemente e a probabilidade de recombinação decresce, surgindo o

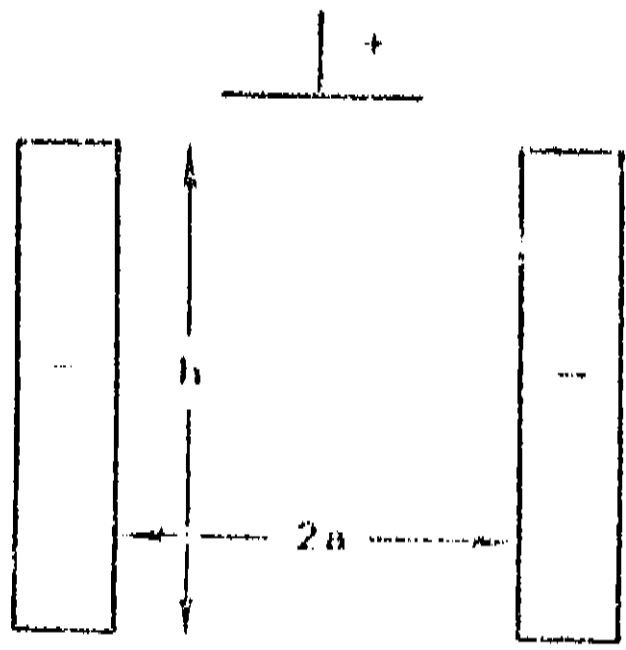
espaço escuro de Faraday. Os elétrons são varridos por esse campo fraco e podem ganhar energia aleatória suficiente para excitar e ionizar átomos. Neste ponto surge a coluna positiva.

No lado do anodo da coluna positiva, os elétrons são atraídos pelo anodo carregado positivamente, os íons positivos são repelidos e uma carga espacial líquida negativa aparece, o que dá lugar à queda de potencial do anodo. Quase toda a corrente é devida aos elétrons no anodo. O espaço escuro do anodo é da ordem do caminho livre médio dos elétrons e a queda de potencial, quando presente, é da ordem do último potencial de ionização do gás [44,45].

E- Descarga de catodo oco (DCO):

Devido ao feixe de elétrons que emerge do espaço escuro do catodo, a posição da luminosidade negativa é determinada pela orientação espacial do catodo. O efeito do catodo oco é melhor entendido considerando-se dois catodos planos paralelos tendo um anodo comum perpendicular aos seus eixos. A figura 16a mostra o corte de uma lâmpada para a geometria de dois catodos planos e paralelos, de tal modo que a altura h seja suficientemente grande para não introduzir efeitos de borda na maior parte do plasma [46]. Os feixes de elétrons dos dois catodos estão em direções opostas. Para distâncias catodo-catodo grandes, eles se comportam essencialmente independentes um do outro, e as luminosidades negativas são separadas e bem caracterizadas. Para um potencial fixo, à medida que a distância é reduzida, elas começam a se fundir e, finalmente, coalescem. Assim, a densidade de corrente aumenta atingindo valores 10^2 a 10^9 vezes maior que uma

(a)



(b)

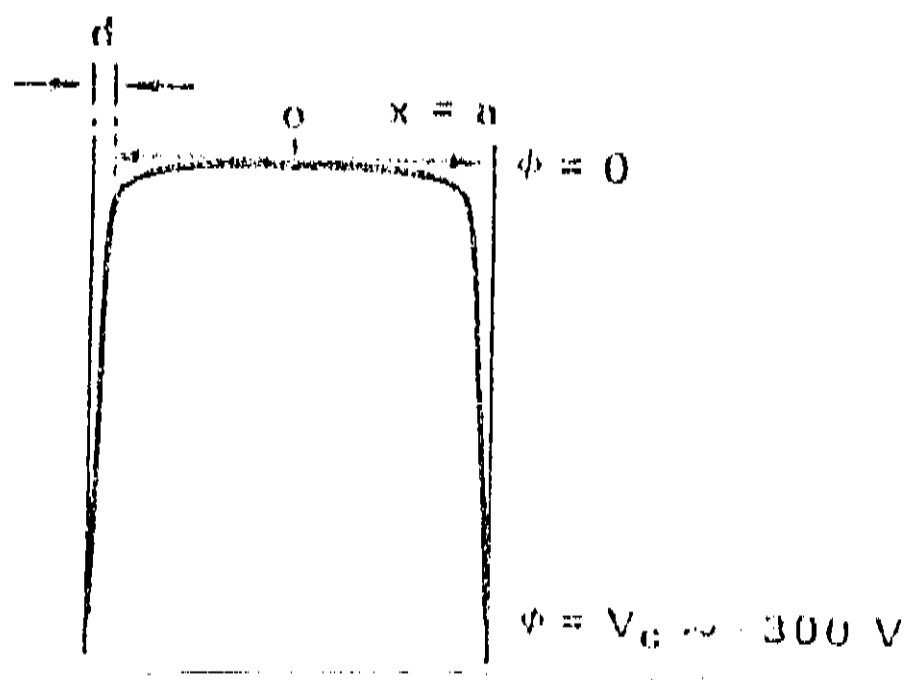


Figura 16: corte de uma descarga de catodo oco, com catodos planos: (a) arranjo catodo-anodo; (b) distribuição espacial do potencial.

luminosidade negativa para a mesma queda de potencial do catodo. O resultado líquido da coalescência das luminosidades negativas é conhecido como efeito do catodo oco. A descarga consiste então de um espaço escuro próximo às paredes dos catodos e da luminosidade negativa muito brilhante que preenche o espaço restante entre os catodos. Se a distância catodo-anodo é suficientemente reduzida tal que a corrente do anodo é suprida por difusão eletrônica pela luminosidade negativa, a coluna positiva e a luminosidade do anodo desaparecem [45].

A razão pela qual a descarga ocorre principalmente entre os catodos e não em suas superfícies externas é explicada a seguir. Nas pressões usualmente usadas (< 10 Torr), o caminho livre médio dos elétrons que deixam a parede interna do catodo é suficientemente grande para os elétrons penetrarem na região de carga espacial do catodo oposto. A consequente redução desta carga causa um aumento da corrente e uma queda de potencial do catodo menor. Esta condição permite uma densidade de corrente maior entre as paredes do catodo do que na parte exterior e a descarga ocorre, principalmente, entre os catodos planos. Para uma dada queda de potencial do catodo, os elétrons que entram na luminosidade negativa devem deixar sua energia lá por colisões de excitação e ionização, pois eles não podem avançar no potencial desacelerante do catodo oposto. Os elétrons que deixam o catodo são acelerados pelo forte campo lá existente, entrando na luminosidade negativa com energias correspondentes à queda do catodo. A lâmpada de catodo oco tem uma espessura do espaço escuro muito menor que na descarga luminosa convencional e a luminosidade negativa está praticamente livre de corrente [47]. No caso de catodo cilíndrico, o efeito líquido é similar, mas deve-se fazer considerações geométricas

com relação à excitação, ionização e fenômeno de "sputtering". Uma representação esquemática da distribuição de potencial é mostrada na figura 16b. A queda de potencial na região do catodo praticamente iguala toda a queda de voltagem catodo-anodo [46].

A DCO pode ser classificada como normal e anormal, dependendo da densidade de corrente. A eficiência da DCO normal não é significativamente maior que na descarga convencional, mas na anormal o efeito é mais pronunciado [45].

F- Emissão de elétrons por sólidos:

Um fenômeno associado com várias descargas gasosas é a emissão de elétrons por sólidos, tais como paredes isolantes e eletrodos de metal. Os elétrons podem ser emitidos por processos termoiônicos, por bombardeamento de elétrons, ions positivos e átomos metaestáveis, por fotoemissão e por efeito do campo elétrico. A seguir, passamos a descrever as principais características de cada processo de emissão.

1- Emissão termoiônica:

Elétrons podem ser emitidos por superfícies em alta temperatura. Pode-se deduzir uma equação para a emissão termoiônica de elétrons como função da temperatura do emissor, onde se assume que os elétrons no metal obedecem às leis de um gás perfeito, com uma distribuição maxwelliana de velocidades. Nesta dedução, assume-se que os elétrons tendo velocidade acima de um valor crítico e no sentido da normal à superfície serão emitidos. A equação, conhecida como equação de Dushman, é dada na forma [44]

$$j = AT^2 \exp(-b_0/T) \quad (1)$$

sendo j a densidade da corrente de saturação (assume-se que todos os elétrons emitidos são coletados pelo anodo), T a temperatura absoluta do emissor, b_0 uma constante da superfície emissora e A uma constante universal cujo valor é $2\pi m k^2 / h^3$, onde m e e são a massa e carga do elétron, k a constante de Boltzmann e h a de Planck. A constante b_0 é tal que $b_0 k = \phi . e$, sendo ϕ a função trabalho termoiônica. A constante ϕ é o trabalho em volts para remover uma única carga da superfície.

Os gases afetam a emissão termoiônica formando filmes adsorvidos que reduzem a emissão e gerando ions positivos que se chocam contra a superfície ejetando átomos ("sputtering").

2- Emissão por bombardeamento de elétrons:

A colisão de elétrons em uma superfície provoca a emissão de elétrons secundários. Os elétrons secundários são emitidos em direção aleatória e com velocidade correspondente a poucos eV, mesmo que os elétrons que se chocam (primários) tenham milhares de eV. Os elétrons primários são refletidos, contribuindo com a corrente total. A emissão aumenta com o aumento da energia dos elétrons primários, até se chegar a um máximo, da ordem de centenas de eV, e depois diminui. O número máximo de elétrons secundários emitidos por elétron primário, δ , geralmente está entre 1 e 1.5.

3- Emissão por bombardeamento de ions positivos:

Ions positivos colidindo em uma superfície provoca emissão de elétrons pela mesma. Para ions com velocidade de incidência nula, as energias potenciais devem ser pelo menos duas vezes maiores que a função trabalho da superfície, pois para causar emissão secundária, o ion deve extrair dois elétrons, um dos quais é para neutralizá-lo. A emissão secundária por bombardeamento de ions é aproximadamente proporcional à energia dos ions. Extrapolação de curvas experimentais da probabilidade de ions produzirem elétrons versus a velocidade do ion, mostram que para velocidade nula esta probabilidade está entre 2% e 5% [44].

4- Emissão por átomos metaestáveis:

Tendo os átomos energia suficiente, pode ocorrer emissão secundária de elétrons da superfície do sólido. A energia dos elétrons emitidos em uma superfície metálica varia de 2 eV a um valor máximo igual à diferença entre a energia potencial do átomo metaestável e a função trabalho da superfície.

5- Emissão por campo:

Os elétrons podem ser tirados uma superfície metálica pela ação de um campo elétrico intenso. Para escapar da influência de um metal, na ausência de campo externo, o elétron deve ter energia suficiente para superar a força de atração de sua imagem. O trabalho que se faz contra essa força é

$$e\phi = \int_0^{\infty} eE_1(x) dx \quad (1)$$

onde $E_1(x)$ é o campo elétrico da imagem para um elétron a distância x do metal. Supondo que

$$eE_1(x) = \frac{e^2}{4x^2} \quad (2)$$

se for aplicado um campo elétrico externo E contrário a $E_1(x)$, haverá um ponto x_0 no qual a soma da força dos dois campos será nula, ou seja

$$eE_1(x) = \frac{e^2}{4x^2} = eE \rightarrow x_0 = \frac{(e/E)^{1/2}}{2} \quad (3)$$

O campo externo altera a função trabalho da superfície do metal para um valor ϕ' . Da equação

$$\phi' = \int_0^{\infty} E_1(x) dx - \int_{x_0}^{\infty} E_1(x) dx - \int_0^{x_0} E dx \quad (4)$$

e de (3) temos

$$\phi' = \phi - (eE)^{1/2} \quad (5)$$

Substituindo (5) na equação de densidade da corrente de saturação para a emissão termoiônica, temos a equação de Schottky,

$$j = AT^2 \exp(-e\phi/kT) \exp(e\sqrt{eE}/kT) = j_0 \exp(e\sqrt{eE}/kT) \quad (6)$$

onde j_0 é a densidade da corrente de saturação para a emissão termiônica com campo externo nulo [44].

Pode haver emissão de elétrons apenas pela ação do campo, no caso de uma superfície fria, conhecida como emissão fria ou autoeletrônica. A corrente devido à emissão fria se torna mensurável para campos da ordem de 10^6 V/cm para superfícies puras.

6- Emissão fotoelétrica:

Para uma frequência de corte ν_0 , a função trabalho para a emissão fotoelétrica é dada por

$$\phi = h\nu_0/e \quad (7)$$

Os elétrons são emitidos pela superfície com velocidade variando entre zero e um máximo dado por

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - e\phi \quad (8)$$

com a frequência de radiação $\nu > \nu_0$.

Com exceção dos metais alcalinos, a grande maioria dos materiais respondem apenas a radiação ultravioleta. A profundidade máxima para haver emissão fotoelétrica em um metal é da ordem de 10^{-7} cm e a probabilidade de escapar decresce exponencialmente com a profundidade. Devido a colisões que ocorrem com os átomos do

metal, a velocidade máxima de escape não corresponde a (8). Para luz visível e ultravioleta, a velocidade máxima é a metade de (8) e para raio x se aproxima bem da velocidade da equação [44].

G- "Sputtering" no catodo:

Os ions positivos criados na descarga são acelerados pelo campo elétrico intenso da queda do catodo e chocam-se contra a sua superfície, ejetando partículas que são em grande parte átomos no estado fundamental. Estes átomos ejetados difundem para fora das paredes do catodo, entrando na região de luminosidade negativa onde podem se tornar ionizados ou excitados por impactos com os elétrons ou/e por colisões com átomos excitados, principalmente metaestáveis. Como não lidamos com sputtering neste trabalho, indicamos as referências [45,46,47,48].

LASERS DE CORANTE SINTONIZÁVEIS

A- Introdução:

Neste capítulo dedicado aos lasers de corante, com uma ênfase especial aos de onda contínua, começo tratando do meio ativo para depois abordar as cavidades com compensação astigmática, onde desenvolvo com alguns detalhes os cálculos. Em seguida, dou exemplos dos vários tipos de lasers sintonizáveis, terminando por descrever o laser CR-490, com o qual trabalhamos, e o funcionamento do filtro birrefringente, que é seu elemento de sintonia.

