

7

NOVO MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA BRILLOUIN

RICHARD MEGUSAR

Orientador

Prof. Dr. Carlos Alfredo Argello

RICHARD MEGUSAR

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

DEZEMBRO DE 1973

ESTE TRABALHO FOI REALIZADO COM O SUPORTE FINANCEIRO DA
FAESP, CNPq e MINIPLAN.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Carlos A. Argüello, meu orientador, por razões óbvias.

Ao Prof. François Bellon, pelo interesse e auxílio prestados.

Ao Prof. Ram S. Katiyar, pelo espinhoso trato com o computador.

Ao Geraldo Mendes pelo suporte, literalmente, da experiência.

Ao Gilberto Feriani pelos primorosos desenhos.

À Sandra Ferreira pelos agradecimentos.

Aos demais que, quer por seu interesse ou indiferença, tornaram possível este trabalho.

I N T R O D U Ç Ã O

Este trabalho tem a finalidade de introduzir um método de espectroscopia de utilização restrita, porém alto poder de resolução (centésimos de cm^{-1} ou milésimos de Å).

A utilização é limitada pelo pequeno intervalo de varredura, ± 4 GHz contados a partir da linha 5145 Å do laser iônico de Ar. Isto torna o método próprio para o estudo de fonons acústicos (Brillouin), particularmente para pequenos ângulos quando as componentes aparecem próximas à linha do laser, espalhamento Rayleigh e Rayleigh - wings.

Este método, de instrumental e montagem relativamente simples se comparado a outros, é possível graças à utilização da técnica do filtro de I_2 . De espectro conhecido há longa data, apenas a partir de um artigo do espectroscopista M. Kroll, em 1969, teve-se a idéia de utilizar o I_2 como filtro de rejeição da linha 5145 Å, frequência esta coincidente com uma das linhas rotacionais - vibracionais do iodo.

Os picos de emissão da amostra são "filtrados" pela curva de absorção do iodo, i. e., o espectro obtido é a convolução do espectro espalhado com a função instrumental, a absorção do I_2 .

Foram estudadas 4 amostras: metanol, etanol, benzeno e tetracloreto de carbono. Não sendo medidas originais, pois foram vastamente estudadas na literatura,

seus resultados, por comparação, pretendem demonstrar a viabilidade do nosso método.

C A P Í T U L O I

I N S T R U M E N T A Ç Ã O

I.1 - Introdução

Procuramos tratar, neste capítulo, os principais aspectos concernentes ao instrumental utilizado neste método de espectroscopia. Uma descrição, embora sem riqueza de detalhes, o que a tornaria excessivamente extensa, é apresentada em vários itens procurando, através do encadeamento das partes, levar à compreensão do funcionamento do método como um todo.

A espectroscopia, entendida como o estudo da interação entre radiação eletromagnética com a matéria, pressupõe o conhecimento e domínio de um determinado método de investigação. Nesta primeira parte estudamos o instrumental com essa finalidade.

I.2 - Laser de Argônio

Foi utilizado nesta experiência o laser iônico de Ar 52B da Coherent Radiation, excitação DC. Uma certa porcentagem dos átomos do gás encontram-se no estado ionizado ; inversão de população ocorre entre pares de níveis de energia, proporcionando ganho óptico em certas frequências na parte visível do espectro eletromagnético.

Um prisma seletor de comprimentos de onda permite -

que as linhas do espectro do argônio sejam individualmente selecionadas. Este prisma é termicamente estabilizado a fim de evitar mudanças no comprimento da cavidade ou no índice de refração do prisma, provocando assim mudanças indesejadas na frequência de ressonância da cavidade.

A escolha, em nosso trabalho, da linha 5145 \AA prende-se à exigência do espectro de absorção da molécula de iodo, como veremos mais adiante. A configuração da cavidade do laser é quase hemisférica, i.e., a cavidade óptica compreende um espelho plano de reflexão total e um espelho esférico de raio de curvatura igual a 5m. Os espelhos distam 1.15m entre si. O refletor esférico de saída possui coating dielétrico em multi-camadas. As características de saída do laser são controladas por : configuração da cavidade, potência de entrada, condições de descarga (no gás) e pelas propriedades atômicas do Ar^+ .

