UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

112/17926/1986
[REDACTED]
1-1-1986/12

OK

"CONSTRUÇÃO DE UM LASER DE
CENTRO DE COR PARA APLICAÇÕES
EM ESPECTROSCOPIA"

Germano Woehl Junior.

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São
Carlos, para a obtenção do título
de Mestre em Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Maximo Siu Li

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Germano Woehl Junior

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23 DE junho DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Máximo Siu Li

- Orientador

Dr. Maria Cristina Terrile

Dr. Robert Lee Zimmerman

À

ELZA

e Minha Família

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Máximo Siu Li que me orientou neste trabalho, por seus ensinamentos, dedicação e paciência.

Aos técnicos da oficina de ótica, em especial ao Mauri ci pela confecção dos espelhos, ao Ércio e Edivaldo que conseguiram dominar com muita competência as técnicas de polimento da safira e da fluorita, possibilitando a confecção do prisma e das janelas, componentes óticos fundamentais na execução deste trabalho.

Aos técnicos da oficina mecânica, em especial ao Wagner que com sua competência e alto nível técnico executou com perfeição as peças principais do laser. E também ao João Carlos que nunca se recusou a encaminhar e muitas vezes executar prontamente os serviços solicitados.

Ao Sr. Domingos que com sua experiência de 15 anos como técnico de laboratório, jamais se recusou e executar os mais variados serviços, e também nunca se negou a fornecer importantes técnicas que adquiriu nesses 15 anos de laboratório.

Ao Grupo de Crescimentos de Cristais, que cresceu todos os cristais iônicos utilizados como meio ativo.

Ao desenhista Cesar A. Fabro que não mediu esforços para executar todos os desenhos deste trabalho.

A todos os professores, colegas e amigos do Grupo de Ótica, pelas discussões e carinho que sempre recebi.

Ao CNPq, FINEP, e à FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Lista de Figuras	i
Resumo/Abstract	iii

CAPÍTULO

I. INTRODUÇÃO	1
II. MEIO ATIVO ..	
A. Fundamentos Teóricos dos Centros de Cor em Cristais	
Halogenetos Alcalinos	
1) Centros F	5
2) Centros $F_A(II)$	7
3) Centros $F_B(II)$	12
4) Outros Centros	15
B. Produção de Centros de Cor	
1) Técnicas de Coloração	16
2) Sistema de Coloração Aditiva Desenvolvido	18
3) Preparação dos Cristais de $KCl:Li^+$ c/centros $F_A(II)$	22
4) Preparação dos Cristais de $KCl:Na^+$ c/centros $F_B(II)$	26
III. CAVIDADE ÓTICA RESSONANTE	
A. Fundamentos Teóricos	
1) Análise do Feixe de Laser	30
2) Matriz Raio	33
3) Condição de Estabilidade	34
4) Intervalo de Estabilidade p/ cavidade do LCC na	
Configuração Linear	35
5) Intervalo de Estabilidade p/ Cavidade do LCC na	
Configuração Anel	39
6) Compensação de Astigmatismo	40

B. Descrição Experimental da Cavidade Ótica	
1) Características Gerais	41
2) Descrição dos Componentes Óticos	43
3) Descrição do Sistema Mecânico	47
C. Ganho Ótico da Cavidade	
1) Coeficiente de Ganho	48
2) Determinação do Coeficiente de Perdas p/ cavidade Construída	51
D. Seleção de Frequência	
1) Competição de Modos na Cavidade	52
2) Efeito Hole Burning	54
IV. CARACTERIZAÇÃO DO LCC	
A. Montagem Experimental do Sistema de Detecção	56
B. Eficiência Energética do LCC	59
C. Sintonia do LCC	
1) Resolução do Prisma	62
2) Curva de Sintonia	64
D. Eficiência Energética da Cavidade em Anel	67
V. APLICAÇÕES DO LCC	
A. Fundamentos Teóricos	71
B. Medidas Experimentais	73
VI. CONCLUSÃO	83
SUGESTOES FUTURAS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

1. Propriedades do centro F. A) Modelo do centro F.
B) Diagrama de níveis eletrônicos. C) Diagrama
de configuração..... 6
2. Centros $F_A(II)$ na configuração iônica normal e
relaxada..... 8
3. Banda de Absorção dos centros F e $F_A(II)$ 11
4. A) Modelo iônico do centro $F_B(II)$. B) Modelo
iônico do centro $F_B(II)$ na configuração relaxada
C) Modelo iônico do centro $F_B(I)$ (na conf. normal)..... 13
5. Banda de absorção dos centros $F_A(I)$, $F_B(I)$ e
 $F_B(II)$ em $KCl:Na^+$ a temperatura de 77 K 14
6. Sistema de coloração aditiva construído..... 20
7. Curva de otimização da concentração de centros
 $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$ 23
8. O espectro de absorção na parte superior é do
cristal de $KCl:Na^+$ com centros $F_A(I)$, $F_B(I)$ e $F_B(II)$
convertidos após irradiação na banda F. O espectro
da parte inferior foi obtido após a irradiação adi-
cional em 590 nm. Nota-se claramente que o pico
 $F_{A1}(I)$ diminui e o $F_{B1}(I)$ aumenta. 29
9. Distribuição de E do modo fundamental de propagação 32
10. Feixe Gaussiano com cintura w_0 e curvatura da frente
de fase $R(z)$ 33
11. Comprimento "d" de espaço livre 34
12. Cavidade ótica do LCC na configuração linear..... 35
13. A) Sistema equivalente de lentes da figura 12.
B) Sistema reduzido a uma lente interna. C) Cavidade
reduzida a nenhuma lente interna 36

14. Cavidade ótica do LCC na configuração anel.....	39
15. Cavidade ótica do LCC com elemento de sintonia e os parâmetros utilizados.....	44
16. Ilustração detalhada da célula de vácuo do LCC	49
17. Ilustração esquemática da montagem experimental para determinação da curva de sintonia do LCC	57
18. Sistema para realização da sintonia	58
19. Eficiência do LCC com o meio ativo de KCl:Li^+ com centros $F_A(\text{II})$ - Cavidade na conf. Linear	61
20. Prisma com o raio no desvio mínimo	62
21. Dispersão do prisma	63
22. Curva de sintonia do LCC	65
23. Eficiência do LCC com a cavidade na configuração linear e anel	69
24. Prisma na montagem de WADSWORTH	70
25. Espectro de absorção do $\text{KCl:Li}^+:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-$ feito com o espectrofotômetro Perkin-Elmer 180	76
26. Espectro obtido com o LCC com a amostra intra- cavidade, num sandwich com o meio ativo	78
27. Espectro da mesma amostra da figura 26, mas com um fluxo de N_2 seco para reduzir os picos de absorção de vapor de H_2O intracavidade	79
28. Espectro de absorção intracavidade de um cristal de KBr:OH^- num sandwich com o meio ativo.....	82

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um laser de centro de cor para aplicações em espectroscopia.

O laser opera em regime CW e a cavidade ótica utilizada é do tipo X, com dois espelhos esféricos intracavidade astigmáticamente compensados.

O meio ativo utilizado foi um cristal de $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $\text{F}_\text{A}(\text{II})$, e como fonte de bombeamento foi empregado um laser de Ar^+ em 514 nm. O limiar de potência de bombeamento foi de 120 mW, a eficiência energética foi de 2,8% e o intervalo de sintonia obtido vai de 2,56 a 2,82 μm numa potência de bombeamento de 700 mW. O laser opera também com a cavidade na configuração anel.

Para testar o LCC foram feitas aplicações empregando a técnica de espectroscopia intracavidade em cristais de $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-$, NO_3^- e $\text{KBr}:\text{OH}^-$.

ABSTRACT

The present work shows the development of a color center laser for spectroscopy application. It is a CW laser which use a X-type cavity, with two astigmatically compensated intracavity spherical mirrors. The laser can be converted to a ring laser.

The used active medium was a $\text{KCl}:\text{Li}^+$ single crystal with $\text{F}_\text{A}(\text{II})$ centers and the pumping source was an Ar^+ laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 700 mW).

Pump power at threshold was measured to be 120 mW. The tuning range was $2.56 < \lambda < 2.82 \mu\text{m}$ and the slope efficiency was 2.8%.

To test the color center laser we measured intracavity spectra of $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-$ and $\text{KBr}:\text{OH}^-$ single crystals.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Com o aparecimento do laser de corante sintonizável houve um enorme progresso em espectroscopia de alta resolução, no entanto o intervalo de sintonia dos lasers de corante não é extensivo ao infravermelho, onde inúmeros problemas de espectroscopia atômica e molecular poderiam ser tratados. Verificou-se então em 1975 por Mollenauer e Olson⁽⁴⁾ que o laser de centro de cor (LCC) era sintonizável e poderia cobrir toda a região do infravermelho próximo com diferentes tipos de meios ativos. É bastante curioso o fato do LCC ficar esquecido por mais de uma década, pois já em 1965 Fritz e Menke⁽¹⁾, muito antes do aparecimento do laser de corante, haviam observado a ação laser em cristais de $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $\text{F}_\text{A}(\text{II})$ bombeados com uma lâmpada de xenônio. A possível justificativa para este desinteresse talvez seja pelo fato de que o conceito de laser sintonizável ser desconhecido na época.

A tecnologia do ressonador ótico do LCC basicamente é a mesma desenvolvida para o laser de corante, a única diferença é que no LCC o meio ativo consiste num cristal mantido a baixa temperatura em vez do corante fluindo numa célula. Excepcionalmente alguns cristais operam a temperatura ambiente⁽¹¹⁾.

Os centros F_A e F_B do tipo II são os mais estáveis e os mais simples de se obterem, embora com apenas estes centros não seja possível cobrir todo o infravermelho próximo, eles são os mais preferidos para meios ativos do LCC. O LCC comercial emprega cristais com estes tipos de centro de cor. Com a classe dos centros denominados F_2^+ é possível cobrir toda a região do infravermelho próximo de 0,8 a 4,0 μm ^{(7),(9),(10)}.

O laser de centro de cor reúne muitas propriedades importantes que o torna muito interessante para aplicações no campo da

espectroscopia:

i) Com um único tipo de centro de cor é possível varrer um intervalo de sintonia bastante largo (acima de 400 nm com centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$)⁽⁴⁾.

ii) O ganho ótico dos cristais é elevado e portanto a ação laser é possível com uma baixa potência de bombeamento (poucos mW) e também é possível obter uma alta potência de saída (em torno de 300 mW com centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$)⁽⁸⁾.

iii) O perfil de ganho é homogêneo, portanto a operação em mono-modo pode ser obtida sem uma perda apreciável da potência de saída (75% da potência do multimodo)⁽¹⁰⁾.

iv) Já tem sido obtida uma largura de linha de até 260 KHz⁽²⁸⁾.

Todas estas propriedades fazem do laser de centro de cor uma fonte bastante vantajosa e superior a qualquer outro laser para aplicações em espectroscopia de alta resolução no infravermelho próximo.

Além da aplicação em espectroscopia o LCC tem grandes perspectivas de ser usado no campo de comunicações por fibras óticas⁽³⁹⁾. Outra aplicação seria na detecção de poluentes atmosféricos e também no acompanhamento da evolução de reações químicas.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um laser de centro de cor que utiliza cristais de $KCl:Li^+$ com centros $F_A(II)$, bem como sua caracterização que consiste na determinação da eficiência energética, do limiar de potência de bombeamento, e da curva de sintonia. A finalidade do laser desenvolvido é para aplicações em espectroscopia de alta resolução. Para mostrar as potencialidades do LCC na utilização em espectroscopia foi feita uma aplicação com um cristal de KCl impurificado com Li^+ , NO_2^- e NO_3^- , a técnica empregada foi a de espectroscopia intracavidade que é uma técnica de alta sensibilidade e bastante simples. Nesta

aplicação a amostra foi montada intracavidade num sanduíche com o meio ativo para ficar a baixa temperatura, dispensando assim o uso de um criostato adicional.

Foram feitos alguns estudos para otimizar a concentração de centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$. Também foram preparados outros meios ativos: $KCl:Na^+$ com centros $F_B(II)$, no qual se dominou razoavelmente o processo de conversão, mas por falta de uma fonte de bombeamento (laser de Ar^+) mais potente não foi possível observar a ação laser. Outro cristal preparado foi o $RbCl:Li^+$ com centros $F_A(II)$, e também por falta de uma fonte de bombeamento conveniente (laser de Kr^+) não tentou-se observar a ação laser neste sistema.

A geometria do ressonador ótico desenvolvido permite a obtenção da configuração em anel, um dos requisitos básicos para espectroscopia de alta resolução, uma vez que nesta configuração não ocorre a modulação espacial da inversão de população no meio ativo (efeito "hole burning").

Este trabalho trata de assuntos bastante diversificados, procurou-se então organizar os capítulos do seguinte modo:

O capítulo II trata da base física dos centros de cor, são mostrados os modelos iônicos dos centros de cor mais comuns. Os processos de coloração também são mostrados, bem como o mecanismo pelo qual se dá a conversão fotoquímica dos centros. Neste capítulo também está incluída a parte experimental da preparação do meio ativo, mostrando em detalhes a técnica de coloração aditiva e o sistema de coloração aditiva desenvolvido.

O capítulo III trata apenas da cavidade ressonante. Na parte A são expostos os fundamentos teóricos da física do feixe de laser, da condição de estabilidade do modo do laser, alguns parâmetros da cavidade, tanto na configuração linear como na configuração em anel e as condições para a compensação astigmática. Na parte B é dada a descrição experimental da cavidade: Caracte-

rística dos componentes óticos, sistema de vácuo, detalhes sobre o criostato e a câmara de vácuo. A parte C trata do ganho ótico da cavidade, das perdas e a determinação das perdas internas para a cavidade contruída. E na parte D é discutido o perfil de ganho do LCC, a competição dos modos e o efeito "hole burning" espacial. Esta última secção trata praticamente dos fundamentos teóricos que envolvem a seleção de comprimentos de onda no LCC.

O capítulo IV trata da caracterização do laser desenvolvido. São mostrados: O esquema de detecção, a eficiência energética obtida, a curva de sintonia, algumas características do elemento de sintonia utilizado que consiste num prisma de safira e a eficiência do laser na configuração anel comparada com a eficiência na configuração linear.

Finalmente no capítulo V é mostrado a parte de aplicação do LCC. Na parte A são dados os fundamentos teóricos de vários mecanismos pelos quais se dá a absorção intracavidade amplificada. Na parte B é feita uma aplicação do LCC utilizando esta importante técnica de espectroscopia de alta sensibilidade.

CAPÍTULO II

MEIO ATIVO

A. Fundamentos Teóricos dos Centros de Cor em Cristais Halogenetos Alcalinos.

1) Centros F

O mais simples e o mais fundamental dos centros de cor em halogenetos alcalinos é o centro F.

O centro F consiste num elétron ligado a carga efetiva positiva de uma vacância negativa. A presença desse defeito dá origem a níveis de energia na banda proibida do cristal, mudando portanto as propriedades óticas do cristal. A denominação de centro de cor ou centro F (do alemão "Farbe"= cor) vem justamente deste fato. Em cristais de KCl por exemplo, a presença de centros F produz uma coloração púrpura devido a absorção em torno de 500 nm.

Por analogia aos átomos hidrogenóides os níveis de energia dos centros F são denominados de 1s(fundamental), 2p (1º estado excitado) e assim por diante. Na figura 1a está representado um modelo iônico do centro F, e na figura 1c é mostrado um diagrama de configuração dos níveis 1s e 2p, mostrando o grande nº de transições que ocorrem devido a interação do defeito com a rede cristalina, daí as bandas bastante largas de emissão e absorção dos centros F.. O fato dos estados fundamental e excitado serem representados por uma parábola é devido ao caráter harmônico do potencial cristalino. A figura 1b mostra um esquema dos níveis de energia, cujo ciclo ótico consiste no seguinte: Incidindo um fóton com um comprimento de onda em torno de 500 nm (no caso de centros F em KCl) o elétron é promovido de 1s para o estado excitado 2p. Neste estado a função de onda eletrônica não está mais em equilíbrio com a rede cristalina vizinha, ocorre então uma relaxação para uma nova posição de equilíbrio, via emis-

são de fônons. O tempo dessa relaxação é da ordem de 10 pseg. Neste novo estado de equilíbrio o elétron decai via emissão de um fóton (em torno de $1,0 \mu\text{m}$). O tempo de vida deste estado relaxado é da ordem de 600 nseg. Neste 3º nível para onde o elétron decai radiativamente, a função de onda novamente não encontra-se em equilíbrio, portanto ocorre uma nova relaxação para o estado fundamental via fônons, num tempo também de 10 pseg. Resumindo então o ciclo ótico consiste nos seguintes passos: Absorção, relaxação (processo não radiativo), emissão e novamente relaxação (processo não radiativo). Logo o centro F apresenta um sistema de 4 níveis que

Fig. 1. Propriedades do centro F. A) Modelo do centro F, B) Diagrama de níveis eletrônicos. C) Diagrama de configuração.