B- Mecanismo para produção de emissão estimulada:

Uma representação esquemática de uma molécula de corante orgânico, como a Rodamina 6G, é mostrada na figura 17 [49]. Nela, o estado S_0 é o fundamental e os estados S_1 , S_2 , T_1 e T_2 são os estados eletronicamente excitados. Em um estado singlete S, o spin magnético do elétron excitado é antiparalelo ao restante da molécula, enquanto no estado tripleto T os spins são paralelos. Assim, as transições singlete-triplete e tripleto-singlete envolvem um inversão de spin. As transições entre estados singletos ou entre estados tripletos, que são permitidas por spin,

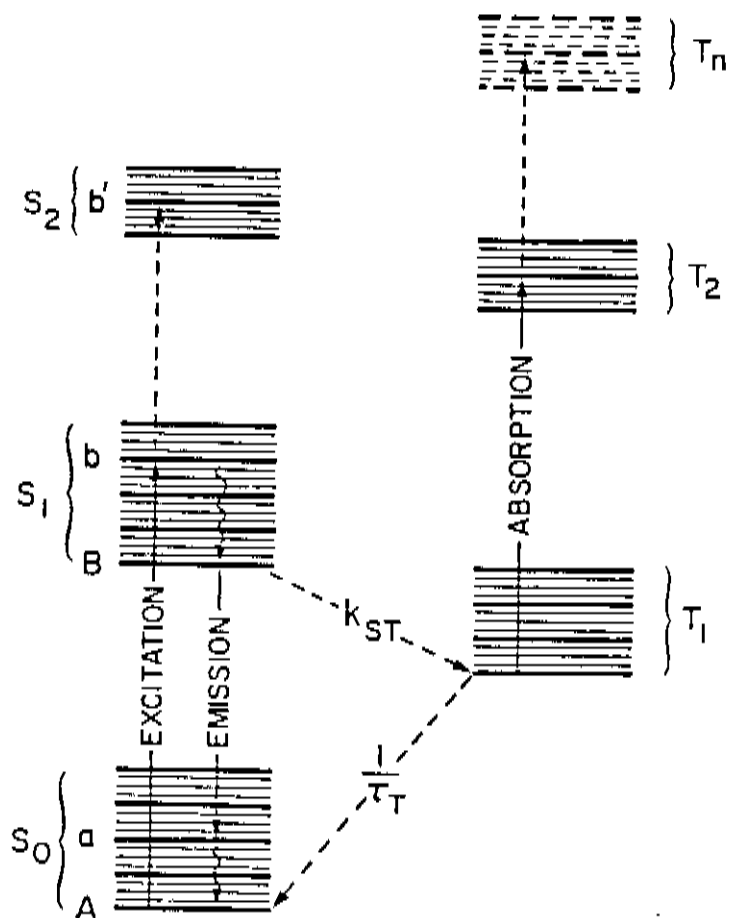


Figura 17: diagrama de níveis de energia esquemático para a rodamina 6G. Os processos importantes para a operação do laser contínuo estão indicados por setas. As linhas horizontais grossas representam os subníveis vibracionais e as finas os rotacionais.

levam a uma absorção e fluorescência intensas. A característica dos corantes orgânicos é devido à absorção $S_0 \rightarrow S_1$.

O ganho óptico é associado com transições estimuladas $A \rightarrow B$ dos estados S_0 e S_1 , como na figura 17. O estado S_1 é populado por excitação óptica com comprimento de onda correspondente à transição $A \rightarrow b$. Pode ocorrer o processo de excitação $A \rightarrow b'$, o que não é favorável devido à grande quantidade de energia dissipada no processo de relaxação para o nível inferior do laser.

As moléculas no nível superior do laser, B, podem decair pelos processos competitivos $S_0 + S_1$ ou $T_1 + S_1$. T_1 é o nível inferior de um conjunto de estados tripletos. A transição $S_0 \rightarrow S_1$ pode ocorrer por emissão espontânea, estimulada ou por processos não-radiativos. Estes últimos são chamados de conversão interna e são negligenciáveis para corantes capazes de funcionar como lasers contínuos. As taxas relativas de emissão espontânea e estimulada é um fator determinante para a eficiência do laser.

Os estados singletos e tripletos são subdivididos em níveis vibracionais e rotacionais, mostrados na figura 17 por linhas grossas e finas, respectivamente. As diferenças de energia entre os estados $S_0 - S_1$ está em torno de 50 nm, enquanto entre os níveis vibracionais e rotacionais é de 650 nm e 0,65 nm, respectivamente.

No processo de bombeamento do laser, a molécula é primeiramente excitada para um estado roto-vibracional b em S_1 . Isto é seguido por um decaimento rápido para a parte inferior de S_1 , com a energia excedente sendo transferida para a energia vibracional e rotacional das moléculas.

Há uma pequena probabilidade de que uma molécula excitada decaia para o estado tripleto T_1 de aproximadamente $\omega_{st} \tau_a$, onde ω_{st} é a taxa para a transição $S_1 \rightarrow T_1$ ocorrer por molécula e τ_a é

o tempo de vida para emissão espontânea do processo $S_0 \rightarrow S_1$. Como a transição $S_1 \rightarrow T_1$ é proibida por spin, sua taxa é muito menor do que a taxa de decaimento espontâneo τ_s^{-1} , de tal maneira que $\omega_{st} \tau_s \ll 1$. A transição $S_0 \rightarrow T_1$ possui uma taxa entre 10^9 e 10^7 s⁻¹ e o decaimento espontâneo está em torno de 2×10^8 s⁻¹. Vale lembrar que esta transição é proibida também.

Uma diferença essencial entre a operação do laser contínuo e do laser pulsado é a importância do processo $T_1 \leftarrow S_1$. Devido ao tempo de vida relativamente longo, o estado T_1 age como uma armadilha para moléculas excitadas. Evidentemente, se N_T , a população de T_1 , aproxima-se de N , a concentração total de corante, a operação do laser não é possível por não existirem moléculas para o caminho $S_0 \rightarrow S_1$.

Pode haver extinção da oscilação do laser quando $N_T \ll N$. As moléculas T_1 possuem uma secção de choque por absorção grande para as transições $T_1 \rightarrow T_2$ e $T_1 \rightarrow T_n$, que são permitidas por spin. Como o espectro de absorção de T_1 geralmente coincide com a fluorescência $S_0 \rightarrow S_1$, há perdas ópticas para comprimentos de onda onde o ganho óptico é produzido. Então, pelo menos a eficiência do laser é diminuída. Estas são razões pelas quais muitos lasers de corante orgânico só trabalham no regime pulsado.

Uma propriedade básica das moléculas é que o pico de absorção ocorre, geralmente, em comprimentos de onda mais curtos do que o pico do espectro de emissão correspondente. A intensidade do processo de absorção pode ser expresso em termos da secção de choque para absorção molecular $\sigma(\lambda)$

$$I(\lambda, d) = I(\lambda, 0) \exp[-N\sigma(\lambda)d] \quad (1)$$

onde $I(\lambda, 0)$ é a intensidade do feixe de luz incidente sobre uma amostra de espessura d , com uma concentração de N moléculas absorventes por cm^3 . $I(\lambda, d)$ é a intensidade do feixe transmitido. A secção de choque por absorção tem as dimensões de cm^2 e é efetivamente a área de uma molécula que absorve no comprimento de onda λ .

Secções de choque para vários processos da Rodamina 6G são mostradas na figura 18 [49]. $\sigma_e(\lambda)$ é a secção de choque para $S_0 \rightarrow S_1$ para uma solução com água. O espectro de fluorescência $E(\lambda)$ para o processo espontâneo $S_0 \rightarrow S_1$ e a secção de choque para a emissão estimulada, $\sigma_{em}(\lambda)$, são mostradas para comparação para uma solução com água e 2% de Ammonix LO. $\sigma_T(\lambda)$, para as transições $T_1 \rightarrow T_n$, é mostrada para uma solução de etanol com Rodamina 6G.

A taxa na qual as moléculas entram no estado T_1 é $N_{ic} k_{ST}$, onde N_{ic} é a inversão crítica, isto é, a população de S_1 necessária para que o ganho do meio ativo balanceie as perdas intrínsecas.. A população de T_1 , N_T , terá, então, a seguinte equação de taxa:

$$\frac{dN_T}{dt} = N_{ic} k_{ST} - \frac{N_T}{\tau_T} \quad (2)$$

Supondo que a inversão crítica ocorra em $t = 0$ e que $\tau_T \rightarrow \infty$

$$N_T(t) = N_{ic} k_{ST} t \quad (3)$$

Para que o ganho intrínseco balanceie as perdas devidas ao estado T_1 ,

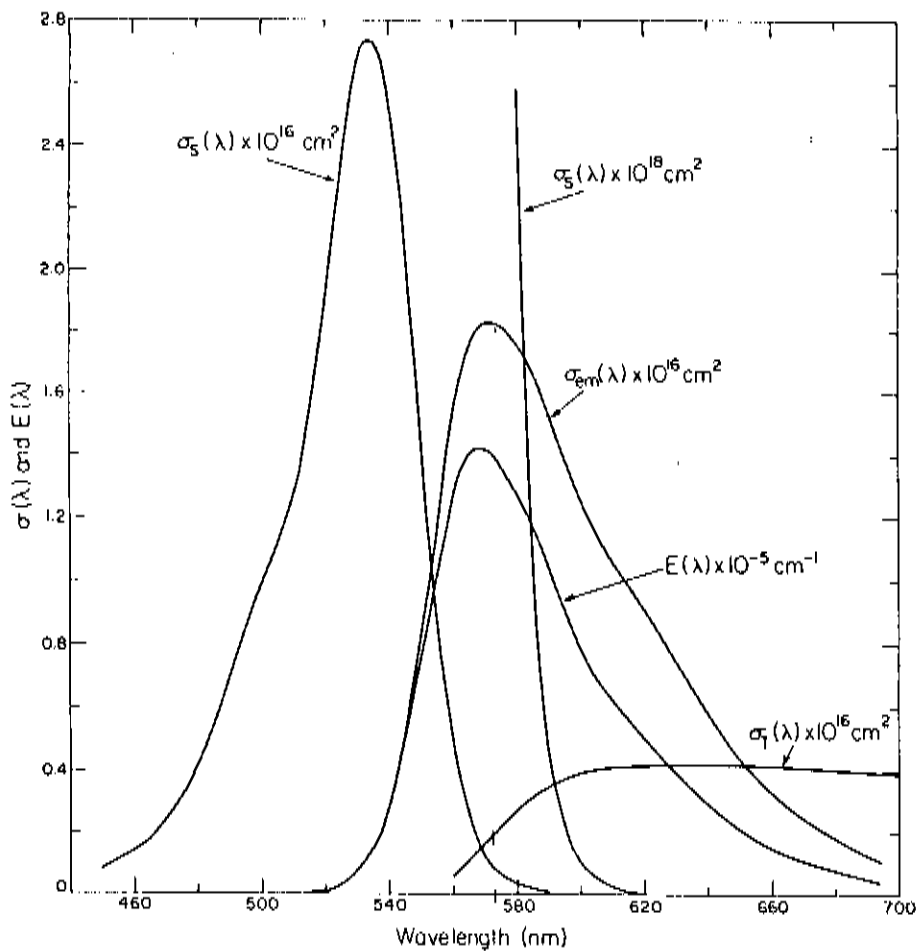


Figura 18: dados espectrofotogramétricos para a rodamina 6G.

$$N_{1c} \sigma_{em}(\lambda) = N_T \sigma_T(\lambda) \quad (4)$$

onde N_1 é a concentração de moléculas no estado S_1 . No pico de $\sigma_{em}(\lambda)$, $\sigma_T(\lambda) \approx \sigma_{em}(\lambda)/10$, como na figura 18. De (3) e (4),

$$t_{max} \approx \frac{10}{k_{ST}} \quad (5)$$

A quantidade k_{ST} pode ser estimada conhecendo-se ϕ , a eficiência quântica da fluorescência, e τ , através da relação

$$k_{ST} = \tau^{-1}(1-\phi) \quad (6)$$

Para a rodamina 6G, temos aproximadamente $\tau = 6 \times 10^{-9}$ s e $\phi = 0,92$, $k_{ST} = 1,6 \times 10^7$ s⁻¹, donde $t_{max} \approx 6 \times 10^{-7}$ s.

É evidente, então, que a população de T_1 deve ser limitada para se obter uma operação contínua do laser. Isto pode ser conseguido por um controle de k_{ST} ou τ_T . No estado estacionário, $dN_T/dt = 0$ e de (2),

$$N_T = N_{1c} k_{ST} \tau_T \quad (7)$$

que é a população de equilíbrio para T_1 . Para operar o laser continuamente, limita-se a concentração das moléculas no estado tripleto através de aditivos químicos ou por um fluxo rápido de corante através da região excitada [49,50].

C- Cavidades astigmaticamente compensadas:

1- Introdução:

Em aplicações de lasers de corante contínuos é desejável se obter um feixe altamente concentrado e ter-se uma cavidade com comprimento grande (da ordem de 1 metro) para se conseguir sintonização e mode-locking. Com ressonadores com lentes internas ou com um sistema equivalente de três espelhos, como na figura 19, obtemos estas duas situações [51]. A configuração de três espelhos, que é a mesma do laser de corante CR- 490 utilizado por nós neste trabalho, é mais adequada pois as perdas por reflexão do espelho central podem ser mantidas menores que as perdas de Fresnel e perdas devidas ao volume das lentes internas. Além disso, é necessário se colocar uma cela (ou um jato) de corante no foco no ângulo de Brewster para diminuir as perdas de Fresnel. Esta cela introduz distorção astigmática. Como o ângulo de incidência no espelho central é oblíquo, ocorre distorção astigmática nele também. É possível se compensar o astigmatismo introduzido por estes dois elementos, como veremos a seguir. Nesta secção, analisarei este tipo de cavidade, começando inicialmente por um sistema equivalente de dois espelhos com uma lente central, usando o método da imagem, em seguida descrevendo os elementos que introduzem astigmatismo e finalmente a obtenção de compensação e suas propriedades. A abordagem aqui adotada é a mesma da referência [51], porém com um maior detalhamento nas deduções das equações.

2- Cavidades ópticas com uma lente interna:

O ressonador com uma lente interna é mostrado na figura 20

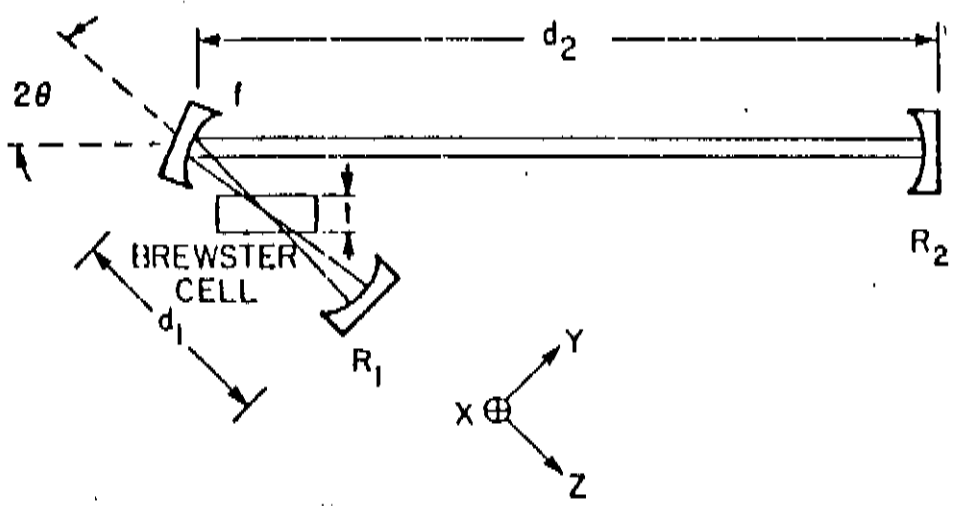


Figura 19: cavidade com três espelhos.

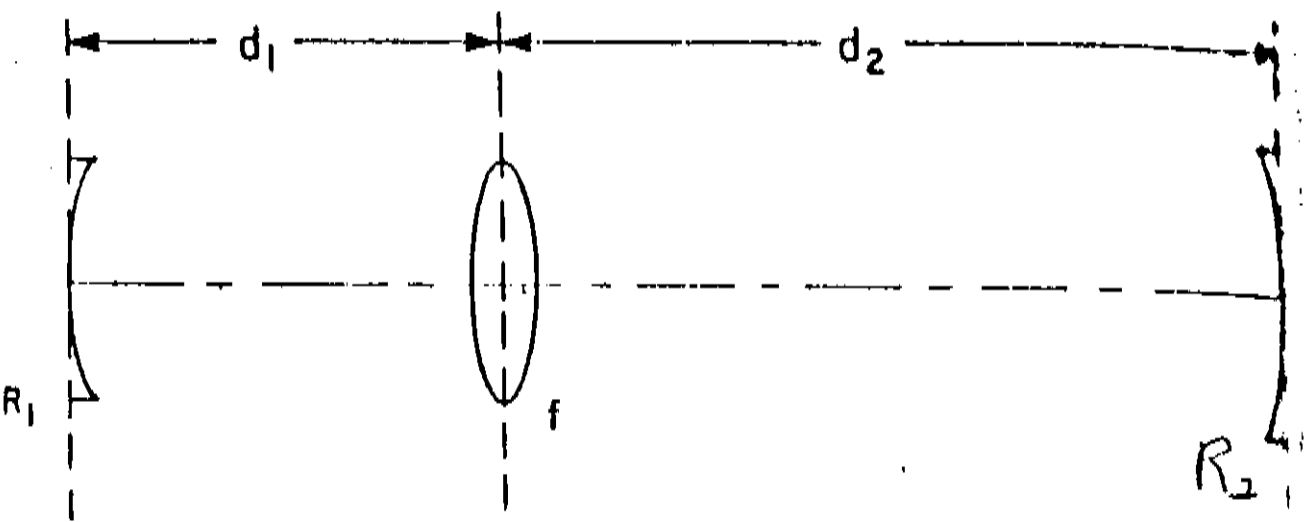


Figura 20: cavidade equivalente com uma lente interna.

O ressonador com uma lente interna é mostrado na figura 20 [52]. Uma lente com distância focal f está a uma distância d_1 do espelho da esquerda e d_2 do espelho da direita. Os raios de curvatura dos dois espelhos são R_1 e R_2 e seus diâmetros $2a_1$ e $2a_2$, respectivamente. A lente interna é larga o suficiente para não introduzir efeitos de difração por abertura.

Para analisar este sistema podemos usar as regras de imagem da referência [52]. Estas regras permitem substituir a combinação do espelho R_2 e da lente por um único espelho equivalente R'_2 , como na figura 21.

Para se conhecer a imagem, consideremos um objeto, isto é, o campo $E_1(x,y)$ em um plano objeto e sua imagem $E_2(x,y)$ no plano imagem correspondente, como na figura 22. As distâncias d_1 e d_2 entre a lente e os dois planos são relacionadas por

$$1/d_1 + 1/d_2 = 1/f \quad (8)$$

Assumindo que nenhum efeito de difração por abertura é introduzido pela lente fina, pode-se usar a fórmula da difração de Fresnel para relacionar E_1 e E_2 e chegar a

$$E_2(x_2, y_2) = -\frac{d_1}{d_2} E_1 \left(-\frac{d_1}{d_2} x_2, -\frac{d_1}{d_2} y_2 \right) \cdot \exp \left[-jk \left(d_1 + d_2 + \frac{r_2^2}{2f^2 d_1} \right) \right] \quad (9)$$

com $r_2^2 = x_2^2 + y_2^2$. Os primeiros dois termos na exponencial dizem respeito ao deslocamento de fase $k(d_1 + d_2)$ que a luz sofre ao se propagar do plano objeto ao plano imagem. O terceiro e o quarto termos descrevem um deslocamento de fase adicional proporcional a

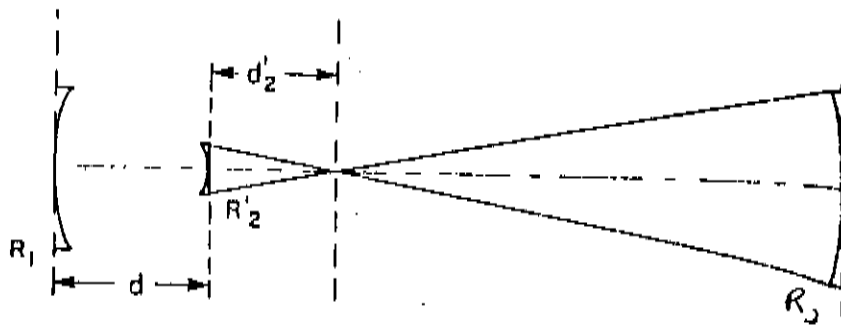


Figura 21: ressonador equivalente ao da fig. 20, usando as regras de imagem.

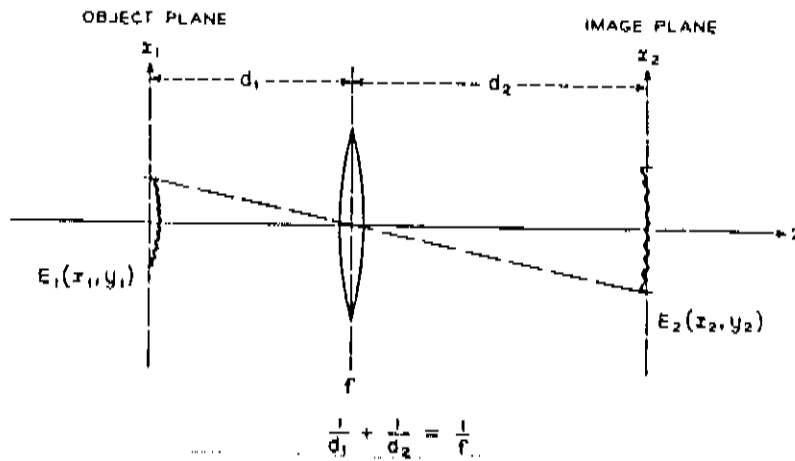


Figura 22: imagem de uma distribuição de campo por uma lente delgada

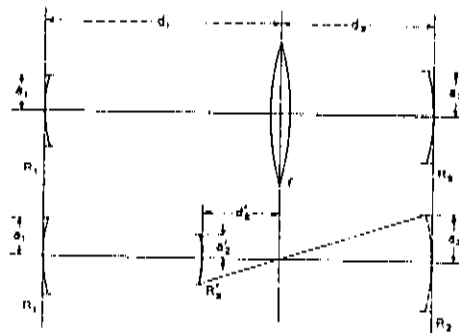


Figura 23: ressonador com lente interna com espelhos de abertura a_1 e a_2 e a ressonador equivalente com um espelho de abertura a'_2 .

r_2^2 que aparece na distribuição de campo da imagem. Fora esta diferença de fase adicional, as distribuições de amplitude e de fase da imagem e do objeto são escalares um do outro. Para a difração de Fresnel, a dependência em r^2 da diferença de fase adicional sugere que podemos usar superfícies de referência esféricas ao invés de planas, como na figura 22. Para uma escolha apropriada destas superfícies tangenciais aos planos objeto e imagem, podemos conseguir um campo da imagem que reproduz estritamente o objeto na outra superfície, em fase e amplitude. Para uma superfície de referência do objeto de raio R_1 e uma superfície de referência da imagem de raio R_2 , temos para os campos fatores de fase adicionais de $\exp(-jkr_1^2/2R_1)$ e $\exp(-jkr_2^2/2R_2)$, respectivamente. Estes fatores de fase cancelam o deslocamento de fase adicional se em (9)

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_1} \frac{d^2}{d_2^2} + \frac{1}{f} \frac{d}{d_2} \quad (10)$$

Depois de algumas manipulações envolvendo (8), esta relação pode ser reescrita como

$$\frac{1}{d + R_1} + \frac{1}{d + R_2} = \frac{1}{f} \quad (11)$$

o que significa que o centro de curvatura C_1 da superfície do objeto é projetada no centro de curvatura C_2 da superfície imagem. Então, sempre que os centros de curvatura das superfícies imagem e objeto são imagens um do outro, tem-se uma imagem que é uma reprodução escalar do objeto com relação à distribuição de amplitude e de fase e com nenhum deslocamento de fase adicional.

Supondo, agora, que saibamos os modos do ressonador, podemos aplicar as regras de imagem e escolher a superfície do espelho direito como uma superfície de referência. A imagem do modo neste espelho aparece a uma distância d'_2 da lente, dada por

$$d'_2 = \frac{f d_2}{d_2 - f} \quad (12)$$

como na figura 23.

Consideremos um espelho de diâmetro $2 a'_2$ colocado no lugar da imagem, a uma distância

$$d = d_1 - d'_2 = d_1 - \frac{f d_2}{d_2 - f} \quad (13)$$

do espelho esquerdo original, como na figura 20b. A curvatura do espelho é a mesma da superfície de referência para a imagem. De (8) obtemos para a curvatura do espelho imagem

$$R'_2 = R_2 f^2 / (d_2 - f) (d_2 - R_2 - f) \quad (14)$$

Utilizando a equação para a cintura do feixe dada por (54) da referência [53], temos

$$W_0^2 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \frac{d (R_1 - d) (R'_2 - d) (R_1 + R'_2 - d)}{(R_1 + R'_2 - 2d)^2} \quad (15)$$

De (12), (14) e (15) vemos que para termos um foco interno pequeno devemos ter uma cavidade de tal modo que $d_2 \gg f$ e $d_1 \approx R_1 + f$.

O pequeno "spot" é produzido na vizinhança do centro de curvatura do espelho R_1 , como pode ser deduzido da equação (55) da referência [53]:

$$t_1 = d(R_2' - d) / (R_1 + R_2' - 2d) \cong R_1 \quad (16)$$

onde t_1 é a distância do espelho R_1 à cintura do feixe.

Como o ajuste da distância d_1 é crítica em sistemas desse tipo ("spot" pequeno), onde a cavidade é estável em um intervalo curto próximo a $d_1 = R_1 + f$, tipicamente de poucos milímetros, é conveniente definir uma medida de ajuste δ de tal modo que

$$d_1 \cong R_1 + f + \delta \quad (17)$$

O intervalo de estabilidade do ressonador vai de um valor δ_{\min} a um valor δ_{\max} que podem ser calculados das condições de estabilidade usuais:

$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2'}\right) < 1 \quad (18)$$

Temos então

$$d = R_1 + R_2 \quad (19a)$$

$$d = R_1 \quad (19b)$$

e obtemos

$$\delta_{\min} = f^2 / (d_2 - R_2 - f) \quad (20a)$$

$$\delta_{\max} = f^2 / (d_2 - f) \quad (20b)$$

para (13a) e (13b), respectivamente.

O intervalo de estabilidade $2S$ é então

$$2S \equiv \delta_{\max} - \delta_{\min} = -R_2 f^2 / (d_2 - f)(d_2 - R_2 - f) \quad (21)$$

Para o laser Cr-490, $R_2 = \infty$, o que leva a

$$2S = f^2 / d_2 \quad (22)$$

De (13), (14), (16), (17), (19) e (20)

$$t_1 = (R_1 + \delta - \delta_{\max})(R_1 + \delta - \delta_{\min}) / (R_1 + 2\delta - \delta_{\max} - \delta_{\min}) \quad (23)$$

$$e \quad t_{1\min} = t_{1\max} = R_1 \quad (24)$$

$$t_{1\text{centro}} = R_1 - \delta^2 / R_1$$

Para o laser CR- 490

$$\omega_0^4 = (\lambda/\pi)^2 \frac{(R_1 + \delta - \delta_{\max})(R_1 + \delta - \delta_{\min})(\delta_{\max} - \delta)(\delta - \delta_{\min})}{(R_1 + 2\delta - \delta_{\max} - \delta_{\min})^2} \quad (25)$$

Para o ângulo de divergência ϕ

$$\phi = \lambda / \pi \omega_0 \cong \sqrt{\lambda / \pi S} \quad (26)$$

e o raio do feixe na lente

(27)

3- Elementos que introduzem astigmatismo:

3.1- Astigmatismo no espelho central:

Como a incidência do feixe no espelho central do laser CR- 490 é oblíqua, ele foca os raios em pontos diferentes no plano tangencial (yz) e sagital (xz). Definindo duas distâncias focais efetivas diferentes, f_x para o plano sagital e f_y para o plano tangencial, temos:

$$\begin{aligned} f_x &= f / \cos\theta \\ f_y &= f \cdot \cos\theta \end{aligned} \tag{28}$$

onde f é a distância focal do espelho e θ o ângulo de incidência, como na figura 24 [54].