é muito interessante para ser utilizado como meio ativo em lasers, pois com um sistema de 4 níveis não há maiores problemas para obter a inversão de população, um dos requisitos básicos para a ação laser. Mas infelizmente o centro F não forma um sistema ideal de 4 níveis, pois no estado relaxado o elétron fica muito próximo da banda de condução ($\Delta E = 0,1$ eV), logo tem uma grande probabilidade de ser promovido termicamente para a banda de condução, não completando assim o ciclo ótico. Este fator de probabilidade é dado por $\exp(-\Delta E/kT)$, ΔE é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Nota-se que baixando a temperatura, diminui este fator de probabilidade. Não é apenas este o fato responsável pela baixa eficiência quântica dos centros F, a formação de agregados (dois ou mais centros F interagindo) que ocorre após a excitação (absorção de fótons), podem absorver a própria fluorescência dos centros F. Embora a ação laser nos centros F seja extremamente difícil, ela já foi obtida com uma matriz de KCl⁽⁵⁾.

2) Centros F_A (II)

Este tipo de defeito consiste num centro F acoplado a uma impureza iônica positiva, localizada numa posição substitucional (ver figura 2). Em cristais de KCl a impureza que possibilita a formação de centros F_A (II) é o lítio. As propriedades desse tipo de defeito são drasticamente diferentes dos centros F e são todas favoráveis para a obtenção do efeito laser. A observação da ação laser em $KCl:Li^+$ já fora feita em 1965 por Fritz e Menke⁽¹⁾. E foi este o meio ativo que utilizamos no laser desenvolvido neste trabalho.

A denominação de centro F_A do tipo II (dois) deve-se a propriedade do defeito de mudar sua configuração iônica normal do estado fundamental, para uma nova configuração denominada de ponto sela, após o processo de relaxação. A figura 2 ilustra esta confi-

guração. A configuração de ponto sela é possível devido ao raio iônico do lítio ($0,68 \text{ \AA}$) ser bem menor do que o raio iônico do potássio ($1,33 \text{ \AA}$) que é o íon a ser substituído.

Fig. 2. Centros $F_A(II)$ na configuração iônica normal e relaxada.

Os centros F_A do tipo I (um) ocorre quando o raio iônico da impureza é tal que não possibilita a formação da configuração iônica de ponto sela. Um exemplo deste tipo de defeito ocorre quando impurezas de Na^+ são incorporadas na matriz de KCl, o raio iônico do Na^+ ($0,97 \text{ \AA}$) não permite então o sistema relaxar na configuração de ponto sela.

A presença da impureza de Li^+ em KCl reduz a simetria do centro F, ou seja de simetria cúbica local passa para tetraédrica. Isso provoca uma quebra de degenerescência do estado excitado 2p triplamente degenerado, em dois níveis, um simples e outro ainda duplamente degenerado. A figura 2 mostra um esquema dos níveis de energia para os centros $\text{F}_A(\text{II})$. A transição eletrônica para o estado relaxado R_1 se dá tanto a partir de p_x como de p_y, p_z . O ciclo ótico consiste no seguinte: A transição para o estado excitado pode ser feita em torno de 550 ou 630 nm, a partir do estado excitado o sistema relaxa para um mesmo estado relaxado R_1 , neste estado relaxado o sistema atinge a configuração de ponto sela, então ocorre a emissão (em 2,7 μm) com a polarização de 45° em relação a X ou a Z (ver fig. 2). Após a emissão o sistema volta na configuração iônica normal, relaxando novamente para o estado fundamental, porém o defeito tem 50% de probabilidade de se reorientar ao longo de uma direção perpendicular a orientação antes do processo de excitação⁽²⁾. Sendo a taxa de reorientação independente da temperatura⁽²⁾. Logo para uma dada polarização do feixe de bombeamento, vamos supor ao longo de X, os centros que estão alinhados ao longo desta direção são excitados e consequentemente reorientados após um certo tempo ao longo de Z, então quando o processo atingir a saturação os centros não mais serão excitados pelo feixe de bombeamento. Na prática este problema é facilmente contornado, orientando o cristal de modo que o feixe de bombeamento incida com o plano de polarização a 45° em relação ao eixo X ou Z; de modo que sempre há uma componente de polarização para qualquer orientação do defeito no plano XZ. Os defeitos que estão alinhados ao longo do eixo Y também são excitados, pois o cristal é posicionado em ângulo de Brewster quando se opera como o laser de centro de cor, de modo que sempre há uma componente de polarização ao longo desta direção.

Os centros $F_A(II)$ formam a baixa temperatura um sistema ideal de 4 níveis, pois o estado R_1 ao contrário dos centros F fica longe da banda de condução ($\Delta E \sim 0,27$ eV)⁽²⁾ e a excitação térmica para a banda de condução é pouco provável a baixa temperatura. Por esta razão a ação laser é obtida com uma potência de bombeamento bastante baixa de até 13 mW⁽³⁾. A eficiência quântica dos centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$ é de 50% a temperatura de hélio líquido, e praticamente zero a temperatura ambiente⁽⁶⁾. Na operação como o LCC (laser de centro de cor) é preferível trabalhar com o cristal a temperatura de nitrogênio líquido por razões práticas. Nesta temperatura a eficiência quântica ainda é de 35%.

Como no caso dos centros F o tempo de relaxação no centro $F_A(II)$ é relativamente rápido (em torno de 10 pseg), no entanto o tempo de vida no estado R_1 (estado relaxado excitado) é bem maior (85 nseg).

Para a obtenção dos centros $F_A(II)$ ou seja o acoplamento do centro F com a impureza de Li^+ é necessário irradiar o cristal na banda F por um certo tempo, mantendo o cristal a uma temperatura de $-30^\circ C$ para impedir a formação de agregados de centros F. O mecanismo deste acoplamento é explicado por F. Lüty⁽²⁾ e consiste basicamente no seguinte: Irradiando a banda F o elétron é promovido para o estado excitado onde a função de onda é bastante extensa podendo sofrer uma superposição com a função de onda de outro centro F no estado excitado. Então um centro F pode capturar um elétron adicional ficando com 2 elétrons (denominado centro F') e deixando outro centro F sem elétron (uma vacância). Estas duas entidades tem uma alta mobilidade na rede cristalina e podem serem capturadas pela impureza de Li^+ . O centro F' capturado cede o elétron adicional para uma vacância capturada ou não. Assim podem ser formados 2 centros $F_A(II)$ a partir do centro F' e da vacância.

A verificação experimental de que os centros $F_A(II)$ são formados é pela observação do espectro de absorção ótica, conforme mostra a figura 3. A curva A mostra a banda F centrada em 540 nm, após o acoplamento a banda de absorção apresenta 2 picos de absorção, um em 550 nm e outro em 630 nm, conforme mostra a curva B. O pico pouco pronunciado que aparece em 630 nm na curva A; deve-se aos centros $F_A(II)$, estes centros são formados antes de se iniciar o processo de conversão, devido ao cristal ter sido exposto a luz ao ser introduzido no criostato. Baixando a temperatura o processo de conversão cessa e os centros $F_A(II)$ formados permanecem estáveis. O tempo de irradiação não deve ser muito prolongado (alguns minutos é suficiente), pois o processo de conversão atinge a uma saturação e quando a fonte de irradiação for muito intensa pode começar a ocorrer a destruição dos defeitos, tanto dos centros $F_A(II)$ formados como dos próprios centros F.

Fig. 3. Banda de Absorção

O LCC operando com cristais de $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $\text{F}_\text{A}(\text{II})$, pode ser sintonizado num intervalo de 2,5 a 2,9 $\mu\text{m}^{(4)}$. A ação laser também é possível em outras matrizes com centros $\text{F}_\text{A}(\text{II})$ como por exemplo em $\text{RbCl}:\text{Li}^+$ $^{(4)}$, que tem um intervalo de sintonia de 2,5 a 3,3 μm . Este meio ativo é bastante interessante pelo seu largo intervalo de sintonia e também pelo fato de extender-se além de 3,0 μm , onde importantes aplicações em espectroscopia do radical orgânico C-H podem ser realizadas. Já temos preparado este meio ativo, mas não o testamos por falta da fonte de bombeamento, que pode ser um laser de Kr^+ (linhas 647 e 676), pois as bandas de absorção estão centradas em 637 e 722 nm.

3) Centros $\text{F}_\text{B}(\text{II})$

Em cristais de KCl este centro consiste num centro F acoplado a duas impurezas de Na^+ substitucionais aos vizinhos mais próximos de K^+ localizados ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ e $\langle 010 \rangle$. A figura 4a mostra o modelo da configuração iônica normal do centro $\text{F}_\text{B}(\text{II})$. Este tipo de defeito é particularmente interessante porque também exhibe a ação laser, com um intervalo de sintonia de 2,25 a 2,6 $\mu\text{m}^{(8)}$.

Os centros $\text{F}_\text{B}(\text{II})$ também relaxam na configuração de ponto sela como acontece com os centros $\text{F}_\text{A}(\text{II})$; a figura 4b mostra o centro na configuração iônica relaxada. Os centros $\text{F}_\text{B}(\text{II})$ não apresentam o problema da reorientação para uma outra direção após a emissão, isso claramente pode ser notado na figura 4b. Porém existe um grande problema com estes centros; eles sempre vem acompanhados de outros tipos de centros de cor: Os centros $\text{F}_\text{A}(\text{I})$ e $\text{F}_\text{B}(\text{I})$. Este último consiste num centro F acoplado com duas impurezas de Na^+ , alinhadas ao longo de $\langle 100 \rangle$ ou de $\langle 010 \rangle$. A figura 4c ilustra a configuração iônica normal desse defeito. A configuração iônica relaxada consiste numa ligeira expansão da

Fig. 4. A) Modelo iônico do centro $F_B(II)$. B) Modelo iônico do centro $F_B(II)$ na configuração relaxada. C) Modelo iônico do centro $F_B(I)$ (na configuração normal).

vacância com o elétron. O centro $F_B(I)$ assim como o centro $F_A(I)$ tem propriedades bastante semelhantes ao centro F e portanto não é um bom candidato para exibir a ação laser.

As bandas de absorção dos centros $F_A(I)$ e $F_B(I)$ estão bastante superpostas a banda dos centros $F_B(II)$, de modo que esta última não é facilmente identificada. No entanto as bandas de emissão dos três tipos de centros estão bem separadas: O centro $F_A(I)$ tem o pico da banda de emissão em $1,11 \mu m^{(2)}$, o centro $F_B(I)$ em $1,27 \mu m^{(7)}$ e o centro $F_B(II)$ em $2,54 \mu m^{(7)}$. A figura 5 mostra as bandas de absorção desses centros com a indicação das posições dos picos segundo a referência 7.

A dificuldade dos centros $F_B(II)$ é no que se refere a

Fig.5 Banda de absorção dos centros $F_A(I)$, $F_B(I)$ e $F_B(II)$ em $KCl:Na^+$ a temperatura de 77 K.

a eficiência da potência de bombeamento, já que os demais centros competem na absorção. Mas felizmente os centros $F_A(I)$ estão sujeitos a reorientação após a excitação, então para uma dada polarização do feixe de bombeamento ocorre uma reorientação da mesma forma dos centros $F_A(II)$; consequentemente o centro passa a não mais absorver o feixe de bombeamento. A taxa de reorientação dos centros $F_A(I)$ depende da temperatura; a temperatura ambiente é de 50% (igual ao dos centros $F_A(II)$) cuja taxa in

depende da temperatura) e praticamente zero a temperatura de nitrogênio líquido (77 K)⁽²⁾. Já os centros $F_B(I)$ não estão sujeitos a reorientação após a excitação, no entanto para uma dada orientação do cristal, por exemplo $\langle 100 \rangle$, se o plano de polarização do feixe de bombeamento estiver nesta direção, os centros alinhados ao longo da direção $\langle 010 \rangle$ não são excitados (1/3 dos centros), portanto não absorvem o feixe de bombeamento.

O processo de conversão de centros $F \rightarrow F_A(I)$, $F_B(I)$ e $F_B(II)$ é o mesmo utilizado para os centros $F_A(II)$ descrito na secção anterior, no entanto alguns procedimentos adicionais são necessários para aumentar a eficiência do bombeamento na banda $F_B(II)$ e também favorecer a produção de centros $F_B(II)$. Estes procedimentos serão comentados na descrição experimental da preparação dos meios ativos ainda neste capítulo.

O LCC utilizando o $KCl:Na^+$ com centros $F_B(II)$ como meio ativo, pode ser bombeado com uma laser de Ar^+ (em 477 ou 530 nm) ou com um laser de Kr^+ (em 647 nm): Com um laser de Kr^+ o limiar de potência de bombeamento é de 20 mW⁽⁸⁾.

Outro cristal que permite a formação de centros F_B do tipo II é o $RbCl:Na^+$. A ação laser neste sistema também é possível e já foi obtida⁽⁸⁾, usando como fonte de bombeamento um laser de Kr^+ (em 647 ou 674 nm). Este meio ativo não é muito interessante, pois seu intervalo de sintonia coincide com o intervalo de $KCl:Li^+$ com centros $F_A(II)$ que é um meio ativo extremamente simples de ser preparado.

4) Outros Centros.

Existe outra classe de centros em cristais iônicos que exibem a ação laser com uma boa eficiência energética e podem cobrir toda a região do infravermelho próximo desde 0,8 até 4 μm ⁽¹⁰⁾. Este centro é o chamado F_2^+ que consiste em duas vacâncias acopladas compartilhando apenas um elétron. A desvan

tagem desse tipo de defeito em relação aos centros F_A e F_B é que eles são relativamente difíceis de se obterem e são mais instáveis. Certas impurezas incorporadas na matriz cristalina pode estabilizar os centros $F_2^{+ (9)}$. Com os centros F_2^{+} já foi possível observar a ação laser até mesmo na temperatura ambiente⁽¹¹⁾. Vale a pena mencionar que com apenas um cristal com esse tipo de defeito já foi possível obter um incrivelmente extenso intervalo de sintonia de 1,98 até 3,85 μm ⁽¹²⁾. Trata-se do KI impurificado com lítio, com centros F_2^{+} coexistindo com uma nova classe de defeitos, os chamados centros $(F_2^{+})_A$ que nada mais são do que centros F_2^{+} acoplados a impureza substitucional de Li^{+} vizinha mais próxima. Estes dois tipos de centros foram bombeados simultaneamente com um laser $\text{Er}^{+}:\text{YLF}$ em 1,73 μm no regime pulsado.

B. Produção de Centros de Cor

1) Técnicas de Coloração.

Há vários métodos para a produção de centros F em cristais halogenetos alcalinos:

1.a) Coloração Eletrolítica: É uma técnica que consiste em manter o cristal a alta temperatura (próximo ao ponto de fusão) aplicando um campo elétrico da ordem de 1000 V/cm. Os eletrodos devem ter uma geometria especial, o cátodo deve ser em forma de ponta (para injeção de elétrons no cristal) e o ânodo em forma de placa. Quando o campo elétrico é aplicado são injetados elétrons através do cátodo e assim começa a ser formada uma "nuvem" de centros F devido as vacâncias deixadas pelos íons halogênicos que são atraídos para o ânodo e desprendido do cristal em forma de gás. Assim é produzido um excesso do íon metal alcalino e portanto os centros F formados são bas

tante estáveis a temperatura ambiente. A desvantagem da coloração eletrolítica é que os centros F produzidos não ficam uniformemente distribuídos no cristal.

1.b) Coloração por Radiação Ionizante: Esta técnica é utilizada para a preparação da maioria dos meios ativos de laser. Embora não empregamos esta técnica para coloração dos cristais que utilizamos, é oportuno mencioná-la aqui pela sua grande versatilidade. A coloração por radiação ionizante pode ser realizada a qualquer temperatura mesmo a temperatura de He líquido. Como fonte de radiação podem ser usados luz ultravioleta, raios-x, raios-gama, prótons e elétrons. O feixe de elétrons é a fonte mais vantajosa, por sua alta penetração. A desvantagem da coloração por radiação ionizante é a instabilidade dos centros de cor produzidos, já que não é criado um excesso do metal alcalino na matriz cristalina. Na prática este problema da instabilidade é contornado impurificando a matriz cristalina com certas impurezas que funcionam como uma espécie de armadilha para os centros de cor produzidos⁽⁹⁾.