3.2- Astigmatismo da cela de corante no ângulo de Brewster:

Suponhamos que um feixe gaussiano incida em uma cela de corante de largura t , índice de refração n , com um ângulo de incidência θ , como na figura 25. A cela de corante modifica de maneira diferente o feixe no plano xz e yz. O tamanho do spot é calculado separadamente nestes planos. A construção de Huygens é usada para se encontrar as mudanças descontínuas no tamanho do spot e a curvatura do feixe na entrada e saída da cela. As

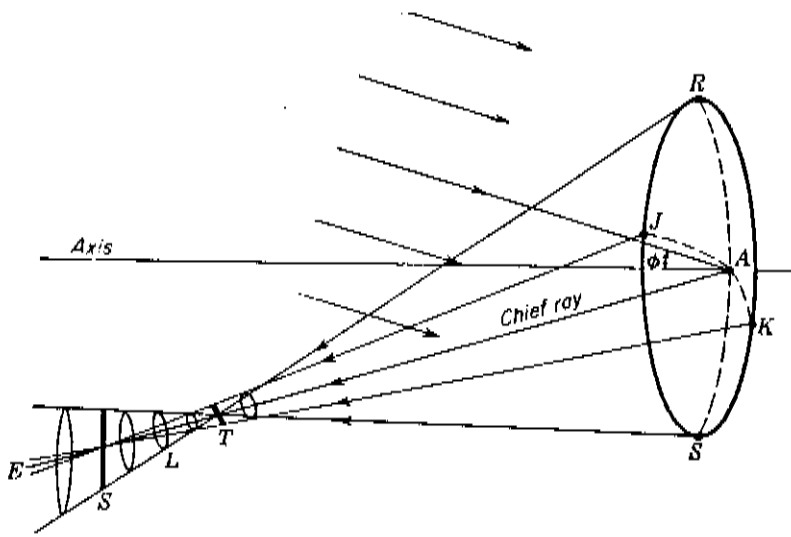


Figura 24: astigmatismo no espelho.

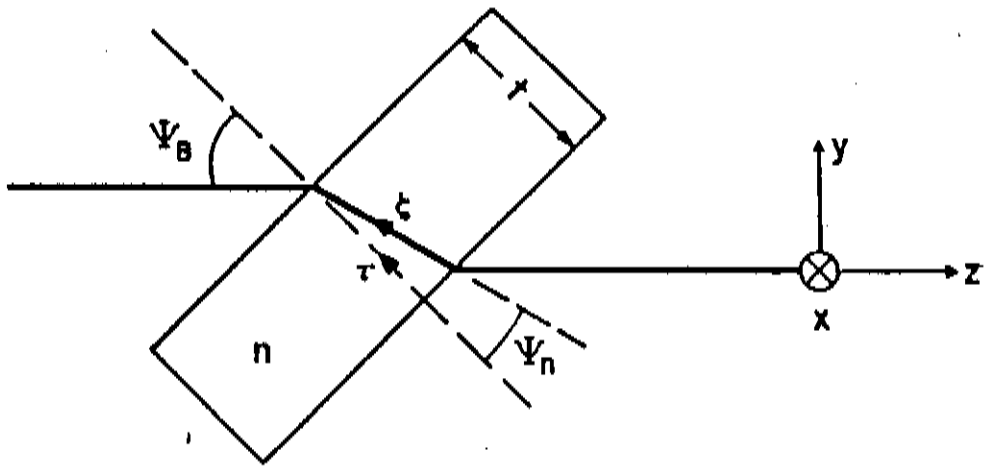


Figura 25: geometria da cela de corante no ângulo de Brewster.

alterações nestes parâmetros devido à propagação do feixe dentro da cela são calculadas usando as leis de propagação de feixes gaussianos [55]. Desta maneira, no plano sagital os parâmetros de saída do feixe diferem dos parâmetros de entrada, como se o feixe tivesse se propagado uma distância no espaço livre igual a

$$d_x = t / (n^2 - \text{sen}^2 \theta_1)^{1/2} \quad (29)$$

Para o plano tangencial temos, de maneira análoga:

$$d_y = t n^2 (1 - \text{sen}^2 \theta_1) / (n^2 - \text{sen}^2 \theta_1)^{3/2} \quad (30)$$

Sendo θ_1 o ângulo de Brewster, temos

$$d_x = \frac{t}{n \text{sen}(\text{tg}^{-1} n)} = \frac{t \sqrt{n^2 + 1}}{n^2}$$

$$d_y = \frac{t}{n^3 \text{sen}(\text{tg}^{-1} n)} = \frac{t \sqrt{n^2 + 1}}{n^4} \quad (31)$$

4- Compensação astigmática:

Para se analisar a compensação astigmática em cavidades de três espelhos com uma cela de corante no ângulo de Brewster, como na figura 20, usa-se os resultados obtidos na ~~secção 2 deste~~ ^{Secção} ~~capítulo~~, considerando-se os planos sagital e tangencial separadamente. Temos então

$$d_{ix} \equiv R_1 + f_x + \delta_x = d_{ar} + d_x$$

$$d_{iy} \equiv R_1 + f_y + \delta_y = d_{ar} + d_y \quad (32)$$

onde a separação efetiva entre a lente e o espelho R_1 , d_{1x} e d_{1y} , é a soma das distâncias d_x e d_y , como definidas anteriormente, e do caminho óptico no ar, d_{ar} .

Para os limites de estabilidade δ_{max} e δ_{min} e para o intervalo de estabilidade $2S$ vemos, de (20) e (22), que o fator dominante que causa uma mudança nestas quantidades é o astigmatismo do espelho central. O fator f^2 é substituído por f_x^2 e f_y^2 .

As medidas de ajuste, δ_x e δ_y , são, geralmente, diferentes dependendo de d_{ar} , como em (32), sendo possível que um ressonador seja estável em x , não o sendo em y , como mostra a figura 26 [51]. A finalidade de uma compensação astigmática é produzir uma superposição maior dos intervalos de estabilidade em x e em y . Temos para a diferença nas medidas de ajuste

$$\delta_x - \delta_y = (d_x - d_y) - (f_x - f_y) = t (n^2 - 1) (n^2 + 1)^{1/2} / n^4 - f \cdot \text{sen}\theta \text{tg}\theta \quad (33)$$

Quando as medidas de ajuste são iguais, o ressonador opera em regiões correspondentes de x e de y e obtemos a compensação. De acordo com (33), isto é conseguido quando

$$2Nt = 2f \cdot \text{sen}\theta \cdot \text{tg}\theta \equiv R \text{sen}\theta \text{tg}\theta \quad (34)$$

onde

$$N = (n^2 - 1) (n^2 + 1)^{1/2} / n^4 \quad (35)$$

Isto mostra que podemos obter compensação astigmática ajustando a espessura da cela, t , e o ângulo de incidência no

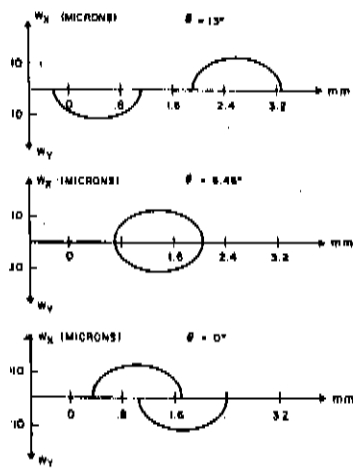


Figura 26: raio da cintura do feixe e intervalos de estabilidade para uma cavidade de 3 espelhos, com vários ângulos de incidência. A escala horizontal vede o ajuste relativo de d_1 .

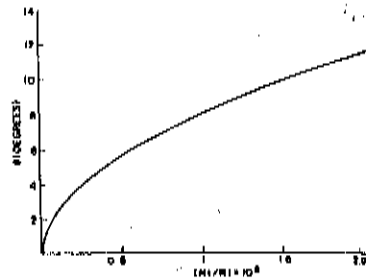


Figura 27: ângulo de compensação versus parâmetro Nt/R normalizado da cavidade.

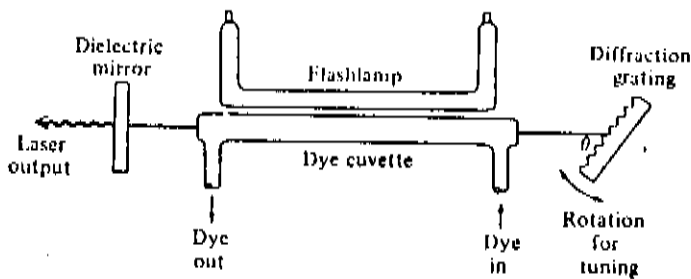


Figura 28: Cavidade com uma rede de difração como elemento de sintonia.

espelho central, θ . A figura 27 mostra um gráfico normalizado da relação entre t e θ , levando à compensação como em (34) [51].

A compensação só pode ser obtida para um plano comum de incidência, tanto para o espelho central quanto para a cela. Se os planos de incidência são perpendiculares, os efeitos astigmáticos se somam e a compensação é impossível.

C- Sintonizabilidade:

1- Introdução:

O espectro de luminescência grande dos corantes orgânicos sugere um intervalo de sintonizabilidade grande ao se usá-lo como meio ativo. É sabido que se introduzindo na cavidade do laser uma perda dependente do comprimento de onda e controlada, podemos ter na saída um feixe sintonizado. A seguir são descritas alguns tipos de configurações de laser usando um prisma ou uma rede de difração como elemento de sintonização e, separadamente, a configuração utilizada no laser CR- 490, com um filtro birrefringente.

2- Configurações de lasers sintonizáveis:

Nas figuras 28 a 33 vê-se algumas configurações de laser onde se utiliza a rede de difração ou o prisma como elemento para se obter a sintonização do comprimento de onda. Na figura 28, um dos espelhos do laser é substituído por uma rede de difração. Na rede, o feixe incidente será refletido, para uma dada ordem, exatamente na direção de incidência se

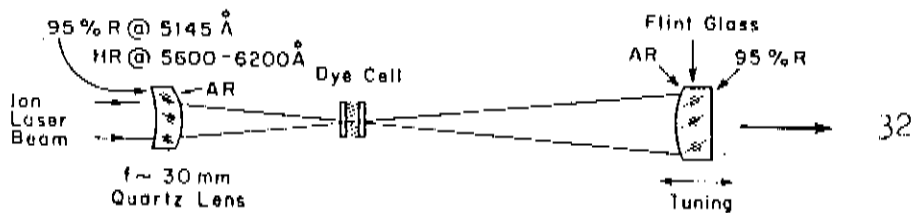
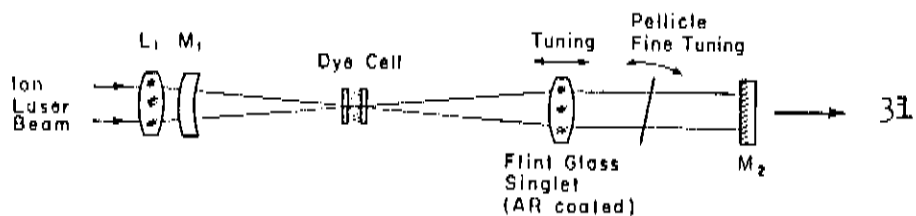
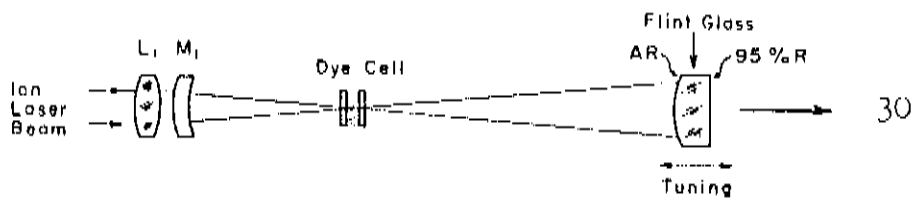
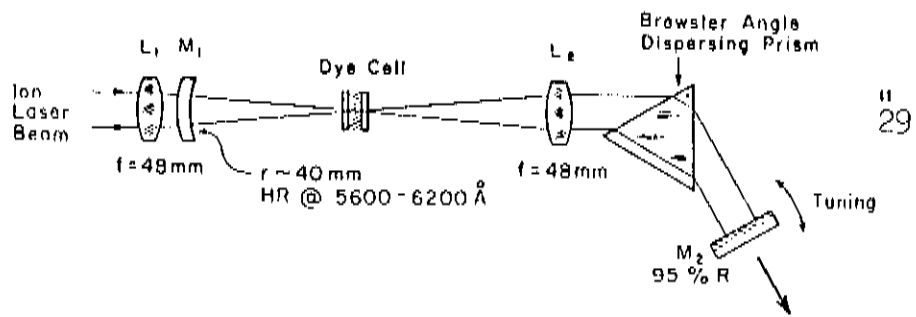
$$2 d \cos \theta = m \lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (36)$$

onde d é o parâmetro da rede, θ o ângulo entre o feixe incidente e sua projeção na rede, λ o comprimento de onda e m a ordem da difração. Neste caso, somente o comprimento de onda que satisfizer (36) oscilará dentro da cavidade. A sintonização é obtida quando a rede de difração gira em torno de um eixo perpendicular ao plano do laser [50].

Nas configurações das figuras 29, 30 e 31, o feixe de bombeio é focalizado por meio de uma lente L_1 com $f = 48$ mm. Entre L_1 e a cela de corante há um espelho M_1 com alta refletância para a cor do feixe do laser de corante e transmitância próxima a 1 para o laser de bombeio. A cela de corante é colocada de tal maneira que a cintura do feixe esteja sobre ou próxima à primeira interface vidro- líquido [56].

Na figura 29, um prisma no ângulo de Brewster é usado para se sintonizar o laser de corante. O feixe do laser é plano polarizado na mesma orientação do feixe de bombeio. A lente L_2 é acromática, colimando o feixe para minimizar as aberrações introduzidas pelo prisma. A largura de banda da emissão espectral deste laser de corante é menor que 0,01 nm e possui uma estabilidade temporal com uma amplitude da ordem de 0,05 nm.

A sintonia do laser da figura 30 é obtida com um vidro "flint" lente-espelho como elemento dispersivo. A superfície refratora deste componente colima a luz da cela de corante, que incide na superfície refletora plana, servindo como espelho de saída do laser de corante. A aberração cromática longitudinal desta lente fornece um meio conveniente de sintonização: um movimento axial em torno de 1,5 mm sintoniza o laser em um



Figuras 29 a 32: várias configurações para lasers de corante contínuos sintonizáveis.

intervalo de 5000 nm. A largura de banda espectral do laser de corante nesta configuração é de 20 a 100 nm e é razoavelmente instável.