1.c) Coloração Aditiva: Esta é a técnica que empregamos para a produção dos centros de cor. Consiste em manter o cristal a alta temperatura (próximo ao ponto de fusão), numa atmosfera de vapor de metal alcalino. O mecanismo de formação dos centros F é basicamente o seguinte: O metal alcalino é adsorvido na superfície do cristal, cedendo um elétron para a rede cristalina, sua presença na superfície do cristal forma um mínimo de energia para o íon halogeneto vizinho que se encontra no interior da rede, devido a alta mobilidade (o cristal é mantido a alta temperatura) o íon halogeneto migra para a superfície deixando uma vacância que posteriormente captura o elétron cedido pelo metal alcalino, formando assim o centro F, que migra para o interior do cristal, assim os centros que são produzidos ficam estatisticamente distribuídos por todo o volume da matriz cristalina. Uma nova camada na

superfície do cristal é formada e um excesso de metal alcalino é criado, logo os centros F produzidos são bastante estáveis. Ainda para garantir a distribuição estatisticamente uniforme dos centros F, após o término da coloração a temperatura é baixada bruscamente. A dificuldade da técnica de coloração aditiva é quando se trata de cristais como LiF, KF ou NaF, pois nessas matrizes o centro F apresenta uma mobilidade muito baixa (mesmo em alta temperatura), devido ao pequeno parâmetro de rede, tornando difícil porém não impossível a coloração aditiva. Para o desenvolvimento deste trabalho a técnica de coloração aditiva foi extremamente vantajosa, não só pela boa qualidade ótica dos cristais obtidos mas também pela sua grande simplicidade que a tornou facilmente acessível.

2) Sistema de Coloração Aditiva Desenvolvido.

Construímos no departamento um sistema de coloração aditiva para a coloração de cristais com boa qualidade ótica para utilização como meio ativo do LCC. O sistema é do tipo "heat-pipe", semelhante ao desenvolvido por L.F. Mollenauer⁽¹³⁾ que aperfeiçoou a técnica de C. Z. van Doorn⁽¹⁴⁾ justamente para colorir cristais com qualidade ótica para meio ativo de laser.

As principais vantagens do sistema de coloração aperfeiçoado por Mollenauer são:

i) Não é necessário a troca do metal alcalino a cada novo cristal submetido a coloração, podendo a mesma carga ser reutilizada várias vezes consecutivas. No sistema que desenvolvemos com uma carga de 50g de potássio metálico já foi possível colorir cristais mais de 30 vezes.

ii) Cristais óticamente polidos podem ser coloridos sem perda da qualidade ótica e ausência de tensões internas. Essa ausência de tensões é devido ao processo de resfriamento do cristal após feita a coloração, Este processo consiste num peque

no fluxo de gás N_2 seco, conduzindo a um resfriamento suficientemente lento para impedir o aparecimento de tensões internas no cristal e suficientemente rápido para impedir a formação de agregados (colóides) de centros F e garantir uma distribuição uniforme de centros F.

iii) A concentração dos centros F pode ser precisamente controlada pela pressão de vapor do metal alcalino estabelecida pela pressão do gás N_2 que é injetado para exercer uma espécie de efeito tampão (buffer) sobre o vapor de metal alcalino.

O sistema desenvolvido está ilustrado na figura 6. Muitas partes deste sistema foram por mim confeccionadas na oficina mecânica do DFCM, como por exemplo o sistema de içamento do forno (não representado na figura), o encanamento, e o próprio forno. A finalidade do forno é manter o tubo de coloração a $400^\circ C$ para que o metal alcalino depositado na parte inferior evapore. As dimensões do forno estão indicadas na figura. A resistência do forno é de 30 Ohms, foi feita de fio kanthal enrolada em forma de espiral em torno de um tubo de cimento refratário, cuja parede tem 1 cm de espessura. O isolamento externo do tubo foi feito com pó de diatomito. O forno pode atingir a uma temperatura de até $1000^\circ C$. O controle da temperatura é feito com um controlador da ENGRO mod 300 A.

O tubo de coloração é de aço inox tipo 431, tem 3,6 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. A haste para introdução da amostra também é de aço inox. Inicialmente a parte inferior da haste, onde se localiza a resistência e o suporte da amostra, era de níquel, pois nessa região a temperatura é alta ($700^\circ C$ tratando-se de coloração de KCl) e a corrosão pelo metal é bastante intensificada. Porém surgiu um problema na solda de prata do níquel com o aço inox; esta solda não resistia a alta temperatura. Assim sendo optamos por uma haste de introdução da amostra inteiramente de aço inox, e após um longo período de operação não se nota qual

Fig. 6. Sistema de Coloração Aditiva Construído.

quer sinal de corrosão. O suporte de amostra continua sendo de níquel e possui pequenos orifícios com a finalidade de permitir uma substituição gradual de vapor de metal alcalino pelo gás N_2 , após a coloração, durante o processo de resfriamento, evitando assim do vapor de metal alcalino se condensar sobre a amostra, danificando a superfície. A resistência da haste é de fio kanthal e tem por finalidade aquecer a amostra até próximo ao ponto de fusão, e o controle da temperatura é feito pela corrente fornecida. Uma tela de aço inox é posicionada dentro do tubo de coloração na região limite entre o gás N_2 e o vapor de metal alcalino (temos utilizado o potássio), nesta região o vapor de potássio atinge o ponto de orvalho. A tela tem então por finalidade impedir que as gotas do metal alcalino cresçam e caiam diretamente na região de alta temperatura, onde podem sofrer violentas explosões arremessando fragmentos para a parte superior do tubo, diminuindo assim a pressão de vapor e fazendo com que a reposição do metal potássio seja mais frequente (como na técnica de van Doorn). O circuito de água tem por finalidade proteger os anéis de vedação de um aquecimento excessivo. O vácuo-manômetro é para controlar a pressão do gás N_2 que controla a pressão do vapor de potássio. O sistema de vácuo é composto por apenas uma bomba mecânica, que produz um vácuo de aproximadamente 10^{-3} torr.

O procedimento para a coloração aditiva em KCl é o seguinte: O sistema é evacuado até 10^{-3} torr, a seguir injeta-se N_2 até uma pressão de 4 torr para produzir aproximadamente 10^{17} centros F/cm^3 (durante 3h, numa temp. de $700^\circ C$). A válvula de esfera indicada na figura 6 é fechada e a temperatura da amostra é aumentada até $700^\circ C$, então o tubo de coloração é introduzido no forno que já encontra-se a $400^\circ C$ para evaporar o potássio metálico. A amostra fica na região do vapor de potássio e os centros são então produzidos. Para retirar o cristal já colorido o tubo de coloração é retirado do forno e a seguir a resistência da haste também é

desligada e então injeta-se um pequeno fluxo de N_2 para esfriar a amostra até a temperatura ambiente. Para proteger a carga de potássio após a retirada da amostra, é feito novamente vácuo e injetado N_2 até a pressão atmosférica. Os cristais obtidos são de boa qualidade, a coloração é bem uniforme mesmo em cristais com 10 mm de espessura e a qualidade da superfície é inalterada, embora não dependemos desse último resultado, uma vez que preferimos polir os cristais após a coloração. Também não notamos a formação de agregados como F_2 (dois centros F acoplados) ou F_3 no espectro de absorção ótica.

3) Preparação dos Cristais de $KCl:Li^+$ c/centros $F_A(II)$.

Os cristais de KCl impurificados com 1 mol % de LiCl são crescidos aqui no DFCM pela técnica de CZOCHRALSKI. E os centros F são produzidos pela técnica descrita anteriormente. Para criar os centros $F_A(II)$, ou seja acoplar os centros F a impurezas de Li^+ usamos um método mais simplificados do que aquele descrito na secção A.2, em vez de irradiar o cristal a uma temperatura de $-30^\circ C$ e com uma fonte de luz verde, fizemos a irradiação a temperatura ambiente, durante o polimento e depois expondo ainda o cristal por 5 min numa lâmpada de tungstênio (sem filtro). Não notamos diferença dos dois processos na eficiência do laser.

O polimento de cristais iônicos exige certos cuidados, pois são higroscópicos e tratando-se de meio ativo de laser é fundamental um bom polimento. A técnica que utilizamos para o polimento é a seguinte: A lapidação é feita com alumina com granulação de 5 μm e etileno glicol numa matriz de vidro, para o polimento usamos óxido de cério (granulação de 0.5 μm) e etileno glicol numa matriz de cera e para a limpeza da superfície do cristal utilizamos um pano de algodão sobre uma matriz de vidro com alumina 0,05 μm e etanol absoluto. Após o polimento as bordas do cristal são clivadas e aproveita-se apenas a região central do cristal pa-

ra minimizar o efeito lente (curvatura da superfície no processo de polimento). As dimensões finais são da ordem de 2 x 5 mm (determinada por comodidade prática) e espessura em torno de 2,6 mm (determinada em função dos requisitos teóricos da cavidade ótica do laser, conforme demonstrado na secção III-A.6).

Existe um ótimo de concentração de centros $F_A(II)$ no meio ativo do laser e nós determinamos este valor. O resultado está na figura 7. No eixo x está a concentração dos centros F_A e

Fig. 7. Curva de otimização da concentração de centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$.

no y a eficiência do laser (a razão entre a potência de saída do LCC e a potência de bombeamento). No levantamento da curva foram tomados cristais com diferentes concentrações de centros F, ou seja, diferentes concentrações de centros $F_A(II)$, já que está é determinada pelo nº de centros F, pois a concentração da impureza de Li^+ é 10^3 vezes superior (1 mol % = $1,6 \times 10^{20}$ átomos/cm³). A espessura dos cristais é praticamente a mesma (2,7 mm) com o propósito de não alterar muito os parâmetros da cavidade, evitando assim a necessidade de um novo alinhamento do laser. Todos os cristais tinham a mesma concentração de Li^+ , A conversão dos centros F para F_A foi feita da maneira usual (irradiando o cristal c/ luz branca por 5 min a temp. amb.). Após retirar o cristal do LCC o mesmo era imediatamente montado num outro criostato e levado ao espectrofotômetro (CARY 17) para levantar a curva de absorvância (densidade ótica) a temp. de nitrogênio líquido (TN₂L). A permanência do cristal a temperatura ambiente por um tempo prolongado faz com que os centros $F_A(II)$ sejam destruídos . O cálculo da concentração foi feito utilizando a fórmula de Smakula:

$$N_f = 0,87 \times 10^{17} \frac{n^2}{(n^2 + 2)^2} k W$$

Onde N é a concentração de centros de cor (cm⁻³)
 n é o índice de refração do KCl em 550 nm ($n = 1,493$)
 W é a largura da banda de absorção a meia altura (eV)
 f é a força do oscilador (cm⁻¹)
 k é o coeficiente de absorção no pico da banda (cm⁻¹)

Em função da densidade ótica D.O. k é expresso como:

$$k = \frac{2,303 \times D.O.}{X}$$

onde X é a espessura em cm da amostra.

Para empregar esta fórmula na determinação da concentração de centros F_A algumas considerações foram feitas: A banda F_A consiste

de dois picos de absorção, um em 550 e outro em 630 nm (ver fig. 3). A fórmula de Smakula foi empregada no pico em 550, pois este é mais resolvido do que o pico em 630 nm o que permite a determinação de W sem muito erro. A força do oscilador para esta transição foi determinada do seguinte modo: Para o caso de centro F em KCl $f = 0,9$. Quando os centros F são acoplados com impurezas de Li^+ , o estado triplamente degenerado é dividido, ficando um nível duplamente degenerado (absorção em 550 nm) e outro nível simples (absorção em 630 nm). Como a área da banda de absorção do nível duplamente degenerado é duas vezes maior do que a do nível simples, pela definição da força do oscilador⁽¹⁵⁾ para o nível duplamente degenerado $f = 0,6$.

A grande dispersão na determinação da eficiência no ponto $\{(3,7);(0,6)\}$ (da figura 7) deve-se ao fato da emissão laser neste cristal ser baixa e portanto a medida exata da potência de saída (menor que 1 mW) ser prejudicada devido a flutuações do medidor de potência fototérmico (SCIENTECH 362). E a grande dispersão na determinação da concentração, no ponto $\{(12,);(1,0)\}$ deve-se ao fato do cristal absorver muito de modo que foi necessário reduzir sua espessura e de acordo com a lei de propagação de erros esta redução da espessura aumenta o erro na determinação de N .

A curva encontrada tem a mesma forma da curva encontrada pelos autores da referência 16, porém ela está deslocada em relação a nossa. O valor ótimo da concentração que encontramos é em torno de $6,5 \pm 0,4 \times 10^{16}$ centros F_A / Cm^3 enquanto que os autores da ref. 16 encontraram 3×10^{16} centros F_A / cm^3 . Na referência 16 os autores não dão detalhes de como calcularam a concentração dos centros $F_A(II)$ para que possamos justificar a possível causa do deslocamento entre os dois resultados. Na literatura não existe outros trabalhos semelhantes para que possamos comparar, no entanto em muitas publicações de laser de centro de cor

($F_A(II)$ em $KCl:Li^+$) que operam com alta eficiência energética utilizam concentrações muito próxima ao valor ótimo que encontramos. Salientamos também que o procedimento utilizado para a nossa experiência é diferente da ref. 16, pois os autores registraram a intensidade da fluorescência em vez da própria emissão laser como em nosso procedimento. Devemos admitir que nosso procedimento foi realmente mais difícil, no entanto com nossos resultados ficou evidenciado de que mesmo com concentrações de centros fora do ponto ideal cuja intensidade da fluorescência é baixa, ainda é possível observar a ação laser. Esta curva de otimização tem sido fundamental para a execução do plano de trabalho planejado com o laser de centro de cor, uma vez que o único laser de Ar^+ disponível, fornecia uma potência máxima de 700 mW em 514 nm, então escolhendo cristais com concentrações próximas ao valor ótimo compensamos este inconveniente.

A diminuição da fluorescência para baixas concentrações é bastante óbvia, no entanto para altas concentrações não é muito simples de se entender. Uma possível causa poderia ser atribuído a algum centro F no estado excitado que absorve em $2,7 \mu m^{(17)}$. Um outro fator poderia ser pelo fato do bombeamento ser em 514 nm, pois nesta região a banda dos centros F remanescentes está superposta a banda F_A , competindo portanto na absorção do feixe de bombeamento, no entanto mesmo bombeando a banda em 630 nm longe da banda F, este comportamento da diminuição da fluorescência ocorre. Logo a explicação da ref. 17 parece ser razoável.

4) Preparação dos Cristais de $KCl:Na^+$ com Centros $F_B(II)$

Estes cristais também são crescidos no DFCM utilizando a técnica de CZOCHRALSKI. A impurificação do KCl é feita com 2 mol % de NaCl. O método de coloração é o mesmo utilizado para o $KCl:Li^+$.

Não conseguimos observar a ação laser neste sistema, no entanto fizemos um investimento muito grande para dominar o processo de conversão de centros F para centros $F_B(II)$, que são técnicas divulgadas com poucos detalhes na literatura.

A redução da eficiência de bombeamento para os $F_B(II)$ devido aos centros $F_A(I)$, $F_B(I)$ e também os centros F é um fato bem conhecido⁽⁸⁾. Conforme já foi comentado na secção A.3, estes centros indesejáveis podem ser convenientemente eliminados; O excesso de centro F pode ser evitado no processo de coloração, os centros $F_A(I)$ reorientados numa posição perpendicular ao plano de polarização do feixe incidente e os centros $F_B(I)$ têm suas orientações estatisticamente distribuídas ao longo de $\langle 100 \rangle$ e $\langle 010 \rangle$ num dado plano cristalino, logo para uma orientação conveniente do cristal em relação ao plano de polarização do feixe de bombeamento apenas 1/3 dos centros absorvem o feixe de bombeamento.