A figura 31 mostra uma configuração na qual uma lente "flint" com filme anti-refletor sintoniza a emissão do laser de corante por meio de sua aberração cromática longitudinal. Neste esquema, o espelho plano de saída é um elemento separado e existe uma região dentro da cavidade onde o feixe está colimado.

Na configuração da figura 32 o problema de alinhamento é menor. A lente-espelho de quartzo fundido serve como espelho de saída para o laser de bombeio, como espelho de alta refletância para o laser de corante e como elemento de focalização do feixe de bombeio. O alinhamento dos dois feixes na cela de corante é assegurado usando-se o mesmo espelho para os lasers de bombeio e de corante. Este sistema de acoplamento dos dois lasers pode ser usado em qualquer das configurações anteriores [56].

O esquema da figura 33 é o utilizado pelo laser CR-490. O filtro birrefringente é o elemento de sintonização do comprimento de onda. No item seguinte descrevemos com maiores detalhes esta configuração.

3- Configuração do laser CR-490:

O esquema óptico da cavidade do laser de corante está na figura 33. Todos os componentes estão instalados em uma barra de Invar^R de 2 polegadas de diâmetro para se conseguir uma maior estabilidade. A configuração básica é de uma cavidade com três espelhos, astigmática. O feixe de bombeio entra na cavidade através de uma lente focalizadora, em uma direção não colinear com

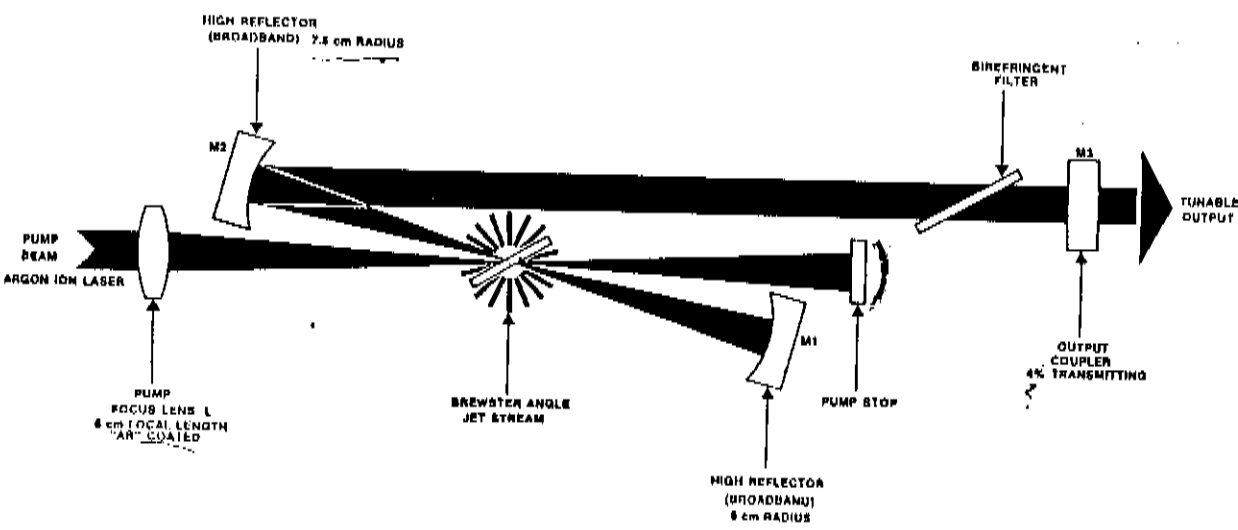


Figura 33: configuração do laser CR 490.

o modo do laser. Ele não passa por nenhum dos espelhos do laser de corante. A ausência de "coatings" especiais permite que se utilize para bombeio lasers de criptônio ou ultravioleta, assim como todas as linhas do laser de argônio, como no nosso caso. Vários lasers de podem ser usados, pois a abertura da lente de entrada é maior que os 2 mm de diâmetro que em geral tem o feixe de bombeio.

O jato de corante que é introduzido no ângulo de Brewster compensa o astigmatismo introduzido pelo espelho central, que está fora do eixo. O jato de corante tem uma espessura de 0,25 mm, de 1 a 0,5 mm de largura e fluxo de 7 m/s. O modo TEM₀₀ do laser de corante é idêntico em aparência ao do laser de bombeio. A barra de Invar^R é uma montagem conveniente para se instalar etalons, por exemplo.

O elemento de sintonização é um filtro birrefringente de quartzo cristalino, com baixa perda. Ele consiste de três placas paralelas orientadas no ângulo de Brewster, com o eixo óptico no plano da face. O comprimento de onda de saída é alterado girando-se as placas em torno do eixo normal às suas superfícies. O índice de refração para a componente extraordinária de um modo do laser linearmente polarizado é mudado por esta rotação. A vantagem do filtro em relação ao prisma é que a falta de dispersão adequada do prisma força o uso da cavidade no limite de estabilidade. Isto significa que uma pequena alteração no alinhamento do laser desloca a sua frequência.

O filtro birrefringente e não o alinhamento da cavidade determina o comprimento de onda do laser de corante no modelo 490. Ele pode ser utilizado em qualquer frequência de operação do laser. A largura de linha é igual ou menor que 0,02 nm [57].

3.1- Filtro birrefringente:

O filtro é composto por três placas de cristal de quartzo dispostas no ângulo de Brewster na cavidade astigmaticamente compensada do laser CR- 490 (figura 33). A sintonização é obtida por que as placas possuem dois eixos com índices de refração diferentes perpendiculares, chamados eixo ordinário (n_o) e eixo extraordinário (n_e). No caso do quartzo, $n_o = 1,544$ e $n_e = 1,553$. O vetor \vec{E} do feixe pode ser decomposto em duas polarizações ao longo destes eixos. Assim, quando o comprimento de onda for tal que a diferença de fase entre os componentes de \vec{E} for múltipla de 2π em cada placa, o filtro se comporta como uma placa de onda completa, com a polarização s sofrendo perdas na superfície e a polarização p nada sofrendo. Para qualquer outro comprimento de onda, os modos de polarização do laser são afetados pelas placas. A sintonização é conseguida girando-se o filtro em torno do eixo normal à sua superfície.

Suponhamos, agora, \vec{E} incidindo normalmente sobre uma placa birrefringente, fazendo um ângulo θ com o eixo óptico (extraordinário), onde ϕ é a diferença de fase entre as duas componentes, introduzida pela placa:

$$\phi = k (n_e - n_o) T \quad (37)$$

sendo T a espesura da placa e k o número de onda. A matriz de Jones que descreve a placa é dada por

$$(38)$$

Inclinando-se a placa, os índices de efetivos dela variam de acordo com a sua inclinação. No ângulo de Brewster, onde as perdas por reflexão são menores, a superfície da placa se comporta como um polarizador e é descrita pela matriz

$$P = \begin{bmatrix} q & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (59)$$

onde $q = 2n/(n^2+1)$ é a fração da amplitude do campo deixada na polarização s depois de uma passagem pela interface de Brewster. Para o quartzo, o índice de refração médio, n , é igual a 1,55 e q é igual a 0,911 [58,59].

Estamos supondo que y é o eixo com perda nula, sendo x e y as bases das polarizações. Para uma placa no ângulo de Brewster, combinamos M com P em cada lado de M :

$$M_q = P \times M \times P = \begin{bmatrix} q^2(\cos^2\theta + \sin^2\theta e^{i\phi}) & q \sin\theta \cos\theta (1 - e^{i\phi}) \\ q \sin\theta \cos\theta (1 - e^{i\phi}) & \sin^2\theta + \cos^2\theta e^{i\phi} \end{bmatrix} \quad (60)$$

onde ϕ é dado por $\phi = 2\pi/\lambda \Delta n' T'$, com $\Delta n' = n'_e - n'_o$ sendo os índices efetivos da placa com inclinação e $T' = T/\sin\theta_b$ sendo sua espessura efetiva no ângulo de Brewster [59].

Definindo μ como o ângulo entre o vetor de propagação de onda \vec{k} e o eixo óptico da placa,

$$\frac{1}{n_e^2(\mu)} - \frac{1}{n_o^2(\mu)} = \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) \sin^2(\mu) \quad (61)$$

como em [58].

Como $n_{\bullet} \cong n_{\circ}$, temos

$$n_{\bullet}(\mu) - n_{\circ}(\mu) = (n_{\bullet} - n_{\circ}) \text{sen}^2 \mu \quad (62)$$

e

$$\Delta n' = \Delta n \text{sen}^2 \mu \quad (63)$$

e

$$\phi = 2\pi (n_{\bullet} - n_{\circ}) T / (\lambda \text{sen} \theta_b) (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \theta_b) \quad (64)$$

Rodando a placa ao redor de seu eixo normal, ϕ varia, e para que a placa continue a ser de onda completa, o comprimento de onda deve mudar para compensar a variação dos índices da placa. Com isto obtemos a sintonização [60].

CAPITULO IV

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA EM NEÓNIO

A- Introdução:

Neste capítulo, faço um relato do trabalho desenvolvido no laboratório para montar a instrumentação básica com o objetivo de se fazer espectroscopia optogalvânica. Descrevo a montagem experimental e, antes de passar à análise de resultados, mostro as configurações e notações espectrográficas do neônio. Faço, então, um estudo dos mecanismos que determinaram o valor do sinal optogalvânico nas diversas transições. Acabo o capítulo fazendo um breve relato das perspectivas desta linha de pesquisa dentro do laboratório.

B- Descrição da montagem experimental:

O aparato experimental que utilizamos para fazer espectroscopia optogalvânica em lâmpadas de catodo oco com neônio está na figura 34. A função dos vários componentes do circuito está explicada na secção B' do capítulo I.

Além do aparato lá descrito, utilizamos um espectrômetro Spex- 1402 para termos uma referência do comprimento de onda da transição. A saída do espectrômetro é monitorada por uma fotomultiplicadora TE- 104, ligada a um eletrômetro 610 CR da

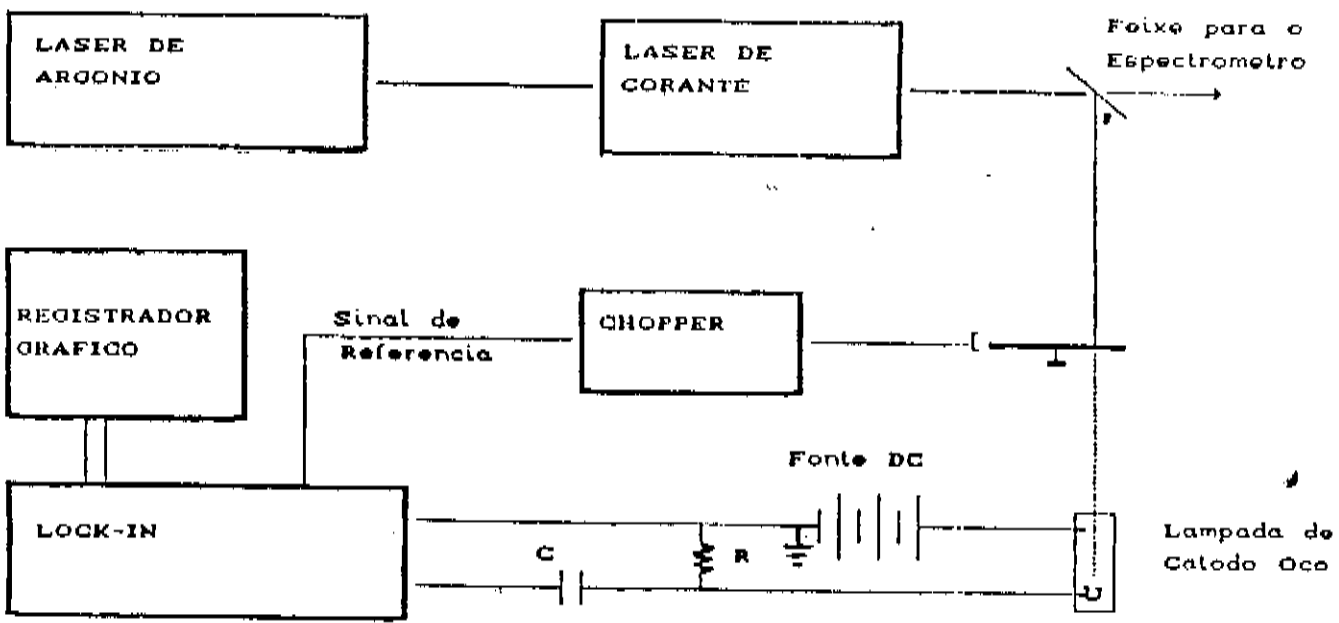


Figura 34: montagem experimental usada neste trabalho.

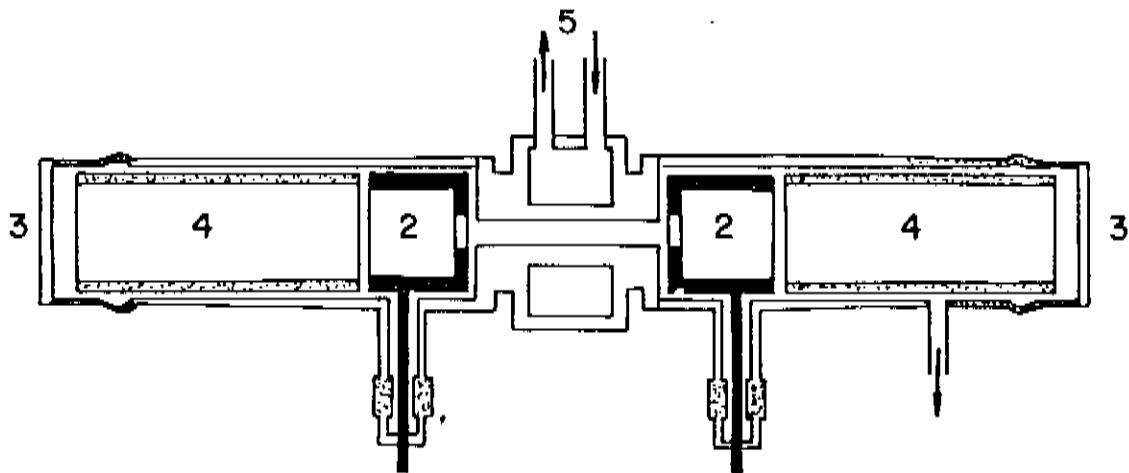
Kethley Instruments. A resolução do espectrômetro é de 0,08 nm. Ele foi utilizado, também, para se tirar espectros de emissão das lâmpadas de catodo oco na faixa do espectro em que trabalhamos.