Para converter os centros $F_B(II)$ de uma maneira eficiente o procedimento lógico é irradiar o cristal na banda F com a luz polarizada ao longo de uma das direções cristalográficas do cristal. A temperatura ideal para esta conversão⁽¹⁸⁾ é $T = -30^\circ\text{C}$. Ao contrário do processo de conversão para os centros $F_A(II)$, os centros $F_B(II)$ requerem um tempo longo de irradiação (1 h ou mais) e uma potência razoável (1W), que é obtida com um laser de Ar^+ em 514 nm. Este longo tempo de exposição é para reorientar os centros $F_A(I)$. Mas verificamos que esta não é a única razão para o longo tempo de irradiação. Além desta reorientação dos centros $F_A(I)$ ocorre também um aumento dos centros $F_B(I \text{ e } II)$. Comprovamos isto da seguinte maneira: Convertemos os centros pela técnica usual, a seguir levamos o cristal para o espectrofotômetro e determinamos o espectro de absorção, então irradiamos o cristal com o próprio feixe do espectrofotômetro em 520 nm

(um dos picos da banda $F_A(I)^{(7)}$), por um tempo de 30 minutos e notamos que este pico diminui e um dos picos da banda $F_B(I)$ em 640 nm cresce. O resultado está na figura 8. A comprovação foi feita para os centros $F_B(I)$, pois os centros $F_B(II)$ tem sua banda de absorção totalmente superposta. Mas se levarmos em conta o possível mecanismo pelo qual este processo ocorre, notaremos que é perfeitamente possível esperar um acréscimo dos centros $F_B(II)$. O possível mecanismo está baseado no fato de que a reorientação é um processo de migração do defeito na rede cristalina e nessa migração os centros $F_A(I)$ podem encontrar uma impureza alinhada com o centro formando assim centros $F_B(I)$ e a mesma probabilidade de encontrar uma impureza ortogonal ao centro, formando então centros $F_B(II)$. Essa comprovação pode efetivamente ser feita observando o espectro de emissão dos centros, já que estão bem separados. Pelo que observamos durante as tentativas de obter a ação laser, que um longo tempo de irradiação com a linha 514 nm do laser de Ar^+ aumenta a luminescência dos centros $F_B(II)$: Caso a reorientação dos centros $F_A(I)$ aumentasse apenas os centros $F_B(I)$ o resultado seria justamente oposto, e não seria aconselhável irradiar o cristal por um longo período, uma vez que os centros $F_A(I)$ podem ser reorientados totalmente e não mais absorver o feixe de bombeamento convenientemente polarizado, o que não acontece com os centros $F_B(I)$.

Caso dispuséssemos de uma fonte de bombeamento mais potente, certamente já teríamos observado a ação laser neste sistema.

Fig. 8. O espectro de absorção na parte superior é do cristal de $\text{KCl}:\text{Na}^+$ com centros $F_A(I)$, $F_B(I)$ e $F_B(II)$ convertidos após irradiação na banda F. O espectro da parte inferior foi obtido após a irradiação adicional em 590 nm. Nota-se claramente que o pico $F_{A_1}(I)$ diminui e o $F_{B_1}(I)$ aumenta.

CAPÍTULO III

CAVIDADE ÓTICA RESSONANTE

A. Fundamentos Teóricos.

1) Análise do Feixe de Laser.

O feixe de laser tem um comportamento semelhante a uma onda plana; no entanto, a distribuição de intensidade varia com a distância perpendicular ao eixo de propagação, sendo altamente concentrada próximo a este eixo quando se trata do modo fundamental de propagação como será mostrado a seguir. Outro desvio de onda plana é a frente de fase que é levemente curvada.

Uma componente do campo eletromagnético satisfaz a equação de onda:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad (1)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ é a constante de propagação da onda no meio

Sabemos que a onda plana tem a solução da forma $F = E_0 \exp(-ikz)$. Tratando-se de um feixe de laser, introduzimos nesta solução um fator de correção $\psi(x,y,z)$ que leva em conta o desvio de onda plana; ou seja a não uniformidade da distribuição de intensidade na seção do feixe e a curvatura da fase:

$$E = E_0 \psi(x,y,z) \exp(-ikz) \quad (2)$$

Resta então saber qual a expressão para $\psi(x,y,z)$. Substituindo (2) em (1) temos:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

Como E varia pouco com z, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0$

A equação (3) tem a mesma forma da equação de Schrödinger dependen-

te do tempo.

Uma solução tentativa para (3) é

$$\psi = \exp \left\{ -i(F(z) + \frac{k}{2q(z)} r^2) \right\} \quad (4)$$

onde $r^2 = x^2 + y^2$ e $F(z)$ é o deslocamento de fase complexa associada com a propagação do feixe, $q(z)$ é um parâmetro do feixe associado com a não uniformidade da distribuição de intensidade com a variação da distância r perpendicular ao eixo de propagação. Este parâmetro $q(z)$ também descreve a curvatura da frente de fase.

A solução acima para o feixe de laser fornece como distribuição de intensidade uma Gaussiana. Este modo de propagação de um feixe de laser é denominado "modo fundamental". Existem outras soluções para a equação (3) que formam um conjunto completo e ortogonal de funções (modos de propagação). Uma distribuição qualquer de luz monocromática pode ser expandida em termos desses modos de propagação.

Discutiremos em mais detalhes apenas o modo fundamental de propagação, por se tratar do modo de propagação do feixe do laser de centro de cor desenvolvido.

Substituindo (4) em (3) e comparando os termos de igual potência em r , uma das relações obtidas é:

$$q' = 1 \quad (5)$$

$$\text{integrando temos, } q_2 = q_1 + z \quad (6)$$

onde q_2 é o parâmetro do feixe num plano (de saída), q_1 o parâmetro num outro plano (de entrada) e z a distância entre estes planos. Expressando o parâmetro q em termos de dois outros parâmetros reais $R(z)$ e $w(z)$ pela equação

$$1/q = 1/R - i \lambda / \pi w^2 \quad (7)$$

Quando eq.(7) é substituída em (4) o significado físico desses parâmetros reais vem à tona: $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda que passa pelo eixo de propagação do feixe em z . $w(z)$ é a meia largura da Gaussiana (fig 9) quando a amplitude E decresce de $1/e$ do seu valor máximo E_0 , ou seja $w(z)$ é uma medida do decaimento de E com a distância r .

Fig. 9. Distribuição de E do modo fundamental de propagação.

Comumente w é denominado de raio do feixe ou dimensão da mancha "spot size".

Quando o feixe é estrangulado a um diâmetro mínimo de $2w_0$ a frente de fase é plana e medindo z a partir deste estrangulamento podemos obter expressões bastante simples para os parâmetros reais $w(z)$ e $R(z)$ do feixe Gaussiano. No estrangulamento o parâmetro $q(z)$ é puramente imaginário:

$$q_0 = i \pi w_0^2 / \lambda \quad (8)$$

a uma distância z , $q(z) = q_0 + z = i \pi w_0^2 / \lambda + z \quad (9)$

Substituindo $q(z)$ da eq. (7) em (9) e separando as partes real e imaginária, obtemos:

$$w(z) = w_0 \left[1 + (\lambda z / \pi w_0^2)^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$R(z) = z \left[1 + (\pi w_0^2 / \lambda z)^2 \right] \quad (11)$$

Conforme sugere a equação (10) a variação de w com a distância z é uma hipérbole que está representada na figura 10.

Fig. 10. Feixe Gaussiano com cintura w_0 e curvatura da frente de fase $R(z)$.

O ângulo de inclinação das assintóticas expressa a divergência do feixe e é obtido fazendo a aproximação de campo distante, $z \gg z_r$. Onde z_r é o intervalo de Rayleigh (região onde o feixe fica colimado). Esta região é compreendida do ponto $z = 0$ até onde $w(z)$ aumenta de um fator $2^{1/2}$,

$$\log z_r = 2\pi w_0^2 / \lambda \quad (12)$$

2) Matriz Raio

Este formalismo é introduzido com a finalidade de determinarmos o intervalo de estabilidade da cavidade que utilizamos no presente trabalho.

Um raio paraxial ao atravessar um elemento ótico qualquer como por exemplo o da figura 11, um comprimento d de espaço livre, tem seus parâmetros de saída (r_2' e r_2) relacionados com os parâmetros de entrada (r_1' e r_1) de uma maneira linearmente dependente, portanto estes parâmetros podem ser escritos numa forma matricial:

$$\begin{vmatrix} r_2 \\ r_2' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} \begin{vmatrix} r_1 \\ r_1' \end{vmatrix}$$

Fig. 11. Comprimento "d" de espaço livre.

Para o elemento da figura 11, $A=1$, $B=d$, $C=0$ e $D=1$.

Para uma sequência de componentes óticos a matriz raio (ou matriz de transferência) T pode ser expressa como um multiplicação das matrizes dos componentes individuais. Outra propriedade da matriz T é sua reciprocidade; ou seja $\det T = 1$.

3) Condição de Estabilidade

Uma cavidade ótica é dita estável quando a distribuição do campo eletromagnético de um modo de propagação se reproduz nela mesma em forma e fase relativa após um percurso ida e volta no sistema. Esta condição de auto consistência pode ser expressa usando a relação

$$q(z_1 + \text{percurso ida e volta}) = q(z_1) \quad (13)$$

A lei do ABCD⁽¹⁹⁾ estabelece que o parâmetro de feixe complexo de um feixe Gaussiano muda quando este atravessa um sistema ótico de acordo com a seguinte expressão:

$$q_2 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D} \quad (14)$$

onde q_1 é o par. de entrada, q_2 é o par. de saída e A, B, C e D elementos da matriz T .

Pela condição (13) a expressão (14) fica.

$$q(z_1) = \frac{Aq(z_1) + B}{Cq(z_1) + D} \quad (15)$$

Resolvendo (15) e usando a propriedade da reciprocidade de T,

$$(AD - BC) = 1, \quad \text{encontramos:} \quad 1/2$$

$$1/q(z_1) = - (A-D)/2B - i \frac{\{1 - (A+D)^2/4\}}{B} \quad (16)$$

Comparando a eq. (16) com (7), temos:

$$\pi_w^2(z_1)/\lambda = \frac{B}{\{1 - (A+D)^2/4\}} \quad 1/2 \quad (17)$$

Como $w(z_1)$ (o raio do feixe) é um parâmetro real, $(A+D)/2$ deve satisfazer a seguinte condição:

$$-1 < \frac{A + D}{2} < 1 \quad (18)$$

Logo a cavidade é estável se a condição acima for satisfeita.

4) Intervalo de Estabilidade para a Cavidade do LCC na Configuração Linear.

A cavidade ótica utilizada no LCC está esquematizada na figura 12.

Fig. 12. Cavidade ótica do LCC na configuração linear.

Esta cavidade (fig 12) pode ser representada de uma forma equivalente como mostra a figura 13a, onde os espelhos esféricos E_2 e E_3 são substituídos por lentes, e os espelhos planos E_1 e E_4 por espelhos esféricos com raio de curvatura R_1 e R_4 . O objetivo de representar a cavidade na forma linear equivalente é para simplificar a análise, uma vez que nesta forma já existem sistemas semelhantes estudados⁽¹⁹⁾.

Fig. 13. A) Sistema equivalente de lentes da figura 12. B) Sistema reduzido a uma lente interna. C) Cavidade reduzida a nenhuma lente interna.

A cavidade com uma lente interna já foi estudada por Kogelnik et al⁽¹⁹⁾ e (20). O sistema foi analisado utilizando certas regras de imagens, que permitem a substituição da combinação de um espelho e uma lente, por um único espelho equivalente. Assim o sistema resultante fica com apenas dois espelhos e fórmulas padronizadas podem facilmente serem aplicadas.

No caso da cavidade do LCC temos dois espelhos intracavidade (o sistema equivalente fica com duas lentes internas). O problema então consiste em reduzir este sistema para uma cavidade vazia (sem lentes internas).

Aplicando a regra de imagem para encontrar um espelho equivalente a lente E_3 e espelho E_4 de acordo com Kogelnik, o sistema fica reduzido conforme ilustra a figura 13b. Onde

$$d' = d_{23} - d_{34}f/(d_{34} - f) \quad (19)$$

$$R_4' = R_4 f^2 / (d_{34} - f)(d_{34} - R_4 - f)$$

$$\text{como } R_4 = \infty \quad R_4' = f^2 / (d_{34} - f) \quad (20)$$

Aplicando novamente a regra de imagem, chegamos finalmente a cavidade equivalente vazia, mostrada na figura 13c. Onde

$$d = d_{23} - d_{34}f/(d_{34} - f) - d_{12}f/(d_{12} - f) \quad (21)$$

$$R_1' = R_1 f^2 / (d_{12} - f)(d_{12} - R_1 - f)$$

$$\text{como } R_1 = \infty \quad R_1' = f^2 / (d_{12} - f) \quad (22)$$

Os elementos da matriz de transmissão para o sistema reduzido da figura 13c são bastante conhecidos⁽¹⁹⁾:

$$A = (1 - 2d/R_1') \quad e \quad D = (1 - 2d/R_1')(1 - 2d/R_4') - d/R_1'$$

Com a condição de estabilidade (18) e definindo uma pequena medi-

da de ajuste δ a distância d_{23} :

$$\delta \equiv d_{23} - 2f \quad (23)$$

e com a condição $d_{34} > d_{12}$ temos

$$f^2/(d_{12} - f) < \delta < f^2/(d_{34} - f) + f^2/(d_{12} - f) \quad (24)$$

δ é conhecido como o intervalo de estabilidade.

Outro parâmetro importante é o estrangulamento do feixe na região do meio ativo (w_0). Este parâmetro é dado por⁽²⁰⁾

$$(\pi w_0^2/\lambda)^2 = \frac{d(R'_1 - d)(R'_4 - d)(R'_1 + R'_4 - d)}{(R'_1 + R'_4 - 2d)^2} \quad (25)$$

Para os parâmetros que utilizamos na cavidade: $f=3.75$ cm ;

$d_{12} = 27$ cm ; $d_{34} = 37$ cm, o intervalo de estabilidade é numericamente dado por:

$$0,61 < \delta < 1,03$$

e o estrangulamento do feixe $w_0 = 40$ μ m.

Segundo K. W. Giberson et al⁽²⁶⁾ este tipo de cavidade tem na verdade dois intervalos de estabilidade que não se superpõe. Um dos intervalos é este que demonstramos, o outro é dado por:

$$0 < \delta < f^2/(d_{34} - f) \quad (26)$$

Quando $d_{12} < d_{34}$.

Este intervalo é o mesmo obtido por Kogelnik et al⁽²⁰⁾ para o caso de apenas uma lente interna. Experimentalmente comprovamos que o intervalo de estabilidade dado por(26) está de perfeito acordo.

5) Intervalo de Estabilidade da Cavidade do LCC na Configuração Anel.

A cavidade mostrada na figura 12 pode ser mudada para uma outra configuração pela simples rotação de um ângulo apropriado dos espelhos E_1 e E_2 , esta configuração é denominada de anel e está ilustrada na figura 14. A razão do espelho adicional E_5 será explicada mais adiante.

Fig.14. Cavidade ótica do LCC na configuração anel.

Os elementos A e D da matriz de transmissão para uma cavidade em anel com 4 espelhos em anel são dados por Pigrod⁽²¹⁾: Para o caso particular da cavidade do LCC, estes elementos se tornam bastante simplificados, pois $R_1 = R_4 = \infty$ e $f_2 = f_3 = f$ então temos:

$$A = 1 - d_{23}/f - 2d_{34}/f - 2d_{41}/f + d_{23}d_{34}/f^2 + d_{23}d_{41}/f^2$$

$$D = 1 - 2d_{12}/f - d_{23}/f + d_{12}d_{23}/f^2$$

Utilizando a condição de estabilidade (18)

$$-1 < A + D)/2 < 1$$

e também a definição dada pela equação (23) $\delta \equiv d_{23} - 2f$, o intervalo de estabilidade da cavidade em anel é portanto

$$0 < \delta < 4f^2/(d_{12} + d_{34} + d_{41} - 2f) \quad (27)$$

6) Compensação de Astigmatismo.

Como os espelhos E_2 e E_3 da cavidade (fig.12), estão fora de centro, estão sujeitos a uma aberração acromática de imagem denominada de astigmatismo. Felizmente o meio ativo em ângulo de Brewster também produz astigmatismo que pode compensar o astigmatismo dos espelhos fora de centro.

Este problema foi tratado por Kogelnik et al⁽²⁰⁾. Para a cavidade do LCC a mesma análise foi seguida, mas levando em conta que a cavidade desenvolvida tem dois espelhos inclinados: Para um feixe não paraxial incidente num dos espelhos, há dois pontos de focalização; um no plano horizontal e outro no plano vertical. Estas duas distâncias focais estão relacionadas com a distância focal f do feixe paraxial (isto é, sem aberração), do seguinte modo⁽²²⁾

$$f_x = f/\cos \theta \quad (28)$$

$$f_y = f \cdot \cos \theta$$

Onde θ é o ângulo de incidência.