Na montagem experimental que usamos, o laser de corante foi bombeado por um laser de argônio CR- 8, uma potência de 4 W, quando operado em todas as linhas. No laser de corante, do tipo CR- 490, foi usada uma solução de rodamina- 6G em metanol e etileno glicol como meio ativo. O laser CR- 490 operou na faixa de 565 a 620 nm. A sua potência de saída variou de 20 mW nos limites da faixa de operação até 350 mW em torno de 600 nm. A largura de banda do laser CR- 490 é de 0,02 nm., aproximadamente, e é determinada pelo filtro birrefringente. O filtro foi girado por um motor de passo Syncro 8.51.111-7 acoplado ao laser.

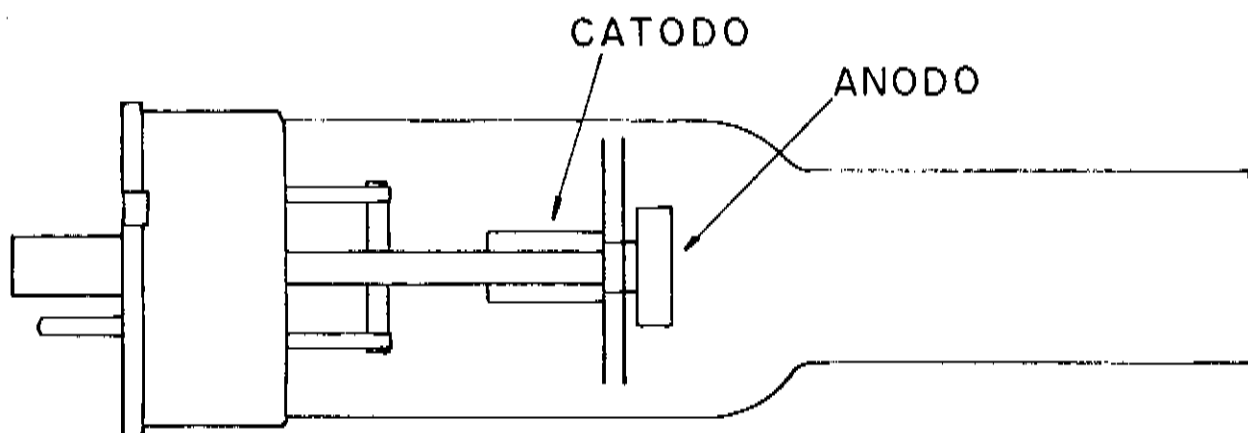
O lock-in utilizado foi do modelo 501, da Princeton Applied Research (PAR). O chopper, PAR- 192, operou na frequência de 1 kHz. Os sinais do lock-in foram enviados para um registrador HP 700 BM. O resistor de carga era de 1 kHz e o capacitor de 1 μ F. A lâmpada foi alimentada por uma fonte estabilizada Tectrol 400-0015, com capacidade de trabalhar na faixa de 0 a 400 V e 0 a 150 mA.

A lâmpada de catodo oco inicialmente utilizada foi montada no IPEN pelo pesquisador Armando Mirage. A base de metal contendo o catodo de cobre e os tubos de pirex foram feitos na Unicamp. No IPEN foram colados os tubos à base e colocados os anodos, sendo a lâmpada enchida com neônio a 6 Torr. O desenho da lâmpada está na figura 35a.

Além desta lâmpada, utilizamos lâmpadas comerciais da Westinghouse de neônio com catodos de cobalto, zinco, alumínio e níquel, cujo desenho está na figura 35b.



(a)



(b)

Figura 35: lâmpadas de catodo oco utilizadas em nosso experimento:
 (a) montada no IPEN; (b) comercial.

C- Recuperação dos lasers:

1- Laser de argônio:

O laser CR- 8 foi recuperado pelo Laboratório de Recuperação de Lasers, tendo eu acompanhado o trabalho dos técnicos. Em uma primeira etapa, foi trocada as janelas de quartzo do tubo de laser, que estava a algum tempo fora de operação. Em seguida, foi feita a troca do gás do tubo, sendo limpo o filamento do laser também. O tubo foi colocado na linha de vácuo de uma bomba iônica e, depois de evacuado e selado, foi enchido com argônio através de uma bomba solenoidal ligada ao reservatório de gás do laser. Feito isto, nos utilizamos da cabeça de um laser CR-8 para instalar o tubo. Alinhei o laser me utilizando de um He-Ne para achar o eixo da cavidade. Depois, otimizamos a pressão de operação e o alinhamento do CR-8. Finalmente, colocamos dois filtros na linha de água gelada usada para refrigerar o laser e instalamos a caixa de força. O CR-8 foi então instalado na bancada do laboratório. Obtivemos, então, uma potência de saída de 6 W, com uma corrente de operação de 25 A, mas à medida que trabalhamos com o laser, esta potência foi decaindo, até chegar a um patamar de 4 W, operando em todas as linhas.

2- Laser de corante:

O laser CR-490, quando chegou ao laboratório, estava com problemas na parte mecânica e com sua parte óptica desmontada e incompleta, à exceção do filtro birrefringente. Para colocar ele em operação, começamos com a bomba solenoidal utilizada para fazer

a solução de corante circular através do laser. Substituímos seu filtro para o corante e limpamos as mangueiras com metanol. Ao colocar o metanol para circular, vimos que o bico que injeta o líquido na cavidade estava entupido. Após deixá-lo no ultrassom em um banho de metanol, o reinstalamos e, depois da bomba operar por alguns minutos, percebemos que estava havendo retorno do líquido no cano de saída do jato. Colocamos, então, um novo cano na saída.

Como os ajustes vertical e horizontal do laser apresentava problemas, substituímos algumas molas e obtivemos um ajuste satisfatório. Neste ponto, preparamos a solução de rodamina- 6G e a colocamos no reservatório da bomba solenoidal.

Para alinhar o laser, encontramos dificuldades na falta de alguns componentes ópticos da cavidade. A partir de dois outros lasers, já fora de operação, conseguimos os componentes que faltavam. Nós os adaptamos ao laser e alinhamos o CR- 490 de acordo com o alinhamento de fábrica, dado em [60], conseguindo uma potência de saída de até 350 mW para uma potência de bombeio de 4 W. Fizemos duas peças cilíndricas de metal com um furo central para colocar na entrada e saída do laser, o que simplificou consideravelmente a procura do eixo da cavidade.

Montamos, então, o circuito e a parte mecânica do motor de passo.

D- Configuração e notação espectrográfica do neônio:

No seu estado fundamental, o neônio tem a configuração $1s^2 2s^2 2p^6$, com os seis elétrons p preenchendo completamente esta camada. O estado fundamental do neônio é o 1S_0 e $Z_{ef} \cong 5$. Como a energia de ligação dos elétrons p é muito grande, os potenciais de

ionização são muito altos. Os níveis excitados estão em uma região relativamente próxima de energia. Assim, as linhas principais do neônio estão na região do ultra-violeta (transições para o estado fundamental) e nas regiões do visível e infravermelho (transições entre estados excitados) [61].

Os níveis de energia do neônio não obedecem a nenhum dos dois esquemas de acoplamento usualmente utilizados, isto é, o acoplamento LS e o jj. É usado para o neônio e os demais gases nobres o acoplamento j1. Ele surge quando o elétron óptico está, em média, longe dos elétrons do cerne atômico. Nestes casos, a interação eletrostática dos elétrons ópticos com os elétrons do cerne atômico é, em geral, menor em comparação com a interação spin-órbita dos elétrons do cerne atômico.

Neste esquema, o cerne atômico é caracterizado pelos números quânticos L, S e j, onde L é o seu momento angular orbital, S o spin e j o momento angular total. Devido à interação eletrostática do elétron excitado com os elétrons do cerne atômico, o estado LSj dá uma série de níveis, onde l é o momento angular orbital do elétron excitado. Cada um desses níveis é descrito pelo número quântico K, correspondente ao momento angular $K = j + l$. Finalmente, a interação spin-órbita do elétron excitado leva à separação de cada um dos níveis LSjlK nos dois componentes J. O momento angular total do átomo é dado por $J = K \pm 1/2$. O nível é então descrito pelos números quânticos LSjlKJ e a notação usada é

$${}^{2S+1}L_j n l [K]_J \quad [61].$$

No primeiro estado excitado do neônio, um elétron $2p^6$ é excitado para o estado 3s. Assim a configuração $2p^5 3s$ dá origem a

quatro níveis, de acordo com a tabela 1:

	Notação	Energia (eV)
(i)	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3s \ [\ 3/2 \]_2$	16,62
(ii)	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3s \ [\ 3/2 \]_1$	16,67
(iii)	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3s \ [\ 1/2 \]_0$	16,72
(iv)	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3s \ [\ 1/2 \]_1$	16,85

Tabela 1: níveis de energia do primeiro estado excitado

O segundo grupo de níveis excitados surge da configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^5 3p$. Neste caso, o termo inicial é também $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$, mas temos

$$K = j + 1, j + 1 + 1, \dots, | j - 1 |,$$

o que dá os seguintes valores:

$$j = 1/2, K = 1/2, 3/2$$

$$j = 3/2, K = 1/2, 3/2, 5/2$$

Temos, assim, os seguintes níveis na tabela 2:

	Notação	Energia (eV)
(i)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [1/2]_1$	18,38
(ii)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [5/2]_3$	18,56
(iii)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [5/2]_2$	18,58
(iv)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [3/2]_1$	18,61
(v)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [3/2]_2$	18,64
(vi)'	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3p [3/2]_1$	18,69
(vii)'	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3p [3/2]_2$	18,70
(viii)'	$2p^5 \ ^2P_{3/2} \ 3p [1/2]_0$	18,71
(ix)'	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3p [1/2]_1$	18,73
(x)'	$2p^5 \ ^2P_{1/2} \ 3p [1/2]_0$	18,97

Tabela 2: níveis de energia do segundo estado excitado

A notação espectrográfica destes níveis de energia foi feita por Paschen em 1918, antes que houvesse uma compreensão do espectro atômico e da mecânica quântica. Assim, Paschen designou os quatro níveis do primeiro estado excitado do neônio por $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$ e $1s_5$, que correspondem a (iv)', (iii)', (ii)' e (i)', respectivamente. Os dez níveis da configuração $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^5 \ 3p$ foram designados por $2p_1, \dots, 2p_{10}$, correspondente a (x)', ...,

(1)', respectivamente [62].

E- Apresentação dos resultados e observações:

Nossas medidas foram limitadas pelo efeito Doppler. O alargamento Doppler, $\Delta\lambda_D$, de uma transição λ_0 para um átomo de massa M à temperatura T é dado por [63]:

$$\Delta\lambda_D = \left[\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right]^{1/2} \lambda_0$$

Supondo que os átomos estejam em equilíbrio termodinâmico com os elétrons, a distribuição de energia dos elétrons cai rapidamente acima de 16 eV [64], tomemos este valor para a temperatura do átomo. Sendo $M = 20,179$ u.m.a. e $\lambda_0 = 590,0$ nm, obtemos

$$\Delta\lambda_D = 0,04 \text{ nm}$$

Então, a largura Doppler é da ordem de grandeza da largura do espectrômetro (0,06 nm) e do laser (0,02 nm).

Fizemos, inicialmente, o espectro de emissão da lâmpada montada no IPEN. Operando-a com uma tensão de 250 V e uma corrente de 12,4 mA, no intervalo de 570,0-620,0 nm, obtivemos 28 linhas do Ne I de um total de 62 linhas catalogadas por [65]. As fendas de entrada e a central tinham uma abertura de 40 μm e a de saída estava totalmente aberta. A velocidade de varredura do espectrômetro foi de 0,01 nm/s. O espectro está na figura 36.

Depois de obter o espectro de emissão, iluminamos a lâmpada

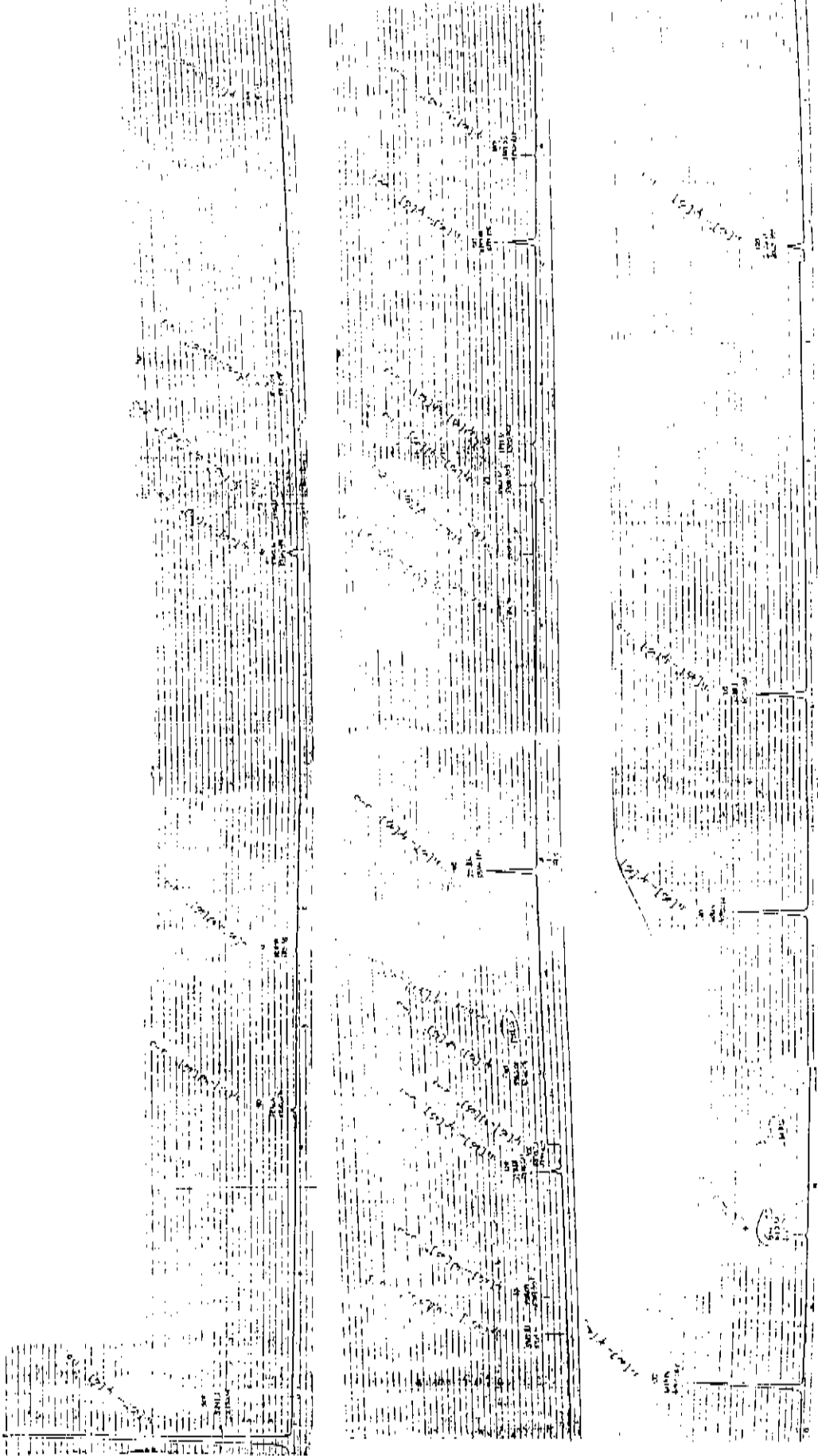


Figura 36: espectro de emissão para a lâmpada de cátodo oco montada no IPEN, operando com uma corrente 12,4 mA.

com um laser de He-Ne operando em 632,8 nm. com uma potência de saída de 0,1 mW. Nesta época, ainda não contávamos com o laser de corante. Usando o circuito da figura 34, obtivemos o primeiro optogalvânico do neônio, com intensidade de 50 μ V. A corrente na lâmpada era de 1,5 mA.