As distâncias efetivas que o feixe atravessa num cristal em ângulo de Brewster com espessura t e índice de refração n , são dadas por:

$$\begin{aligned} d_x &= t \{ n^2 + 1 \}^{1/2} / n^2 \\ d_y &= t \{ n^2 + 1 \}^{3/2} / n^4 \end{aligned} \quad (29)$$

Estas relações são obtidas com o auxílio da lei de Snell. Redefi-

nindo um intervalo de estabilidade para cada plano:

$$\begin{aligned}\delta_x &\equiv d_x - 2f_x \\ \delta_y &\equiv d_y - 2f_y\end{aligned}\tag{30}$$

A compensação astigmática ocorre quando há uma apreciável superposição dos dois intervalos de estabilidade definidos em (30), ou seja, quando

$$\begin{aligned}\delta_x - \delta_y &= (d_x - d_y) - 2(f_x - f_y) \\ &= t(n^2 - 1) \{n^2 + 1\}^{1/2} / n^4 - 2f \sin\theta \operatorname{tg}\theta = 0 \\ 2f \sin\theta \operatorname{tg}\theta &= t (n^2 - 1) \{n^2 + 1\}^{1/2} / n^4\end{aligned}\tag{31}$$

Notemos que dois parâmetros podem ser variados para haver a compensação astigmática; t e θ . Experimentalmente é mais conveniente ajustar a espessura t do meio ativo, pois o arranjo geométrico da cavidade é fixo não permitindo muita flexibilidade para o ajuste de θ .

A importância da compensação astigmática na cavidade do laser é basicamente por duas razões: Preservar as condições de estabilidade e fornecer uma boa definição do foco no meio ativo, tanto do feixe do laser como do feixe de bombeamento, garantindo assim uma boa eficiência da cavidade.

B. Descrição Experimental da Cavidade Ótica.

1) Características Gerais.

A cavidade desenvolvida é classificada como sendo do tipo X com 2 espelhos intracavidade astigmaticamente compensados. Ela apresenta muitas vantagens em relação a cavidade do tipo V que tem

apenas um espelho intracavidade, e do tipo Z que tem também 2 espelhos intracavidade. A cavidade do tipo V é mais comumente usada na maioria dos trabalhos publicados sobre LCC, e também é a cavidade utilizada no LCC comercial.

A principal vantagem da cavidade do tipo X é a sua geometria que permite facilmente a conversão de configuração linear para a configuração em anel. Essa dualidade de configuração para o LCC é bastante cômoda, por se tratar de radiação infravermelha que não pode ser vista diretamente, tornando extremamente difícil o alinhamento direto da configuração em anel. Assim o laser é montado inicialmente na configuração linear, na qual é facilitado enormemente o ajuste de E_2 e E_3 , a seguir então o sistema é convertido para configuração anel por meio de uma simples rotação dos espelhos extremos E_1 e E_4 (ver figuras 12 e 14). As vantagens da utilização de uma cavidade em anel para aplicações em espectroscopia de alta resolução será discutida mais adiante. A conversão linear p/ anel só é possível graças a uma apreciável superposição do intervalo de estabilidade das duas configurações, isso é facilmente visto em termos numéricos, substituindo os parâmetros utilizados no LCC nas expressões deduzidas do intervalo de estabilidade, equações (26) e (27):

Os parâmetros utilizados são: $d_{12} = 27$ cm; $d_{34} = 37$ cm; $d_{41} = 51$ cm
 $f = 3,75$ cm

então $0 < \delta_{\text{linear}} < 0,42$ cm e $0 < \delta_{\text{anel}} < 0,52$ cm

Outra vantagem da cavidade tipo X que utilizamos, é o fato dos espelhos esféricos E_2 e E_3 (fig.12) terem espelhamento metálico (prata), sendo altamente refletivos em toda a região do infravermelho próximo, então a troca de um meio ativo para operar em outro intervalo, requer apenas a substituição de E_1 e E_4 e em alguns casos nem há necessidade desta substituição.

Segundo M. H. Dunn e A. I. Ferguson⁽²⁴⁾, devido ao arranjo simétrico dos espelhos fora de centro E_1 e E_2 (fig.12) o astigmatismo nesta cavidade é compensado também dentro do meio ativo além da compensação astigmática para satisfazer o critério de estabilidade, discutido na secção A.6 deste capítulo. Assim é produzido um foco dentro do meio ativo bem definido tanto do feixe de bombeamento como do modo de LCC, logo a eficiência energética é melhor. Esta compensação astigmática total, já não ocorre na cavidade do tipo V que possui apenas um espelho fora de centro, pois a compensação astigmática só ocorre após um trajeto ida e volta do feixe na cavidade; ou seja, a cavidade só é astigmaticamente compensada no que diz respeito a estabilidade do modo do laser, mas ela não é compensada dentro do meio ativo.

2) Descrição dos Componentes Óticos.

A figura 15 mostra a cavidade ótica na configuração linear, com todos os componentes óticos.

O espelho plano E_1 é um espelho dicrônico; ou seja é altamente transmissivo para o feixe de bombeamento (linha 514nm do laser de Ar^+) e altamente refletivo para o feixe do LCC (em $2,7\mu m$) Este espelho com esta característica possibilita que o bombeamento seja longitudinal, casando assim com o modo do LCC, tornando assim a cavidade mais eficiente energeticamente. O substrato do espelho E_1 é de vidro EK-7, e o filme é de multiplas camadas.

Os espelhos E_2 e E_3 são espelhos esféricos com raio de curvatura de 75 mm e diâmetro de 12,5 mm. O espelhamento é de prata com um filme protetor de MgF_2 . A finalidade desta película protetora é evitar que a prata seja oxidada, já que esta é altamente reativa, e a oxidação reduz sua alta refletividade de 98% (sem filme protetor)⁽²⁵⁾. A desvantagem do filme protetor é que ele reduz um pouco a refletividade do filme metálico. A escolha do MgF_2 como

Fig. 15. Cavidade ótica do LCC com elemento de sintonia e os parâmetros utilizados.

filme protetor, é devido a sua boa transparência em $2,7\mu\text{m}$, e também porque ele não reage com a prata, como acontece com o filme de quartzo (SiO_2). A principal desvantagem do MgF_2 é sua baixa resistência mecânica, requerendo certos cuidados no manuseio dos espelhos. Para o espelhamento, além da prata existem outros materiais alternativos, como por exemplo o ouro que apresenta uma refletância tão boa quanto a prata. O ouro tem uma vantagem em relação a prata; sua superfície é bastante inerte e portanto dispensa o filme protetor, preservando assim sua propriedade de possuir uma alta refletividade. Não optamos pelo espelhamento com ouro, pela seguinte razão: A refletividade do ouro é boa no infravermelho, no entanto ela cai muito no visível, principalmente no verde, sendo de apenas 47% para 514 nm, o que deixa de ser interessante, pois um dos espelhos esféricos, mais precisamente o espelho E_2 (fig.15) é também usado para concentrar o feixe de bombeamento no meio ativo e como dependemos de uma boa eficiência energética do LCC (devido ao problema já citado da baixa potência disponível no laser de Ar^+), esta opção de espelhamento fica totalmente descartável. A opção de espelhamento com ouro seria bastante acertada, caso dispuséssemos de um laser de Kr^+ (uma 2ª opção para o bombeamento do LCC, conforme discutido no capítulo II), pois para a linha em 647 nm do laser de Kr^+ a refletividade do ouro é ainda muito boa. O substrato utilizado para estes espelhos é de vidro BK-7.

O espelho E_4 é o acoplador de saída. A refletância é de 80% em $2,7\mu\text{m}$, para realimentar a cavidade, outra parte da radiação é absorvida pelo substrato do espelho (17%) e o restante constitui no feixe de saída do LCC. O substrato deste espelho é de quartzo infrasil, que apresenta uma razoável transmitância em $2,7\mu\text{m}$ (em torno de 80%). Os materiais mais transparentes no infravermelho próximo como a fluorita (CaF_2) e a Safira são mais indicados para servirem de substrato, porém o polimento desses materiais não é muito fácil, enquanto que p/ o quartzo o polimento é re-

lativamente simples, uma vez que as técnicas são bem conhecidas.

As janelas de fluorita estão em ângulo de Brewster para evitar perdas por reflexão do modo do LCC. A espessura das janelas é de 2 mm. O corte a lapidação e o polimento dessas janelas foram feitos na oficina de ótica do DFCM. O que exigiu um grande esforço por parte dos técnicos, pois foi a primeira vez que se trabalhou com este material, sendo necessário o domínio da técnica de polimento que é pouco divulgada na literatura. No início dos testes com o laser, chegamos a operar com as incômodas janelas de KBr, que necessitavam constantemente de um novo polimento, por serem higroscópicas.

O prisma de safira para a sintonia intracavidade é isósceles com 1 cm de lado. Este prisma fica em ângulo de Brewster ($=60^\circ$ p/ $2,7 \mu\text{m}$). O prisma também foi confeccionado na oficina de ótica do DFCM, e da mesma forma que a fluorita, seu polimento nas dependências da oficina de ótica foi inédito. A dificuldade foi bem maior do que a fluorita, pois a dureza da safira é próxima do diamante. A técnica de polimento consistiu em usar pasta de diamante numa matriz de cobre. A safira é o material mais indicado para prisma no infravermelho próximo, pois além de não ser higroscópica (como o caso dos cristais iônicos), tem uma dispersão de 3×10^{-5} rad/nm, superior a dos cristais iônicos.

Todos os espelhos foram também confeccionados na oficina de ótica do DFCM deste Instituto.

O ângulo 2θ da inclinação dos espelhos esféricos E_2 e E_3 é de 14° . Usando então a expressão (31) da pg. 40 (condição para a compensação astigmática na cavidade), podemos determinar a espessura t do meio ativo:

$$t = 2,6 \text{ mm}$$

Temos notado que esta espessura não é tão crítica. Isso também já foi observado por outros autores⁽²⁶⁾.

3) Descrição do Sistema Mecânico.

A finalidade do sistema de vácuo é para prover isolamento térmico ao meio ativo que é mantido a baixa temperatura (TN_2L) e também impedir que a superfície do meio ativo seja danificada, uma vez que é higroscópico.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (p/ o vácuo primário), uma bomba difusora de 2 estágios e uma bomba criogênica ("trap"). Todas acopladas em série. No criostato há também um compartimento para zeolita que a TN_2L tem um alto poder de adsorção molecular. A finalidade dessa bomba de adsorção molecular é para impedir que vapores de óleo lançados pelas bombas mecânica e difusora sejam adsorvidos na superfície do cristal, pois apenas o "trap" não é suficiente. O vácuo atingido com este sistema é de 10^{-6} torr.

O criostato foi inteiramente confeccionado na oficina mecânica do DFCM. O material utilizado é o aço inox tipo 316, as soldas foram feitas com a fusão do próprio aço inox em atmosfera de argônio. O reservatório de N_2 líquido tem capacidade para 3 litros que dura aproximadamente 24 h. Este criostato foi projetado exclusivamente para a utilização no LCC. Até agora a operação com o criostato tem sido satisfatória, embora já tenham ocorridos vazamentos numa solda de prata do aço inox com uma peça de cobre do dedo frio, provavelmente causada pela diferença da dilatação. Temos contornado este problema com uma solda adicional de estanho. O criostato é montado num posicionador XYZ para alinhamento do meio ativo que fica fixado no dedo frio de cobre.

O suporte do meio ativo tem uma geometria que permite o mesmo ficar em ângulo de Brewster. A superfície do cristal onde o feixe de bombeamento incide fica adjacente a superfície de contato com o dedo frio para impedir o aquecimento do cristal, uma vez que os cristais iônicos são maus condutores de calor. O orifício

do suporte por onde o feixe de bombeamento incide tem um diâmetro de 1 mm, dando uma boa área de contato com o meio ativo e sendo suficiente para a passagem sem perdas do feixe de bombeamento e do modo do LCC, pois nesta região o feixe já está altamente concentrado.

A figura 16 mostra a câmara de vácuo em detalhes. As dimensões internas são de 8,5 x 5,0 cm e altura de 5,0 cm. Esta câmara foi feita na oficina mecânica do DFCM a partir de um bloco maciço de alumínio que posteriormente foi anodizado. Na parte superior da câmara a vedação é feita com uma placa de vidro comum para facilitar o alinhamento do meio ativo. Como mostra o desenho os espelhos E_2 e E_3 ficam no interior da câmara e seus ajustes são feitos externamente por meio de posicionadores micrométricos acoplados através de foles metálicos (bronze fosforoso). Os posicionadores também foram confeccionados na oficina mecânica do DFCM e os foles metálicos, bem como os micrômetros são fabricados pela indústria nacional. O criostato e os suportes da janelas de CaF_2 também são acoplados por meio de foles metálicos na câmara de vácuo.

A janela adicional de CaF_2 na câmara de vácuo é para possibilitar a realização de medidas de fluorescência de uma amostra excitada intracavidade com o LCC, montada num sandwich com o meio ativo, como a realizada com um cristal de KCl impurificado com CN^- no qual se observou a emissão vibracional do CN^- (18).

C. Ganho Ótico da Cavidade.

1) Coeficiente de Ganho.

Para um fóton incidente de frequência ν o ganho é máximo se ν for igual a frequência ν_0 do pico da fluorescência. Se a banda for gaussiana o coeficiente $\alpha(\nu_0)$ do ganho $G_0 = \exp \alpha(\nu_0) z$ é dado por⁽²⁷⁾:

Fig. 16. Ilustração detalhada da célula de vácuo do LCC

$$\alpha(\nu) = N^* \frac{\lambda_0^2 \eta}{8\pi n^2 \tau_\ell} \frac{1}{1,07\Delta\nu} \quad (32)$$

onde N^* é a população no estado excitado relaxado (densidade pop.)

λ_0 é o comprimento de onda no centro da banda

η é a eficiência quântica

τ_ℓ é o tempo de vida da fluorescência

$\Delta\nu$ é a largura a meia altura da banda

n é o índice de refração (p/KCl $n=1,49$ em $2,7 \mu\text{m}$)

A quantidade z que aparece no ganho G_0 é o comprimento do ganho, para um percurso ida e volta na cavidade; ou seja $z = 2 \times$ espessura do meio ativo.

Como o KCl com centros $F_A(II)$ é um sistema quase ideal de 4 níveis a temperatura 77K, com uma potência de bombeamento de poucos Watts é possível inverter toda a população, logo N^* pode ser estimado como sendo igual a concentração de centros $F_A(II)$.

Para os centros $F_A(II)$, a densidade de população $N^* = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $\tau_\ell/\eta = 200 \text{ nseg}$; $\Delta\nu = 1,45 \times 10^{13} \text{ Hz}$; $\lambda_0 = 2,7 \mu\text{m}$, logo $\alpha(\nu_0) = 4,2 \text{ cm}^{-1}$.

O coeficiente de ganho pode ser expresso em função da intensidade de bombeamento $I^{(4)}$:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{8\pi z} \frac{\eta \lambda^2}{1,07 n^2 \Delta\nu} \frac{I}{h \nu_b} \quad (33)$$

$h \nu_b$ é a energia do fóton do feixe de bombeamento.

Através da expressão (33) é possível determinar o coeficiente de ganho abaixo do valor de saturação da inversão de população, pois isto é particularmente útil para a determinação das perdas internas da cavidade, cujo procedimento é o seguinte: Obtendo-se a ação laser no sistema e otimizando o alinhamento através do ajuste micrométrico do intervalo de estabilidade com os espelhos E_2 e E_3 (fig. 16), reduz-se a intensidade do feixe de bombeamento

até o limiar da ação laser. O coeficiente de ganho $\alpha(\nu)$ correspondente a esta intensidade de bombeamento é portanto igual ao coeficiente de perdas da cavidade.

2) Determinação do Coeficiente de Perdas para a Cavidade Construída.

O coeficiente de perdas pode ser dado em termos da seguinte expressão:

$$\gamma(\nu) = z^{-1} \ln (1 - L - T/2)^{-1} \quad (34)$$

Onde L corresponde a perdas internas da cavidade (espalhamento por imperfeições nos espelhos, absorção nas janelas e no próprio meio ativo, etc...) e T corresponde a perdas no acoplador de saída que se constitui no feixe de saída do LCC. A estimativa de L é feita escolhendo-se um espelho de saída com uma baixa transmitância (da ordem de 1%) para que as perdas de transmitância não sobrepujem as perdas internas da cavidade.

Na cavidade do LCC desenvolvido, já obtivemos a ação laser com 120 mW de potência de bombeamento, usando um espelho de saída com $T = 0,01$. Pela equação (33) podemos então estimar o coeficiente de perdas total. Antes, vamos estimar a intensidade do feixe de bombeamento na região do meio ativo: Supondo que o feixe de bombeamento está devidamente casado com o modo do LCC, então o raio do feixe na região do meio ativo $w_0 = 40 \mu\text{m}$ (determinado na secção A.4 pag.38). A área da secção transversal do feixe dentro do meio ativo é dada por $\pi w_0^2 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, logo

$$I = \frac{120 \times 10^{-3} \text{ W}}{7,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2} = 16 \text{ KW/cm}^2$$

Substituindo este resultado em (33):

$$\alpha(\nu)z = \gamma(\nu)z = 0,118$$

Substituindo este resultado na equação (34), obtemos:

$$L = 10\%$$

Esta perda é relativamente alta e a explicação para isto pode ser o erro que foi cometido em supor que o feixe de bombeamento está perfeitamente superposto (casado) com o modo do LCC. Esta primeira hipótese é para o caso de um erro de estimativa, no entanto não devemos afastar a hipótese da cavidade realmente apresentar uma apreciável perda interna, pois as superfícies dos espelhos E_2 e E_3 com espelhamento de prata e filme protetor de MgF_2 apresentaram problemas durante a operação com o LCC; era até mesmo visível que as superfícies se alteravam no transcorrer do tempo de operação, chegando até mesmo não mais ser possível a ação laser após aproximadamente duas semanas. O agente causador do dano na superfície dos espelhos possivelmente é o vapor de óleo da bomba de vácuo. A recuperação dos espelhos não é fácil, pois o filme é bastante frágil, a solução talvez seja a limpeza com vapor de álcool. Uma revisão no sistema de vácuo, bem como o aumento da eficiência da bomba criogênica ou até mesmo a supressão da bomba difusora podem solucionar o problema.

D. Seleção de Frequência.

1) Competição de Modos na Cavidade.

No LCC a curva de emissão laser tem um perfil de ganho homogêneo, pois todos os centros contribuem para uma única frequência selecionada; ou seja, toda a inversão de população contribui para a emissão laser numa única frequência selecionada. Isso já não acontece no caso de um laser com perfil de ganho não homogêneo, em que apenas um grupo específico de moléculas ou átomos contribuem para uma dada frequência.

Por causa dessa peculiaridade do LCC, a potência de saída da operação "mono modo" é praticamente igual a potência da operação multimodo, isto porque o elemento de sintonia (prisma, rede de difração, etalon, etc..) causa perdas por inserção intracavidade, se não existissem estas perdas a potência de saída seria realmente igual para os dois casos.

Outra peculiaridade é a competição de modos que possibilita a obtenção do mono modo sem qualquer elemento de sintonia. O mecanismo dessa competição de modos é o seguinte: O modo (ou a frequência) que está próximo ao centro do perfil de ganho (curva de emissão laser), começa a exibir a ação laser quando a potência de bombeamento fornece um ganho suficiente para sobrepujar as perdas da cavidade. Uma vez que este modo tem o maior ganho, sua intensidade aumenta mais depressa do que outros modos. Isso causa uma saturação parcial (depleção) de toda a inversão de população. Esta saturação diminui o ganho para outros modos mais fracos e estes não são amplificados. Aumentando a potência de bombeamento este modo cresce ainda mais, sendo portanto o único a predominar.

Na prática a obtenção do mono modo sem o elemento de sintonia é comprometida devido a vários efeitos, como a instabilidade mecânica do sistema que pode variar o comprimento d da cavidade (os modos longitudinais são separados por $\Delta\nu = c/2d$), as flutuações no ganho, e também o chamado efeito "hole burning" que é o aparecimento de um modo extra devido a modulação da inversão de população no meio ativo. Para o LCC este último efeito é o mais problemático de todos, por isso será tratado separadamente na seção seguinte.

O LCC é o único laser em que a obtenção do modo único sem elemento de sintonia foi possível ser observada⁽²⁸⁾ (porém acompanhado de um modo vizinho, separado de 1,9 GHz devido ao efeito "hole burning"). A largura da linha obtida foi de 100 MHz.

Pelas razões discutidas acima torna-se óbvio introduzir

o elemento de sintonia do laser intracavidade. Existem vários tipos de elementos de sintonia. Nós optamos por um prisma de safira, que embora não tenha uma resolução tão boa quanto uma rede de difração, apresenta outras vantagens: Seu baixo custo por ter sido confeccionado nas dependências da oficina de ótica (importamos apenas a safira bruta) e a sua baixa perda de inserção intracavidade, pois é posicionado em ângulo de Brewster.

2) Efeito "Hole Burning".

Na cavidade linear o modo do laser apresenta um padrão de onda estacionária, logo a amplitude do campo elétrico $E(z)$ varia periodicamente com máximos e mínimos ao longo da cavidade. Como a inversão de população N depende da intensidade $I \propto E^2$, a saturação da inversão de população será também modulada espacialmente: Nos pontos onde I é máximo, $N(z)$ é mínimo (saturado), nos pontos onde I é mínimo, $N(z)$ é máximo (insaturado). Esta insaturação de N nas regiões onde I é mínimo, pode dar um ganho suficiente para um outro modo de oscilação laser, separado de $\Delta\nu = c/4x$ do modo principal, onde x é a distância do meio ativo ao espelho de saída. Este efeito é denominado de "hole burning".

O efeito "hole burning" não aparece em laser de gás, pois a difusão das moléculas excitadas é suficiente para elas migrarem rapidamente da região de nó para a região de ventre da onda estacionária. Este efeito é exclusivo em meios ativos líquidos e sólidos.

Uma sugestão muito útil para reduzir este efeito em laser de centro de cor (com a cavidade na configuração linear) foi apresentado por N.D. Vieira, Jr. e L. F. Mollenauer⁽²⁹⁾. O procedimento consiste em aproximar o meio ativo em uma das extremidades da cavidade onde um segundo modo estacionário é pouco provável de ser amplificado pela inversão de população insaturada, pois este

possível modo próximo ao extremo da cavidade apresenta ainda uma apreciável superposição ao modo principal da cavidade.

A maneira de eliminar totalmente o efeito HB espacial é a utilização de uma cavidade na configuração anel. Nesta configuração o modo do laser não é uma onda estacionária mas sim uma onda progressiva que circula num único sentido da cavidade, saturando toda a inversão de população, possibilitando assim a obtenção do mono modo com alta resolução e com um número reduzido de elementos de sintonia.

A cavidade do LCC foi planejada com a geometria dual que permite a operação com a configuração em anel, justamente para eliminar o efeito HB.

O inconveniente de um laser em anel é a obtenção de uma onda progressiva com circulação unidirecional, pois há sempre duas ondas progressivas, uma circulando no sentido horário e outra no sentido anti-horário. Estas duas ondas circulantes podem sofrer um acoplamento que resulta numa onda quase estacionária. Uma das maneiras de obter a onda unidirecional é a introdução de um diodo ótico⁽³⁰⁾ que elimina uma das duas ondas circulantes. No caso da região de $3\ \mu\text{m}$ do infravermelho onde operamos com o LCC é difícil a construção de um diodo ótico, por isso optamos pela introdução do espelho de prata E_5 (altamente refletivo) extracavidade (ver fig 14). Este espelho reflete de volta para a cavidade a onda que circula no sentido horário, de modo que predomine a circulação no sentido anti-horário.

Já temos observado a ação laser com a cavidade em anel (fig. 14) no entanto a verificação experimental da eliminação do hole burning não foi possível porque não dispomos ainda de um etalon para sintonia intracavidade com alta resolução.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DO LCC

A. Montagem Experimental do Sistema de Detecção.

O detector usado foi o Sulfeto de Chumbo (PbS) que apresenta a propriedade fotocondutora. Este tipo de detector opera na temperatura ambiente.

O detector de PbS foi utilizado conforme mostra a ilustração esquemática na figura 17. A técnica empregada para a detecção consistiu em modular o feixe de bombeamento por meio de um chopper com frequência de 140 Hz. O sinal AC da emissão laser detectado é enviado para um amplificador "lock-in" (e/ou para um osciloscópio), o lock-in (PAR modelo HR-8) por sua vez transforma este sinal para DC, que é ligado ao eixo Y de um registrador XY (HP modelo 7004-B).

A introdução do chopper no feixe de bombeamento, em vez de ser no feixe do LCC, deve-se a seguinte razão: O bombeamento modulado evita um aquecimento demasiado do meio ativo, uma vez que na interrupção do feixe o cristal troca o calor recebido do pulso anterior, portanto a eficiência é melhor do que no caso do bombeamento contínuo (caso em que a introdução do chopper é no LCC)

O filtro de Ge tem 3 mm de espessura e tem por finalidade cortar a radiação indesejável, que é constituída por uma pequena fração do feixe de bombeamento (não absorvido pelo meio ativo) e também pela emissão dos centros F (em torno de $1\text{ }\mu\text{m}$). Assim somente a emissão laser atinge o detector.

Aparentemente não há necessidade da fenda de $25\text{ }\mu\text{m}$ indicada na figura 17, pois a linha do laser selecionada pelo prisma é esperada ser suficientemente estreita. No entanto verificamos que por alguma razão, certamente a instabilidade mecânica do sis-

Fig. 17. Ilustração esquemática da montagem experimental para determinação da curva de sintonia do LCC.

tema, a emissão laser não apresenta uma boa definição de frequência, conforme se observa com a introdução da fenda, uma vez que esta melhora muito a resolução.

O sistema de sintonia utilizado está ilustrado na figura 18. A rotação do prisma é feita por meio de um motor de passo. Todo este sistema para girar o prisma, inclusive o controlador do motor de passo foi feito por nós. O esquema de funcionamento é o seguinte: O micrômetro que causa a rotação no prisma está acoplado a um potenciômetro de multivoltas (10 voltas e resistência total de $10\text{ K}\Omega$), este por sua vez é ligado a uma bateria de $1,5\text{ V}$, o que resulta então numa variação linear de voltagem com a rotação do prisma. Esta variação é enviada ao eixo X do registrador. Como a intensidade (sinal do "lock-in") está ligado ao eixo Y do registrador, obtemos então a intensidade do laser em função do comprimento de onda; ou seja a curva de sintonia.

Fig. 18. Sistema para a realização da sintonia intracavidade.

E. Eficiência Energética do LCC.

A eficiência energética é dada pela inclinação da reta que passa pelos pontos correspondentes a potência de bombeamento e a potência de saída do LCC. Para a determinação da potência de saída, não foi usado o sistema de detecção descrito na secção anterior. Foi utilizado um medidor de potência (SCIENITECH 362) que é baseado no efeito fototérmico. Nesta técnica o feixe de laser não é modulado. A potência do laser é medida diretamente e lida num mostrador analógico. Para evitar flutuações térmicas, o medidor foi isolado numa caixa de isopor, de maneira que um erro muito pequeno foi cometido nas medidas. Na medida da potência de saída do LCC este erro foi de 0,1 mW (incerteza na leitura do med.)

A potência de bombeamento foi medida com o mesmo medidor. O medidor foi posicionado logo após o espelho de entrada do LCC, não foram deduzidas as perdas adicionais que o feixe sofre até incidir no cristal. A incerteza na leitura da medida é de 5 mW.

A eficiência obtida foi de 2,8 % usando um espelho de saída com $T=20\%$. Para a determinação dessa eficiência não foi usado o prisma de safira. O prisma reduz a potência de saída em torno de 30%, devido a sua superfície não apresentar um polimento razoavelmente bom. A eficiência teórica esperada para os centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$ é em torno de 10% ⁽⁴⁾. Na literatura algumas publicações apresentam valores próximos ao que encontramos, como o apresentado por L. F. Mollenauer e D. H. Olson⁽⁴⁾ de 2,2%, outros apresentam valores bem superiores, como o apresentado por G. Litfin e R. Beigang⁽²³⁾ de 7,7%. Recentemente K. R. German⁽³²⁾ obteve a eficiência de 10%. A fig.19 mostra nossos resultados experimentais.

O valor relativamente baixo que encontramos explica-se pelos seguintes motivos:

i) Os centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$ apresentam duas bandas de absorção (ver fig 3) uma em 550 nm e outra em 630 nm. O bombea

mento que fizemos foi na banda 550 nm com um laser de Ar^+ em 514 nm, o que não é muito conveniente pois os centros F remanescentes no cristal (os que não foram acoplados para formar $F_A(\text{II})$) também absorvem nesta região, diminuindo assim a eficiência para o bombeamento dos centros $F_A(\text{II})$. Já o bombeamento na banda 630 nm com um laser de Kr^+ em 647 nm, não apresenta este inconveniente, sendo portanto bem mais eficiente, além disso em 647 nm a secção de absorção é maior, pois este comprimento de onda fica mais próximo do pico da banda, o que já não ocorre com a linha 514 do laser de Ar^+ . Nas publicações existentes na literatura que apresentavam uma eficiência bem superior, utilizaram como fonte de bombeamento um laser de Kr^+ em 647 nm.

ii) Outra possível razão é a não superposição do feixe de bombeamento com o modo do LCC na região do meio ativo.

iii) A qualidade da superfície do meio ativo pode também ter contribuído para esta baixa eficiência, pois a técnica de polimento que utilizamos, mencionada na secção II-B.3 pg 22, necessita de um aprimoramento para eliminar uma certa rugosidade na superfície. Somando a isto há também o problema da deterioração da superfície do meio ativo, bem como dos espelhos E_2 e E_3 (fig15) durante a operação do LCC, causada possivelmente pelo vapor de óleo do sistema de vácuo.

iv) O substrato de quartzo infrasil usado no espelho de saída E_4 pode também ter influenciado, pois este material apresenta uma absorção de 17% (com 2 mm de espessura) em $2,7 \mu\text{m}$. O ideal seria a utilização da fluorita como substrato, que apresenta uma absorção de apenas 4% nesta região do infravermelho. Já está sendo providenciada esta substituição.

O fato de utilizarmos um espelho com $T=20\%$ é porque este valor se aproxima mais do ótimo de transmitância do que um outro espelho disponível com $T=1\%$. Teoricamente este ótimo de transmitância é dado em função do ganho insaturado G e das perdas internas

Fig. 19. Eficiência do LCC com o meio ativo de $KCl:Li^+$ com centros $F_A(II)$ - Cavidade com a configuração linear.

L da cavidade, de acordo com a seguinte expressão⁽³¹⁾:

$$T_{\text{ótimo}} = -L + (GL)^{1/2} \quad (35)$$

Para encontrar o valor ótimo de T é bem mais simples experimentar espelhos com várias transmitâncias e verificar a eficiência.

O limiar de potência de bombeamento com o espelho T=20% é de 250 mW, já para o espelho com T=1% este limiar cai aproximadamente para a metade (120 mW).

C - Sintonização do LCC.

1) Resolução do Prisma.

Quando um raio atravessa o prisma simetricamente (como na figura 20) isto é $i_1 = i_2$ e consequentemente $r_1 = r_2$ o ângulo de desvio θ é mínimo,

Fig. 20. Prisma com o raio no desvio mínimo.

dizemos então que o raio está no desvio mínimo. De acordo com a figura

$$\alpha = r_1 + r_2 = 2r \quad r = \alpha/2 \quad (36)$$

$$\theta = i_1 - r_1 + i_2 - r_2 \quad i = (\theta + \alpha)/2 \quad (37)$$

Pela lei de Snell
$$n = \frac{\sin(\theta + \alpha)/2}{\sin \alpha/2} \quad (38)$$

Derivando (38)

$$dn \sin \alpha/2 = \cos (\theta + \alpha)/2 \quad d\theta/2$$

Então

$$d\theta/dn = \frac{2 \sin \alpha/2}{(1-n^2 \sin^2 \alpha/2)^{1/2}} \quad (39)$$

Para um prisma equilátero ($\alpha = 60^\circ$) esta expressão fica reduzida em:

$$d\theta/dn = 1/(1-n^2/4)^{1/2} \quad (40)$$

como $d\theta/d\lambda = d\theta/dn \cdot dn/d\lambda$,

a dispersão angular (rad/nm) é dada por:

$$d\theta/d\lambda = \frac{dn/d\lambda}{(1 - n^2/4)^{1/2}} \quad (41)$$

Para o prisma de safira em $2,7\mu\text{m}$, $n=1,73$, então

$$d\theta/d\lambda = 3 \times 10^{-5} \text{ rad/nm}.$$

Quando um feixe composto de duas ondas monocromáticas λ e $\lambda + \Delta\lambda$ passa através de um prisma (ou outro elemento dispersivo qualquer), essas ondas sofrerão um desvio de θ e $\theta + \Delta\theta$ respectivamente, em relação ao feixe incidente. Conforme mostra a figura 21, a separação entre as duas linhas no plano X é dada por:

$$\Delta x = l \Delta\theta = l d\theta/d\lambda \Delta\lambda \quad (42)$$

Fig. 21. Dispersão do Prisma

Usando uma fenda de largura $b = \Delta x$, no plano X o intervalo mínimo que atinge o detector é dado por:

$$\Delta\lambda = b/l (d\theta/d\lambda)^{-1} \quad (43)$$

Na sintonia intracavidade o feixe de laser percorre um certo número p de vezes a cavidade antes de sair. Esse $n^\circ p$ é dado pelo inverso da transmitância do espelho de saída⁽³³⁾. No nosso caso usamos $T=20\%=0,2$ então $p = 5$. Logo o feixe atravessa o prisma 5 vezes, o que é equivalente a atravessar 5 prismas idênticos. A dispersão total será⁽³⁴⁾:

$$p \, d\theta/d\lambda = 15 \times 10^{-5} \text{ rad/nm}.$$

A largura da fenda usada foi de 25 μm (otimizada experimentalmente). A distância l do prisma até a fenda é de 40 cm (a fenda foi colocada logo após o espelho de saída). A resolução teórica dada pela expressão (43) é então:

$$\Delta\lambda = 0,42 \text{ nm}.$$

2) Curva de Sintonia.