Já com os lasers de argônio e corante instalados, começamos a fazer sistematicamente espectroscopia optogalvânica em neônio. Com a primeira solução de rodamina 6G operando na faixa de 574,0 a 610,0 nm, com potência máxima de 120 mW, conseguimos 24⁺ linhas do Ne I, de um total de 44 linhas, conforme [65]. Destas linhas, 8 tiveram o sinal de voltagem positivo e 16 negativo. A lâmpada operou com uma corrente de 2 mA. A sensibilidade do lock-in foi de 250 μ V, com uma constante de tempo de 0,3 s. O motor de passo foi alimentado com pulsos de 15 Hz. Esta lâmpada foi então levada por um aluno para o Chile, infelizmente no momento em que tentávamos otimizar o experimento. Uma outra lâmpada que recebemos em seguida do IPEN quebrou na junção metal-pírex devido a um choque térmico por erro de operação. E uma terceira lâmpada, com catodo de ouro, não atingiu o potencial de ruptura para voltagens até 400 V devido à contaminação do neônio pela atmosfera. No momento, o aluno de mestrado César Gustavo trocou seu gás por argônio e está trabalhando nela.

A partir daí, trabalhamos com lâmpadas da Westinghouse usadas em um espectrômetro de absorção do Instituto de Química. Elas tinham catodo de cobalto, zinco, alumínio e níquel. Por se tratarem de lâmpadas com muitas horas de uso, com muito metal que sofreu "sputtering" colado ao pírex, e por não podermos trabalhar com correntes altas (acima de 15 mA) para não danificá-las, tentamos encontrar aquela que operava com a descarga mais

silenciosa para obter o espectro do neônio, sem o intuito de observar o metal. Tiramos, então, os espectros das quatro lâmpadas operando com correntes de 1,5, 4,0 e 6,0 mA e observamos que a lâmpada de cobalto apresentava o melhor espectro.

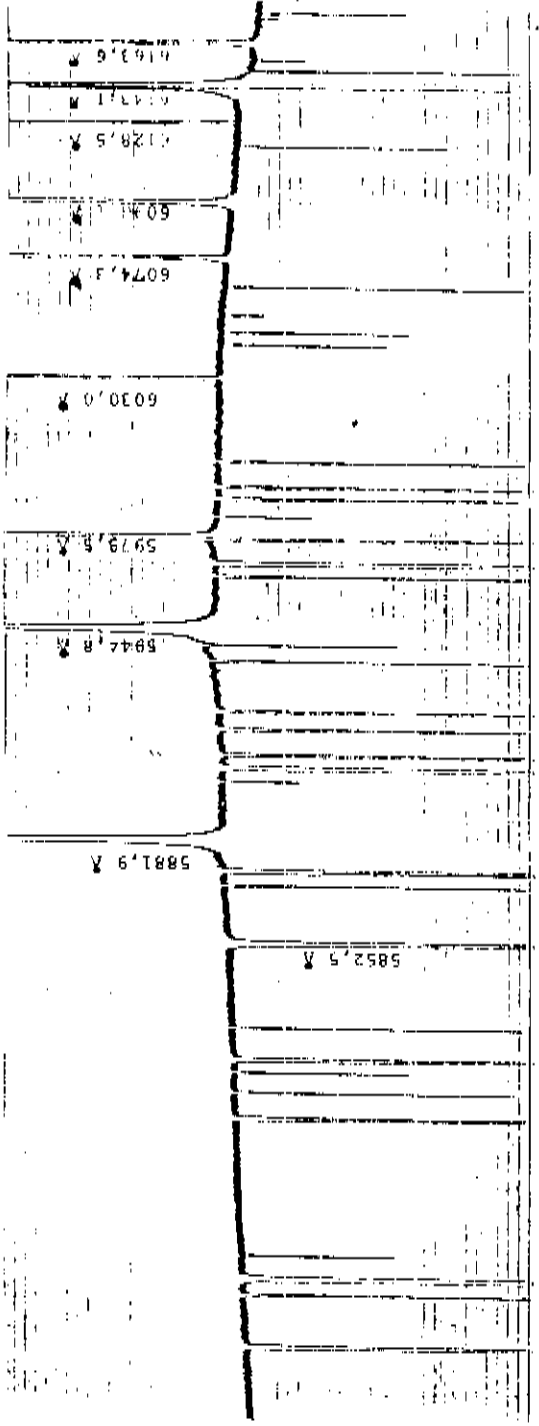
Com a lâmpada de catodo de cobalto operando com uma corrente de 4,2 mA, que foi aquela na qual obtivemos a melhor razão sinal/ruído, obtivemos 52 linhas do Ne I de um total de 68 transições [65], na faixa de 565,0-620 nm. Destas, nove apresentaram voltagens positivas e as demais, negativas. O espectro está na figura 37a. As absorções observadas podem ser classificadas em dois grupos, $1s \rightarrow 2p$ e $2p \rightarrow 3s, 4d, \dots$ (notação de Paschen), de acordo com os níveis de energia da tabela 3:

potencial de ionização	21,56 eV
3s, 4d...	20,56 - 21,11 eV
$2p_{10}, \dots, 2p_1$	18,38 - 18,97 eV
$1s_3, \dots, 1s_2$	16,62 - 16,85 eV
1S	0 eV

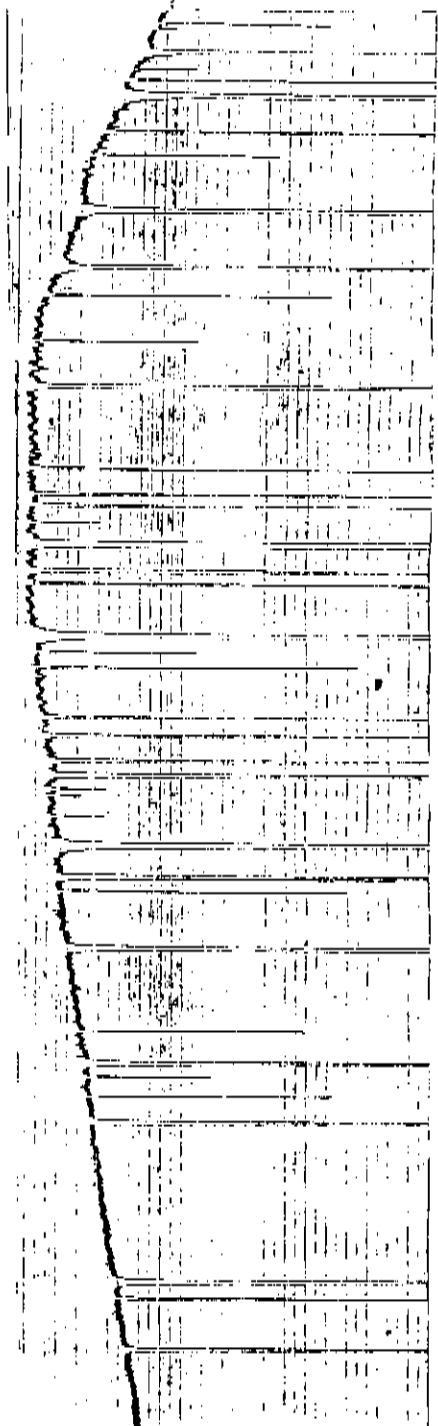
Tabela 3: resumo dos níveis de energia do Ne I

Todas as absorções observadas foram entre estados excitados, pois a energia do laser de corante variou entre 2,00 eV e 2,20 eV.

Variamos a corrente da lâmpada para valores de até 15 mA. Quarenta e duas das transições são do tipo $2p \rightarrow 3s, 4d, \dots$, e todas apresentaram sinais negativos de voltagem para todos os valores de corrente usados. As 10 absorções restantes, do tipo $1s \rightarrow 2p$, apresentaram, para nove delas, sinais positivos de voltagem para correntes baixas, mudando de polaridade para correntes altas.



$I_c = 4,2 \text{ mA}$
 $U_{\text{mas}} = 250 \text{ mV}$
 $T.C. = 0,3 \text{ A}$
 $\lambda_0 = 5700 \text{ \AA}$
 $\lambda_1 = 6170 \text{ \AA}$



$I_c = 14,0 \text{ mA}$
 $U_{\text{mas}} = 3 \text{ mV}$
 $T.C. = 0,3 \text{ A}$
 $\lambda_0 = 5700 \text{ \AA}$
 $\lambda_1 = 6170 \text{ \AA}$

Figura 37: espectro optogalvânico do neônio usando a lâmpada de catodo de cobalto para as correntes de: (a) 4,2 mA; (b) 14,0 mA.

O espectro da lâmpada para a corrente de 14 mA é mostrado na figura 37b. O diagrama de níveis destas dez transições está na figura 38. Como não dispunhamos de uma fonte estabilizada com varredura fina de corrente, não foi possível determinar os valores nos quais os sinais destas nove transições mudaram de polaridade.

F- Sobre os sinais positivos e negativos de voltagem:

Os níveis $1s_3$ e $1s_5$ da mais baixa configuração excitada do neônio são metaestáveis, com tempo de vida da ordem de segundos [66]. Os níveis $1s_2$ e $1s_4$ possuem tempo de decaimento radioativo curto [67].

Sob as condições de descarga luminosa na lâmpada de cátodo oco, a distribuição de energia do elétron cai rapidamente acima de 16 eV [64]. Os estados metaestáveis do neônio são eficientemente populados por colisões elétron-neônio no estado fundamental. Ionização por elétron-átomo metaestável se torna mais importante para correntes mais altas (a secção de choque tem um pico em torno de 15 eV) [68]. A frequência das colisões elétron-neônio ($\approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$) é maior que a frequência das colisões neônio-neônio à pressão de aproximadamente 5 Torr ($10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$) e que o recíproco do tempo de vida mais curto do neônio excitado [69].

As absorções $2p + 3s, 4d, \dots$ não envolvem diretamente os níveis $1s_3$ e $1s_5$. Observamos que os sinais negativos de voltagem aumentavam com um acréscimo na corrente. Isto significa que a taxa de ionização aumenta com correntes mais altas. Isto se deve a dois fatores. Primeiramente, com o aumento da energia dos átomos teremos mais elétrons com energia suficiente para ionizá-los. Segundo, a ionização associativa é energeticamente permitida para

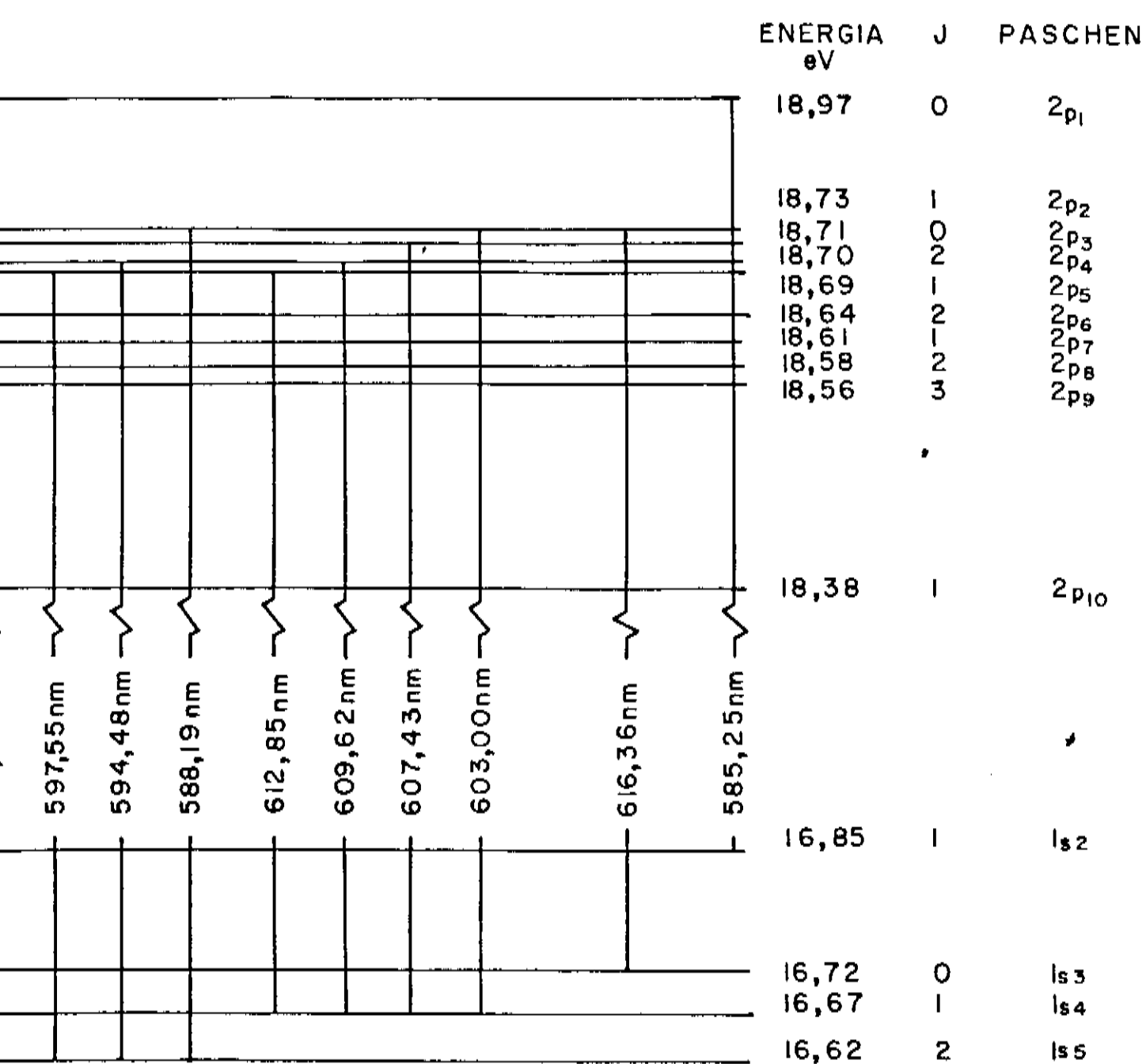


Figura 38: diagrama de níveis para as transições 1s + 2p do Ne I; o diagrama está fora de escala.

os átomos de neônio excitados para os níveis 3s, 4d,... A energia de ligação do Ne_2^+ está em torno de 1,30 eV. Assim, uma energia de excitação de 20,3 eV permite este tipo de ionização [36].