Para a determinação da curva de sintonia foi utilizada a técnica experimental descrita na secção A deste capítulo. A figura 22 mostra a curva de sintonia obtida com o LCC usando como meio ativo um cristal de $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$.

Os vários picos de absorção que aparecem são devidos à absorção de vapor de água e CO_2 atmosféricos que estão presentes intracavidade. O feixe do LCC percorre um caminho de aproximadamente 130 cm no ar atmosférico em cada trajeto ida e volta na cavidade (ver figura 15). A presença desses picos de absorção aparentemente são bastante incômodos, mas na verdade eles são úteis para a calibração segura da curva de sintonia, uma vez que a calibração determinada pelo ângulo de rotação do prisma pode estar sujeitas a muitos erros.

Fig. 22. Curva de sintonia do LCC

Os picos de absorção correspondem a transições vibracionais-rotacionais das moléculas de H_2O e CO_2 . A posição desses picos são tabeladas⁽³⁵⁾ com altíssima resolução ($0,001 \text{ cm}^{-1}$) a uma pressão controlada (20 torr) para suprimir o alargamento de pressão que afeta a largura das linhas.

Infelizmente não foi possível fazer o uso da tabela da referência 35, pois estamos trabalhando em atmosfera não controlada, na qual as linhas de absorção de H_2O e CO_2 são bastantes largas e superpostas, de modo que não é fácil identificá-las com a tabela. Além do mais a resolução do nosso laser, conforme estimado teoricamente na secção anterior, é de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ muito aquém de $0,001 \text{ cm}^{-1}$. No entanto contornamos esta dificuldade tirando um espectro do ar atmosférico na região de interesse, utilizando o espectrofotômetro Perkin-Elmer 180, descompensando o caminho ótico com uma célula de vácuo de 10 cm de comprimento introduzida no feixe de referência e deixando o compartimento de amostra aberto. Com o espectro obtido c/ resolução de 1 cm^{-1} pudemos fazer portanto a calibração do LCC conforme indicada na figura 22.

Na curva também está indicada a melhor resolução obtida que foi de 2 cm^{-1} (1,6 nm) bem menor do que a esperada de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ (0,4 nm). A incerteza na determinação da posição dos picos é da ordem de 2 nm. Basicamente os fatores que podem ter contribuído para o valor da resolução experimental ser bem diferente da resolução estimada teoricamente, são:

- i) Defeitos de imagens criados pelo prisma, pois suas superfícies estão visivelmente curvadas.
- ii) A velocidade de varredura (26 nm/min) pode não ter sido lenta o suficiente, prejudicando assim a resolução do sistema.
- iii) Para a determinação da resolução teórica, foi considerado o valor nominal da transmitância do espelho de saída, e também foi feita a hipótese de que o espelho de entrada reflete 100%. No entanto pode haver um erro na especificação da transmitância

desses espelhos, logo o nº de trajetos ida e volta na cavidade pode ser menor do que o estimado, portanto afetando a resolução estimada.

Nas aplicações do LCC em espectroscopia é indesejável a presença do ar atmosférico intracavidade, portanto é necessário operar com o LCC numa atmosfera controlada. No capítulo V apresentamos um procedimento usado para diminuir o vapor de água intracavidade.

Para a determinação segura de um espectro de vapor de água ou de outro gás como o CO_2 e o HF , o procedimento mais correto para fins de calibração é introduzir intracavidade uma célula com pressão controlada do gás a ser usado e eliminar todo o ar atmosférico no percurso intracavidade. Outra maneira é colocar a célula extracavidade utilizando a técnica de espectroscopia comum de dois feixes.

O intervalo de sintonia obtido foi de 260 nm, que vai de 2,56 a 2,82 μm . Na literatura os valores típicos de intervalo de sintonia encontrado são de 400 nm^{(3),(4)}. As razões porque não obtivemos um intervalo de sintonia maior, são fundamentalmente devido a relativa baixa eficiência energética do LCC e a limitação da potência de bombeamento do laser de Ar^+ disponível no laboratório (700 mW em 514 nm). Com uma potência de bombeamento maior seguramente este intervalo de sintonia se estenderia. No entanto é importante mencionar aqui, que existe um limite máximo de potência de bombeamento, acima do qual o intervalo de sintonia diminui em vez de aumentar. Isso ocorre porque em potências elevadas o meio ativo não consegue trocar o calor recebido, sofrendo um aquecimento e portanto perdendo a eficiência quântica.

D. Eficiência Energética da Cavidade em Anel.

Após otimizar o alinhamento do LCC na configuração line

ar, ajustando o intervalo de estabilidade pelos espelhos E_2 e E_3 (ver fig 12), os espelhos E_1 e E_4 foram girados num ângulo apropriado até atingir a configuração da figura 14, denominada configuração em anel. O espelho E_5 introduzido adicionalmente é para garantir a unidirecionalidade da onda na cavidade, conforme já explicado na secção III-D.2 pg 55. Os parâmetros utilizados no LCC com esta configuração foram: $d_{12} = 27$ cm, $d_{34} = 37$ cm, $d_{41} = 53$ cm e $d_{23} = 7,7$ cm.

O procedimento experimental para a determinação da eficiência energética foi o mesmo adotado na secção B deste capítulo. No entanto não foi usada apenas a linha 514 nm do laser de Ar^+ , em vez disso retirou-se o elemento de sintonia do laser de Ar^+ (prisma) e o bombeamento foi feito com todas as linhas. As razões para este procedimento são as seguintes: i) Estes resultados são recentes, e a potência do laser de Ar^+ em 514 nm baixou para menos de 600 mW, mesmo limpando os espelhos, as janelas e aumentando a pressão do gás, não se conseguiu aumentar esta potência. Com a operação em multilinhas há uma perda na potência da linha 514 nm, no entanto a linha azul em 490 nm pode compensar esta perda e ainda aumentar o bombeamento, pois esta linha é bem intensa o que compensa também a baixa secção de absorção dos centros $F_A(II)$ neste comprimento de onda. ii) Os espelhos esféricos intracavidade E_2 e E_3 , já estão com a superfície bastante deteriorada.

A figura 23 mostra o resultado obtido. Este resultado está sendo apresentado apenas para comparar a eficiência nas duas configurações. Notamos então, como era de esperar, que a eficiência energética é levemente superior na configuração em anel. Pois na configuração anel toda a inversão de população do meio ativo (no volume do modo), contribui para o processo de amplificação.

O que temos notado também que o laser na configuração em anel requer uma estabilidade mecânica bem superior ao laser na configuração linear. Pois, enquanto no último o alinhamento

Fig. 23. Eficiência do LCC com a cavidade na configuração linear e anel.

permanece inalterado por alguns dias, no primeiro fica inalterado por apenas algumas horas.

A caracterização completa do laser com a cavidade em anel, bem como as aplicações em espectroscopia nesta configuração serão feitas futuramente, quando houver a disponibilidade de um elemento de sintonia não dispersivo e de alta resolução, como por exemplo um etalon associado com uma placa birrefringente para a pré-sintonia (sintonia grossa). A especificação do elemento de sintonia ser não dispersivo é para não destruir a geometria do anel. Outra sugestão para a pré-sintonia é a utilização do prisma de safira (que já dispomos), na montagem de Wadsworth, que está representada na figura 24. Nesta montagem o prisma é associado a um espelho plano altamente refletivo. O feixe incidente passa pelo desvio mínimo do prisma, sofre a reflexão no espelho e não sofre desvio em relação a direção do feixe incidente, portanto esta montagem é um elemento não dispersivo. As perdas deste elemento são pequenas, o que é bastante interessante para utilização no LCC em anel.

Fig. 24. Prisma na montagem de WADSWORTH.

CAPÍTULO V

APLICAÇÕES DO LCC

A. Fundamentos Teóricos.

Nas aplicações com o LCC apenas a técnica de espectroscopia intracavidade foi utilizada, nesta secção serão dados os fundamentos dessa importante técnica de espectroscopia a laser.

A espectroscopia intracavidade é uma técnica de espectroscopia de alta sensibilidade na determinação do espectro de absorção. Consiste em introduzir a amostra na cavidade do laser, portanto, tratando-se de amostras sólidas, as superfícies devem ter boa qualidade ótica, no caso de líquidos e gases, as janelas da célula também devem ter boa qualidade ótica e de preferência posicionadas em ângulo de Brewster para o feixe do laser. Na espectroscopia intracavidade a amplificação da absorção por um fator superior a 1000 vezes é perfeitamente possível de se realizar. São muitos os efeitos que podem ser utilizados para obter esta amplificação da medida de absorção. Abaixo citamos os efeitos básicos⁽³³⁾.

i) Este efeito é baseado na transmitância do espelho de saída. Vamos supor que a refletividade do espelho de entrada E_1 é 100%, ou seja $R_1=1$ e a refletividade do espelho de saída E_4 seja $R_4=1-T$, onde T é a transmitância (estamos desprezando a absorção pelo substrato do espelho de saída. O número p de trajetos ida e volta dentro da cavidade é então dado por $1/T$. Se introduzirmos a amostra absorvedora dentro da cavidade o feixe passará p vezes pela amostra e portanto tem a chance de ser absorvido p vezes, logo a amplificação da absorção será de p vezes; ou seja, a absorção será p vezes maior do que no caso de uma única passagem do feixe

pela amostra, como no caso de espectroscopia comum.

Um espelho de saída com transmitância de 1% pode amplificar por 100 vezes a absorção (desde que a absorção seja pequena para não saturar o ganho do laser).

ii) Este segundo efeito é baseado na dependência da potência de saída do laser sobre as perdas internas da cavidade. Supondo que as perdas internas da cavidade seja L e o ganho insaturado seja G . Se perdas adicionais ΔL (pequenas) são introduzidas na cavidade pela amostra absorvedora, a variação relativa da potência de saída do laser causada por esta pequena perda é dada por⁽³⁶⁾

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{G}{G-L} - \frac{\Delta L}{\Delta L + L} \quad (44)$$

Se compararmos a absorção de uma única passagem do feixe através da amostra, cuja variação relativa da intensidade é dada por:

$$\frac{\Delta I}{I} = - \Delta L, \quad (45)$$

com a eq. (44), isto é, fazendo a razão eq.44 e 45, encontramos o seguinte fator de amplificação P :

$$P = \frac{G}{G-L} \cdot \frac{1}{L+\Delta L} \quad (46)$$

Para $\Delta L \ll L$

$$P = \frac{G/L}{G-L} \quad (47)$$

Para uma potência de bombeamento próximo ao limiar da ação laser, G se aproxima de L e $G-L \ll G$ e o fator P de amplificação aumenta consideravelmente. Este efeito pode amplificar mais do que o anterior, porém existe uma limitação para a amplificação, pois próximo ao limiar a instabilidade do laser aumenta e também a própria emissão espontânea (que praticamente independe de L) atinge o detector com intensidade próxima da emissão estimulada.

iii) Este terceiro efeito é baseado na competição de modos, quando o laser opera em multimodos. O mecanismo dessa competição de modos já foi discutida na secção III-D.1 pag 52. Basicamente o processo de amplificação consiste no fato de que se uma frequência ν é absorvida pela amostra, as perdas para esta frequência aumenta e consequentemente a inversão de população será menos saturada para esta frequência, e como o ganho é homogêneo, esta inversão de população será compartilhada entre os demais modos de oscilação, logo a intensidade das frequências não absorvidas aumenta, tornando mais pronunciada a absorção.

iv) Este quarto efeito só ocorre em cavidade na configuração anel, como a que desenvolvemos (ver fig. 14). Quando é permitida a presença de duas ondas circulantes na cavidade (isto é, retirando o espelho E_5 da cavidade na fig.14), o ganho insaturado é igual tanto para a onda que circula no sentido horário, como para a onda que circula no sentido anti-horário. Uma pequena alteração no ganho, que pode ser diferente para as duas ondas, pois as mesmas são deslocadas pelo efeito Doppler, causará o predomínio de uma direção de circulação. No caso de já existir na cavidade em anel um ligeiro predomínio de uma direção de circulação, a absorção poderá variar o ganho e fazer predominar a direção oposta de circulação. Este método é extremamente sensível para detectar a absorção.

B. Medidas Experimentais.

Para a realização da espectroscopia intracavidade com o LCC, utilizamos um cristal de KCl impurificado com 1 mol % de LiCl + 2 mol % de KNO_2 . Este cristal apresenta um pico de absorção com uma largura a meia altura de 3,5 nm (77K) em 2,714 μ m, portanto é uma amostra ideal para testar as potencialidades do LCC

na área de espectroscopia, uma vez que este pico está localizado no centro da curva de sintonia. Com o intervalo de sintonia limitado, foi difícil encontrar um cristal com essas peculiaridades, já que pretendíamos realizar a espectroscopia intracavidade com uma amostra sólida.

A existência do pico de absorção em $2,714 \mu\text{m}$ no cristal de $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-$ foi descoberta por acaso, conforme explicamos a seguir: Na técnica de espectroscopia intracavidade que utilizamos, a amostra é colocada intracavidade numa espécie de sanduíche com o meio ativo, assim medidas a baixa temperatura podem ser feitas sem a introdução de um criostato, o que acarretaria muitas perdas, comprometendo até mesmo a ação laser. Verificamos com o auxílio do espectrofotômetro PE-180 que o cristal de KCl impurificado com 2 mol% KNO_2 (sem Li^+), apresentava um pico de absorção em $2,629 \mu\text{m}$ com uma largura de 15 nm a 77 K. Este cristal era um bom candidato para a espectroscopia, pois o pico era relativamente estreito e se encontrava dentro da curva de sintonia do LCC, embora num dos extremos. O inconveniente da espectroscopia intracavidade é que a introdução da amostra, aumenta as perdas e portanto diminui o intervalo de sintonia do laser e no caso do cristal de $\text{KCl}:\text{NO}_2^-$, esta redução foi fatal, pois o pico de absorção ficava fora, devido a sua localização no extremo do intervalo de sintonia. Tentamos então um artifício para evitar o problema da redução da curva de sintonia, que consistiu em impurificar o cristal de KCl com 2 mol % de KNO_2 e mais 1 mol% de LiCl , para produzir centros F e utilizar este cristal como meio ativo, assim o próprio meio ativo contém a impureza a ser estudada, evitando dessa forma a introdução de uma par de superfície intracavidade e portanto eliminando as perdas adicionais. Lançamos mão desse artifício, baseados no sucesso obtido numa amostra de $\text{KCl} + 1 \text{ mol\% LiCl} + 1 \text{ mol \% de KOH}$, utilizada como meio ativo, mas infelizmente o OH^- em KCl tem uma banda muito larga e fica pra-

ticamente fora do intervalo de sintonia do LCC. O cristal de $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-$ foi então crescido, e ao determinarmos seu espectro com o espectrofotômetro PE-180, para nossa surpresa apareceu um pico extra de absorção em $2,714\ \mu\text{m}$, bem pronunciado e estreito, ideal para nossas aplicações. Por este pico extra de absorção estar localizado no centro da curva de sintonia, não foi necessário produzir os centros de cor para que o cristal sirva também como meio ativo.

O KNO_2 (nitrito de potássio) usado como impureza na matriz de KCl , apresenta um problema; vem acompanhado de KNO_3 (nitrato de potássio) devido a presença de água que facilita a reação. O espectro de absorção no infravermelho próximo confirma este fato. Na figura 25 mostra parte do espectro de absorção obtido do cristal $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-$ e NO_3^- a temperatura $77\ \text{K}$.

As impurezas moleculares NO_2^- e NO_3^- em cristais iônicos já foram intensamente estudadas^{(37), (38)}. Os modos normais de vibração do NO_2^- são:

- $\nu_1 \rightarrow$ modo "stretching" simétrico
- $\nu_2 \rightarrow$ modo "bending"
- $\nu_3 \rightarrow$ modo "stretching" antisimétrico.

Para o íon NO_3^- :

- $\nu_1 \rightarrow$ modo "stretching" totalmente simétrico
- $\nu_2 \rightarrow$ modo "bending" fora do plano
- $\nu_3 \rightarrow$ modo "stretching" antisimétrico
- $\nu_4 \rightarrow$ modo "bending" no plano.

Os picos que aparecem no espectro de absorção, estão em concordância com aqueles encontrados na referência 37, com exceção do pico em $2,714\ \mu\text{m}$ que só aparece no cristal com impureza de Li^+ , e do pico em $2,629\ \mu\text{m}$ que aparece tanto no cristal com impureza de Li^+ , como no cristal sem Li^+ .

Fig. 25 Espectro de absorção do $\text{KCl}:\text{Li}^+:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-$ feito com o espectrof. Perkin-Elmer 180

Na figura 25 estão indicados os modos de vibração e a impureza molecular nos correspondentes picos de absorção.

A explicação que damos para o aparecimento do pico extra no cristal de $\text{KCl}:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-:\text{Li}^+$ é que a impureza molecular que é substitucional ao íon Cl^- pode ter como vizinho mais próximo a impureza de Li^+ e neste caso a simetria tetragonal a que fica sujeita, possibilita a molécula ter alguma combinação de modos de vibração que absorve em $2,714\mu\text{m}$. Segundo Narayanamurti et al⁽³⁷⁾ os picos de absorção devido ao NO_3^- não possuem uma forte dependência com a temperatura, pois esta impureza só executa movimento libracional e o acoplamento com fônons é muito fraco. Já a impureza de NO_2^- possui picos de absorção fortemente dependentes da temperatura. O pico que observamos em $2,714\mu\text{m}$, não apresenta muita dependência com a temperatura, logo concluímos que trata-se da impureza NO_3^- (perturbada pelo Li^+ , pelas considerações anteriores). Os cristais de $\text{KCl}:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-$ com e sem Li^+ foram crescidos nas mesmas condições e a explicação para o outro pico que aparece em $2,629\mu\text{m}$ para ambos os cristais, provavelmente é devido a alguma impureza no nitrito de potássio utilizado para a impurificação do KCl.

Na medida da absorção intracavidade com o LCC a amostra de $\text{KCl}:\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-:\text{Li}^+$ foi devidamente polida, ficando com uma espessura final de $0,8\text{ mm}$, em seguida foi colocada num sanduíche com o meio ativo. A técnica de detecção usada é a mencionada na secção A do capítulo IV. A figura 26 mostra a curva de sintonia resultante. O pico bem acentuado em $2,714\mu\text{m}$ é devido ao suposto NO_3^- , o restante dos picos são devidos ao vapor de água atmosférica. A figura 27 mostra uma tentativa de eliminar o vapor de água intracavidade, na mesma medida mostrada na figura 26. A técnica consistiu em introduzir no trajeto do feixe entre o prisma e o espelho de saída (ver fig.15), um tubo de PVC, com as extremidades semi tampadas e preenchido com sílica Gel, e no centro do tubo é injetado N_2 seco e to-

Fig. 26. Espectro obtido com o LCC com a amostra intracavidade, num sanduíche com o meio ativo.

Fig. 27. Espectro da mesma amostra da figura 26, mas com um fluxo de N_2 seco para reduzir os picos de absorção de vapor de H_2O intracavidade.

do o sistema foi envolvido por um plástico. Na comparação da figura 26 com a figura 27, podemos notar no espectro desta última, que houve realmente uma diminuição da absorção do vapor de água com o procedimento adotado.

Medindo a razão I/I_0 do pico de absorção em $2,714\mu$ da figura 27, obtemos o valor de 0,23, onde I é a intensidade do laser não saturada pela absorção e I_0 é a intensidade do laser se não houvesse a absorção. A lei de Beer estabelece que:

$$I/I_0 = e^{-\alpha L}$$

α = coef. de absorção
 L = espessura efetiva

Então para $I/I_0 = 0,23$, obtemos $\alpha L = 1,46$. E como o cristal utilizado ($KCl:Li^+ : NO_2^- : NO_3^-$) está posicionado em ângulo de Brewster, a sua espessura é dada por:

$$x = t (1+n^2)^{1/2} / n$$

onde $t = 0,8$ mm, é a espessura para uma incidência normal e $n = 1,49$ é o índice de refração do KCl. Para estes valores numéricos $x = 1,0$ mm. Medindo I/I_0 (transmitância) para uma amostra de 3 mm de espessura, utilizando o espectrofotômetro PE-180, obtivemos o valor de 0,91. A partir deste valor podemos então calcular I/I_0 para uma amostra de 1 mm de espessura, uma vez que conhecemos o valor de α . Portanto $I/I_0 = 0,97$, e usando a lei de Beer novamente obtemos $\alpha x = 0,03$.

Fazendo a razão entre αL (medido com o LCC) e αx (medido com o espectrofotômetro PE-180):

$$\alpha L / \alpha x = 1,46 / 0,03 \approx 49.$$

Portanto a medida de absorção intracavidade com o LCC, amplificou 49 vezes a absorção. A medida realizada com o LCC, com a amostra de 1 mm de espessura seria equivalente a realizar uma mesma medida com espectroscopia comum utilizando uma amostra de 49 mm de espessura. Daí o fato de denominarmos L como sendo uma espessura

efetiva, ao aplicarmos a lei de Beer na absorção intracavidade.

O mecanismo da amplificação da absorção intracavidade de ve-se a competição de modos, já explicada na secção A deste capítulo (ítem iii, pag. 73). Isto justifica-se pelo elevado fator de amplificação obtido, uma vez que os demais processos, como por exemplo as múltiplas passagens do feixe pela amostra, prevê uma amplificação de apenas 5 vezes, pois a transmitância do espelho de saída foi de 20% ($1/T=5$). E também o outro mecanismo mencionado na secção A, que ocorre quando o laser opera próximo ao limiar está totalmente descartável, pois operamos bem acima do limiar.

A técnica de colocar a amostra num sanduíche com o meio ativo pode ser extremamente útil em algumas aplicações em que se deseja verificar a homogeneidade de impurezas, pois na região do meio ativo o feixe do laser é fortemente concentrado ($w_0 = 40 \mu\text{m}$) e portanto passa por uma área bastante reduzida da amostra, logo a espectroscopia é bastante localizada.

A figura 28 mostra outra aplicação do LCC em espectroscopia, utilizando um cristal de KBr + 2 mol% de KOH. Nesta medida também foi injetado um fluxo de N_2 seco para diminuir o vapor de H_2O intracavidade, como foi feito na medida anterior. A espessura do cristal foi de 1 mm e como no experimento anterior, a amostra foi também montada num sanduíche com o meio ativo. O pico de absorção bastante largo que ocorre em torno de $2,77 \mu\text{m}$ é devido ao modo de estiramento do OH^- que ocupa uma posição substitucional na rede cristalina. Os demais picos deve-se a absorção do vapor de H_2O e CO_2 .

Fig. 28. Espectro de absorção intracavidade de um cristal de KBr:OH⁻ num sanduíche com o meio ativo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Para a construção do laser contamos apenas com a infraestrutura do DFCM deste instituto, tanto a parte mecânica como a parte ótica foram inteiramente confeccionadas em nossas dependências. Apesar da ótica de infravermelho requerer componentes com materiais difíceis de se processar, como a safira e a fluorita, procurou-se dominar a técnica e estes componentes foram confeccionados. A utilização desses componentes na cavidade ótica do LCC tem apresentado bons resultados. Além dos componentes óticos para a cavidade do LCC, projetamos também um rotador de polarização acromático (Romboedro de Fresnel) para ajustar o plano de polarização do feixe de bombeamento, este componente foi confeccionado e sua utilização apresenta uma boa performance. A oficina mecânica também foi muito exigida, pois quase todas as peças do LCC são difíceis de se confeccionar. Portanto o laser construído é praticamente 100% nacional, não considerando a fonte de bombeamento e o sistema de detecção bem como os materiais utilizados na confecção dos componentes óticos.

Foram dominadas as técnicas para obtenção de três meios ativos; $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$, $\text{KCl}:\text{Na}^+$ com centros $F_R(\text{II})$ e $\text{RbCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$. Estes três meios ativos diferentes tornam possível a sintonia contínua do LCC desde 2,25 até 3,3 μm . Só foi observada a ação laser no $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$. O limiar de potência de bombeamento obtido foi de 120 mW, o intervalo de sintonia foi de 2,56 a 2,82 μm . Um intervalo mais extenso não foi possível principalmente devido a baixa potência do laser de Ar^+ usado como fonte de bombeamento. O cristal de $\text{KCl}:\text{Na}^+$ foi o meio ativo em que mais se investiu, mas como apresenta um limi

ar de potência de bombeamento superior ao $\text{KCl}:\text{Li}^+$ para exibir a ação laser, a limitada potência de bombeamento disponível não possibilitou a obtenção da ação laser. Contudo o domínio da técnica de preparação deste meio ativo está assegurada. O terceiro meio ativo preparado é o $\text{RbCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$, mas infelizmente não houve a oportunidade para testá-lo. Com estes três meios ativos preparados e uma fonte de bombeamento apropriada (um laser de Kr^+ por exemplo) inúmeros problemas em espectroscopia poderiam ser estudados.

A facilidade que existe em obter os cristais como o $\text{KCl}:\text{Li}^+$ com centros $F_A(\text{II})$ mostrou que o LCC é bastante viável, uma vez que essa independência do meio ativo torna-se muito cômoda.

O sistema de coloração aditiva desenvolvido foi fundamental para a preparação dos meios ativos. Este sistema também tem sido utilizado para a coloração de outros cristais iônicos utilizados nas pesquisas do Grupo de Ótica.

A curva de otimização da concentração de centros $F_A(\text{II})$ em $\text{KCl}:\text{Li}^+$, possibilitou operar o LCC com uma boa eficiência, pois esta curva permitiu selecionar meios ativos com boa eficiência quântica.

O tempo de vida do meio ativo operando no LCC tem sido de aproximadamente 10 dias. Esse tempo de vida é ditado pela deterioração da superfície, mas se a qualidade ótica da superfície for recuperada, o meio ativo pode ser reutilizado sem qualquer perda de eficiência, a não ser após várias recuperações em que a espessura fica demasiadamente reduzida.

A obtenção da ação laser com a cavidade na configuração anel, abre muitas perspectivas para aplicações futuras na espectroscopia de alta resolução, uma vez que esta configuração possibilita a supressão completa do efeito "hole burning". A configuração anel permite a cavidade ser mais eficiente do que na configura-

ração linear, mas requer uma estabilidade mecânica maior.

Quanto aos testes de aplicações do LCC em espectroscopia, não se pode esperar melhores resultados, uma vez que o elemento de sintonia é um prisma. No entanto podemos concluir que a técnica de espectroscopia intracavidade pode ser realizada em importantes aplicações, principalmente em se tratando de amostras de baixa concentração. Já que esta técnica é de alta sensibilidade como ficou evidenciado na medida do pico de absorção da impureza de NO_3^- . Com os resultados obtidos fica também evidente que para aplicar esta técnica de alta sensibilidade se faz necessário eliminar o ar atmosférico intracavidade.

Pode-se concluir que o LCC construído é uma poderosa ferramenta disponível no laboratório, abrindo um leque muito grande de perspectivas para aplicações em espectroscopia de alta resolução.

SUGESTÕES FUTURAS

1. Substituição da bomba mecânica e difusora do sistema de vácuo, por uma bomba criogênica apropriada, para eliminar vibrações no LCC, e também o vapor de óleo.

2. Substituir o posicionador do criostato por um posicionador mais rígido e montar o LCC diretamente sobre uma mesa de granito.

3. Usar como elemento de sintonia uma rede de difração intracavidade na montagem de Littrow.

4. Equipar o LCC com a cavidade na configuração anel, introduzindo intracavidade um elemento de sintonia grossa (não dispersivo) conjuntamente com um etalon.

5. Montar um sistema de aquisição de dados para automatizar a tomada de medidas.

7. Montar um sistema de espectroscopia de duplo feixe, para realização de espectroscopia extracavidade com o LCC.

8. Fazer um sistema para operar com o LCC em atmosfera controlada, para diminuir ou eliminar a absorção de vapor de água e dióxido de carbono.

9) Pesquisar novos meios ativos para extender o intervalo de sintonia.

10. Construir uma célula de CO_2 ou HF cu ainda vapor de H_2O , para uma calibração de maior precisão da curva de sintonia, uma vez que a pressão na célula pode ser controlada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B. Fritz and E. Menke, Sol. Stat. Comm. 3, 61(1965)
2. F. Lüty, Physics of Color Center, ed. by W.B. Fowler (Academic Press, London 1968), CAP III.
3. H. Welling, G. Litfin and R. Beigang, Laser Spectroscopy, Springer Series in Optical Sciences Vol 7, pg 370 (1977)
4. L.F. Mollenauer and D. H. Olson, J. Apl. Pys. 46, 3109(1975)
5. F. De Martini, U. M. Grassano and F. Simoni, Opt. Comm. 11, 8(1974).
6. G. Gramm, Phys. Lett. 8, 157(1964)
7. N. Nishimaki, Y. Matsusaka and Y. Doi, J. Phys. Soc. Japan, 33, 424(1972).
8. G. Litfin, R. Beigang and H. Welling, Apl. Phys. Let., 31, 381(1977).
9. L. F. Mollenauer, Met. of Exp. Phys., Quant. Eletr. Vol 15-B cap 6.
10. W. Gellermann, K. P. Koch and F. Lüty, Laser Focus Magazine April 1982, pg 71.
11. L. F. Mollenauer, Opt. Lett. 5, 188(1980)
12. I. Schneider, Opt. Lett., 7, 271(1982)
13. L. F. Mollenauer, Rev. Sci. Instrum., 49, 809(1978)
14. C. Z. van Doorn, Rev. Sci. Instrum., 32, 755(1961)
15. W. Demtröder, Laser Spectroscopy, Springer Series in Chemical Physics, vol 5 pg 31, ed. by F.P.Schäfer, Springer-Verlag Berlim (1981)
16. G. Baldacchini, G.P.Gallerano, D.Censi, M.Tonelli, P.Violino U.M.Grassano, M.Meucci, and A. Scacco, Revue Phys. Appl.,

- 18, 301(1983)
17. A. S. Subdo, M.M. Loy, P.A. Roland and R. Beigang, Opt. Comm. 37, 417(1981).
  18. K.P.Koch, Y. Yang and F. Lüty, Phys. Rev. B, 29, 5840(1984)
  19. H. Kogelnik, J. Bell Sys. Tech., 44, 455(1965)
  20. H. Kogelnik, E.P.Ippen, A.Dienes and C.V. Shank, IEEE J. Quant. Electr., QE-8, 373 (1972).
  21. W.W. Rigrod, J. Bell Sys. Tech., 44, 907(1965)
  22. F. A. Jenkins and H.E. White, Fundamentals of Optics, (McGraw-Hill, N.Y. 1957) pg. 95
  23. G. Litfin and R. Beigang, J. Phys. E. Sci.Instrum., 11, 984(1978).
  24. D. H. Dunn, and A. I. Ferguson, Opt. Comm., 20, 214(1977)
  25. America Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill,N.Y.1963) pg. 6-119.
  26. K.W.Giberson, Chu Cheng, F.B.Dunning and F.K.Tittel, Appl. Opt. 21, 172(1982).
  27. Smith and Sorokin, The Laser (McGraw-Hill, Hightstown, N.Y. 1966), pg. 135.
  28. R. Beigang, G. Litfin and H.Welling, Opt.Comm., 22, 269(1977).
  29. N.P. Vieira, Jr. and L.F. Mollenauer, IEEE J. Quant.Electron., QE-21, 195 (1985).
  30. J.F.Johnston,Jr. and W.Proffitt, IEEE J.Quant.Electron. QE-16, 483(1980).
  31. W. Demtröder - op. cit. pg 258
  32. K. R. Gernan, J. Opt. Soc. Am. B, 3, 149(1986).
  33. W. Demtröder - op. cit. pg389

34. R. A. Sawyer, Experimental Spectroscopy (Prentice-Hall, N.Y. 1951) pag. 116
35. A.R. Cole, Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers (Pergamon Press, 2nd. ed. 1977).
36. W. Demtröder - op. cit. pg. 262
- 37 V. Narayanamurti, W. D. Seward and R. O. Pohl, Phys. Rev. 148, 481(1966).
38. R. Bonn, R. Metselaar, and J. van der Elsken, J. Chem. Phys. 46, 1988(1967).
39. L. F. Mollenauer, R.H.Stolen, J.P.Cordon, Phys. Rev. Lett., 45, 1095(1980).