Da série de absorções $1s \rightarrow 2p$, quatro tem o estado $1s_5$ como nível inferior, quatro o $1s_4$, uma o $1s_3$ e uma o $1s_2$. Todas as transições que originaram nos dois níveis metaestáveis do neônio exibiram sinais positivos de voltagem para correntes baixas e sinais negativos para correntes altas. Os tempos de relaxação destes níveis é muito maior que os dos níveis ressonantes e a densidade de população nestes níveis é maior. Para as condições de corrente baixa, a excitação dos níveis metaestáveis para os níveis 2p reduz a concentração dos níveis $1s_3$ e $1s_5$ por decaimento radiativo para os níveis $1s_2$ e $1s_4$, seguido por decaimento para o nível fundamental. Os níveis 2p estão acoplados por transferência de energia por colisão, o que provoca uma distribuição de população nos níveis inferiores $1s_2 - 1s_5$. Decaimento destes estados provoca uma diminuição das populações dos estados metaestáveis em uma corrente menor. Para correntes mais altas, a taxa de colisões aumenta provocando um acréscimo na corrente, o que resulta em um sinal negativo de voltagem [36,69].

As quatro transições que se originaram no estado $1s_4$ também apresentaram voltagens positivas para correntes baixas. Isto pode se dever ao fato da excitação de $1s_4$ para os níveis 2p invariavelmente popular o nível $1s_2$. Este nível está acoplado aos estados $1s_3 - 1s_5$ por transferência de energia por colisão, o que diminui a população dos níveis metaestáveis, provocando o sinal positivo de voltagem.

G- Perspectivas:

Com a chegada dos equipamentos que estão sendo adquiridos pelo laboratório, será possível fazer espectroscopia optogalvânica de alta resolução. Nestes equipamentos, incluem-se um novo tubo de laser de argônio da Spectra Physics, um laser de corante com configuração de anel, cristais dobradores de frequência, um amplificador lock-in SR 530 e um integrador box-car SR 250, ambos com interfaces para a aquisição e análise dos dados. Com isto, será possível automatizar o experimento, assim como o motor de passo, o que permitirá que saíamos do estado quase "artesanal" em que nos encontramos no momento. Como uma possível linha de pesquisa em espectroscopia optogalvânica de alta resolução, temos a determinação do papel do efeito Hanle não-linear no aumento de potência dos lasers de gás, quando lhes é aplicado um campo magnético externo [70,71], com um possível auxílio do Laboratório de Recuperação de Lasers. Pode-se, também, desenvolver lâmpadas de alta resolução para a espectroscopia optogalvânica, como proposto por Barbieri e colaboradores [72], pois além da experiência por nós adquirida, contamos com uma bomba de vácuo iônica.

BIBLIOGRAFIA:

- 1- Green, R.B., Keller, R.A., Luther, G.G., Schenck, P.K. e Travis, J.C., Appl. Phys. Lett. 29 (1976), 727
- 2- Camus, P., Journal de Physique 44 C-7 (1983), 87
- 3- Ferguson, A.I., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 307 (1982), 645
- 4- Goldsmith, J.E.M. e Lawler, J.E., Contemp. Phys. 22 (1981), 235
- 5- Foote, P.D. e Mohler, F.L., Phys. Rev. 26 (1925), 195
- 6- Penning, F.M., Physica 8 (1928), 137
- 7- Pike, E.W., Phys. Rev. 49 (1936), 513, 515
- 8- Kenty, C., Phys. Rev. 80 (1950), 95
- 9- Phelps, A.V. e Molnar, J.P., Phys. Rev. 89 (1953), 1202
- 10- Meissner, K.W. e Miller, W.F., Phys. Rev. 92 (1953), 898
- 11- Badareu, E., Popescu, I.I. e Ghita, C., Brit. J. Appl. Phys., 15 (1964), 1171
- 12-Popescu, I.I. e Ceausescu, N., Journal de Physique 44 C-7 (1983), 3
- 13- Schiffner, G. e Seifert, F., Proc. IEEE 54 (1965), 1657
- 14- Garscaden, A. e Adams, S.L., Proc. IEEE 55 (1966), 427
- 15- Waksberg, A.L. e Carswell, A.I., Appl. Phys. Lett. 6 (1965), 137
- 16- Carswell, A.I. e Wood, J.I., J. Appl. Phys. 38 (1967), 3028
- 17- Freiberg, R.J. e Weaver, L.A., J. Appl. Phys. 38 (1967), 250
- 18- Garscaden, A., Bletzinger, P. e Friar, E.M., J. Appl. Phys. 38 (1967), 3432

- 19- Skolnick, M.L., IEEE J. Quantum Electron. QE-6 (1970), 139
- 20- Green, R.B., Keller, R.A., Schenck, P.K., Travis, J.C. e Luther, G.G., J. Am. Chem. Soc. 98 (1976), 8517
- 21- King, D.S., Schenck, P.K., Smyth, K.C. e Travis, J.C., Appl. Optics 16 (1977), 2617
- 22- Keller, R.A., Engleman, R., Jr. e Palmer, B.A., Appl. Optics 19 (1980), 836
- 23- Koller, P., Appl. Optics 24 (1985), 1322
- 24- Green, R.B., Keller, R.A., Luther, G.G., Schenck, P.K. e Travis, J.C., IEEE J. Quant. Electron. QE-13 (1977), 63
- 25- Schenck, P.K., Mallard, W.G., Travis, J.C. e Smyth, K.C., J. Chem. Phys. 69 (1978), 5147
- 26- Udartsev, A.M., Kiem, V.G., Iordanidi, G.K., Maskakova, S.N. e Ksandopulo, G.I., J. Appl. Spectr. 46 (1987), 28
- 27- Schenck, P.K. e Smyth, K.C., J. Opt. Soc. Am. 68 (1978), 626
- 28- Feldman, D., Opt. Commun. 29 (1979), 67
- 29- Camus, P. e Green, R.B., Journal de Physique 44 C-7 (1983), 513
- 30- Anderson, L.W. e Beeman, W.W., Electric Circuits and Modern Electronics, cap. 14, Holt, Rinehart and Winston, Inc., (1973)
- 31- Apel, C.I., Keller, R.A., Zalewski, E.F. e Engleman, R., Jr., Appl. Optics 21 (1982), 1465
- 32- Miron, E., Smilanski, I. Liran, J., Lavi, S. e Erez, G., IEEE J. Quant. Electron. QE- 15 (1979), 194
- 33- Burakov, V.S., Gvozdev, A.A., Misakov, P.Ya., Naumenkov, P.A. e Raikov, S.N., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 39 (1983), 911
- 34- Keller, R.A. e Zalewski, E.F., Appl. Opt. 19 (1980), 3301
- 35- Keller, R.A., Warner, B.E., Zalewski, E.F., Dyer, P., Engleman, R., Jr. e Palmer, B.A., Journal de Physique 44 C-7 (1983), 23

- 36- Smyth, K.C. e Schenck, P.K., Chem. Phys. Lett. 55 (1978), 466
- 37- Pfaff, J., Begemann, M.H. e Saykally, R.J., Molecular Physics 52 (1984), 541
- 38- Pepper, D.M., IEEE J. Quant. Eletron. QE 14 (1978), 971
- 39- Keller, R.A., Engleman, R., Jr. e Palmer, B.A., J. Opt. Soc. Am. 69 (1979), 738
- 40- Lawler, J.E., Phys. Rev. A 22 (1980), 1025
- 41- van Veldhuizen, E.M., de Hoog, F.J. e Schram, D.C., J. Appl. Phys. 56 (1984), 2047
- 42- Erez, G., Lavi, S. e Miron, E., IEEE J. Quant. Eletron. QE 15 (1979), 1328
- 43- Hirsh, M.N. e Oskam, H.J., Gaseous Eletronics, Academic Press, London, 1978
- 44- Cobine, J.D., Gaseous Conductors, Dover Publications, Inc., NY, 1958
- 45- Slevin, P.J. e Harrison, W.W., Appl. Spect. Rev. 10 (1975), 201
- 46- Koch, H. e Eichler, H.J., J. Appl. Phys. 54 (1983), 4939
- 47- Warner, B.E., Persson, K.B. e Collins, G.J., J. Appl. Phys. 50 (1979), 5694
- 48- Fujii, K.I., Miyakawa, S.I., Takahashi, T. e Asami, Y., IEEE J. Quant. Eletron. QE-15 (1979), 35
- 49- Schäfer, F.P., Dye Lasers, Springer-Verlag, New York, 1973
- 50- Yariv, A., Holt, Hinehart and Winston, N.Y., 1976
- 51- Kogelnik, H.W., Ippen, E.P., Dienes, A. e Shank, C., IEEE J. Quant. Eletron. QE-8 (1972), 373
- 52- Kogelnik, H.K., Bell Syst. Tech. J. 44 (1965), 455
- 53- Kogelnik, H.K. e Li, T., Appl. Opt. 5 (1966), 1550
- 54- Jenkins, F.A. e White, H.E., Fundamentals of Optics,

McGraw-Hill, N.Y., 1957

55- Hanna, D.C., IEEE J. Quantum Electron. QE-5 (1969), 483

56- Hercher, M. e Pike, H.A., Opt. Commun. 3 (1971), 65

57- Coherent Radiation Model 490 Dye Laser Manual, Coherent Radiation, Palo Alto, CA, 1974

58- Born, M. e Wolf, E., Principles of Optics, Pergamon Press, N.Y., 1959

59- Bloom, A.L., J. Opt. Soc. America 64 (1974), 447

60- Holtom, G. e Teschke, O., IEEE J. Quantum Electron. QE-10 (1974), 577

61- Sobelman, I.I., Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer-Verlag, N.Y., 1979

62- Arnett, K., Anderson, R. e Alexander, R., Am. J. Phys. 49 (1981), 767

63- Verdeyen, J.T., Prentice-Hall, Inc, N.J., 1981

64- Drouet, M.G. e Novak, J.P., Phys. Lett. 34 A (1971), 199

65- Striganov, A.R. e Sventitskii, N.S., Tabelas de linhas espectrais de átomos neutros e ionizados (1982), em russo

66- Small-Warren, N.E. e Chiu, L.Y.C., Phys. Rev. A11 (1975), 1777

67- Ton-That, D. e Flannery, M.R., Phys. Rev. A15 (1977), 517

68- Farhat, N.H., Proc. IEEE 62 (1974), 279

69- Fujimoto, T., Uetani, Y., Sato, Y., Goto, C. e Fukuda, K., Opt. Commun. 47 (1983), 111

70- Strumia, F., Journal de Physique 44 C-7 (1983), 117

71- Beverini, N., Ernst, K., Inguscio, M. e Strumia, F., Appl. Phys. B 37 (1984), 17

72- Barbieri, B., Beverini, N., Galli, M., Inguscio, M. e Strumia, F., Nuovo Cimento D 4 (1984), 172

INDICE

	PÁGINA
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Introdução.....	1
Capítulo I - Espectroscopia Optogalvânica.....	3
A - Introdução.....	3
B - Histórico.....	6
C - Aparato experimental.....	10
D - Mecanismos do efeito optogalvânico em lâmpada de catodo oco.....	14
E - Modelo simplificado.....	21
1 - Laser contínuo.....	22
2 - Laser pulsado.....	23
Capítulo II - Descargas Elétricas em Gases.....	27
A - Introdução.....	27
B - Curva de funcionamento de uma descarga.....	27
C - Condições para existência e estabilidade da des- carga.....	31
D - Regiões da descarga luminosa.....	33
E - Descarga de catodo oco (DCO).....	36
F - Emissão de elétrons por sólidos.....	39
1 - Emissão termoiônica.....	39
2 - Emissão por bombardeamento de elétrons.....	40

3 - Emissão por bombardeamento de íons positivos.....	40
4 - Emissão por átomos metaestáveis.....	41
5 - Emissão por campo.....	41
6 - Emissão fotoelétrica.....	43
G - "Sputtering" no catodo.....	44
Capítulo III - Lasers de Corante Sintonizáveis.....	45
A - Introdução.....	45
B - Mecanismo para produção de emissão estimulada.....	45
C - Cavidades astigmaticamente compensadas.....	51
1 - Introdução.....	52
2 - Cavidades ópticas com uma lente interna.....	52
3 - Elementos que introduzem astigmatismo.....	60
3.1 - Astigmatismo no espelho central.....	60
3.2 - Astigmatismo na cela de corante no ângulo de Brewster.....	60
4 - Compensação astigmática.....	62
C - Sintonizabilidade.....	65
1 - Introdução.....	65
2 - Configurações de lasers sintonizáveis.....	65
3 - Configuração do laser CR - 490.....	68
3.1 - Filtro birrefringente.....	71
Capítulo IV - Espectroscopia Optogalvânica em Neônio.....	74
A - Introdução.....	74
B - Descrição da montagem experimental.....	74
C - Recuperação dos lasers.....	78
1 - Laser de argônio.....	78
2 - Laser de corante.....	78

D - Configuração e notação espectrográfica do neônio.....	79
E - Apresentação dos resultados e observações.....	83
F - Sobre os sinais positivos e negativos de voltagem.....	88
G - Perspectivas.....	90
Bibliografia.....	92
Índice.....	96