A configuração da cavidade limita a operação a um único modo transversal com um diâmetro de feixe menor que 1.4mm nos pontos $1/e^2$, fig. 1, e uma divergência menor que 0.8 miliradianos para o TEM_{00} .

A cavidade que contém o plasma é um tubo de óxido de berílio, cuja característica mais importante é a alta condutividade térmica. O tubo é montado coaxialmente num solenóide. Ambos são esfriados por um fluxo contínuo (~ 6 litros por minuto) de água filtrada. A transferência de calor do tubo de BeO para a água, mais do que por radiação, processa-se por condução uniforme, diminuindo a possibilidade de formação de bolhas e conseqüentemente distorções -

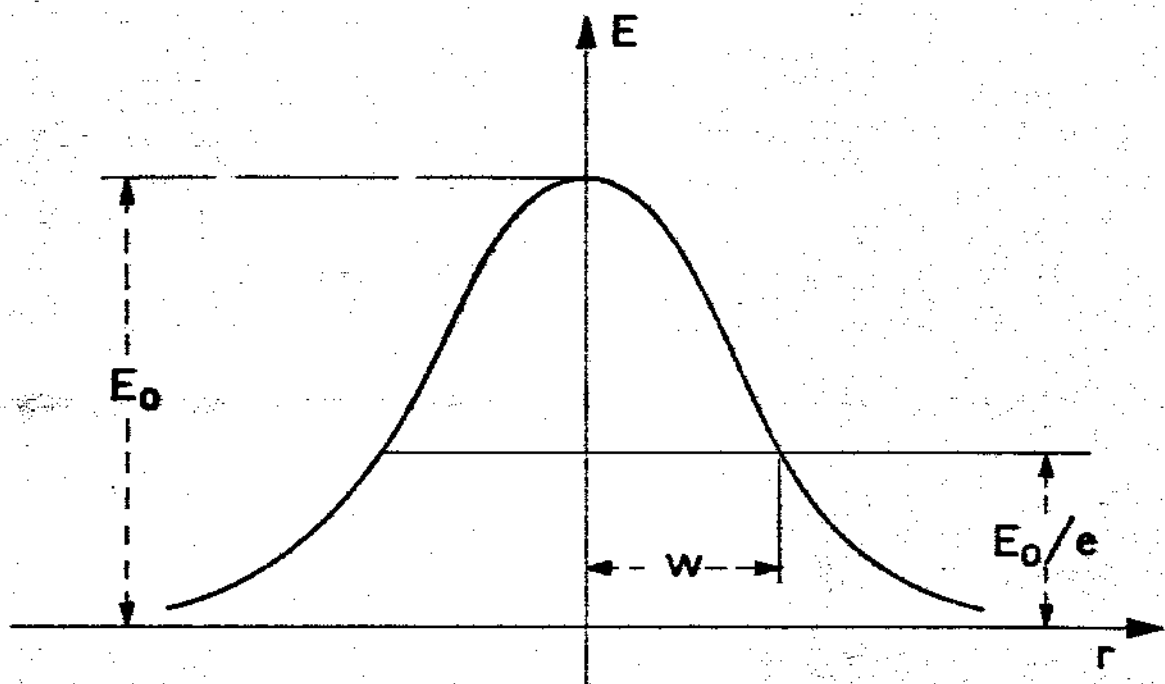
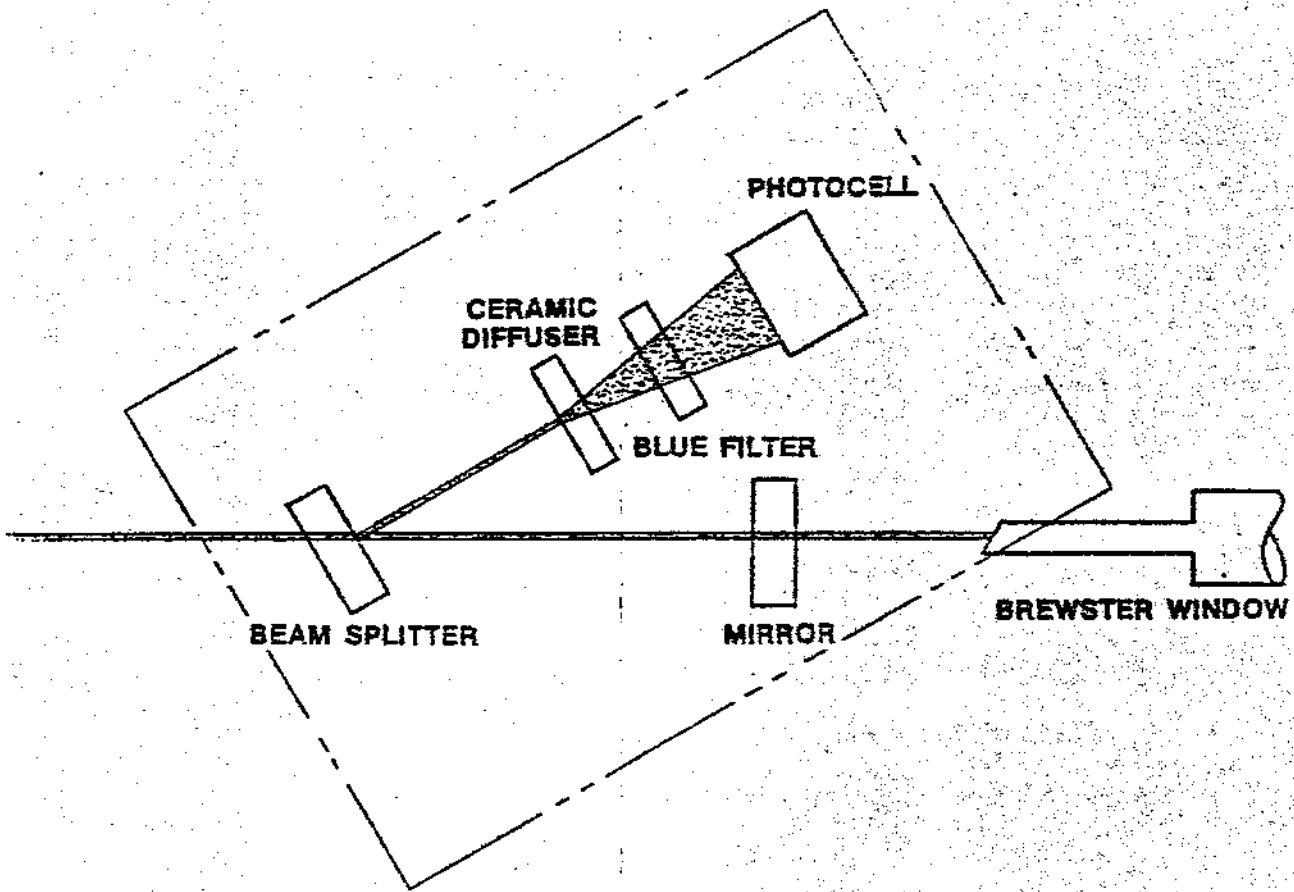


Fig:1 - Distribuição em amplitude do feixe do laser.

no funcionamento da cavidade.

A função do solenóide envolvendo o tubo de BeO é criar um campo magnético axial em torno do tubo. A função disto é aumentar a potência de saída aumentando a densidade de ions sem diminuir o suficiente a energia dos eletrons de maneira a impedir a excitação do laser. Nas extremidades do tubo de BeO encontram-se janelas de Brewster, protegidas por pequenos tubos para evitar contaminação pela poeira, dispostas de tal maneira que o feixe transmitido é verticalmente polarizado.

Cabe ainda ressaltar, numa descrição sucinta, o sistema em que é medida a potência de saída e feita a estabilização em intensidade do laser. Como mostra a fig. 2, já fora da cavidade óptica do sistema, cerca de 1% do feixe é desviado por um beam-splitter e recolhido por uma foto-célula que se encontra num forno termicamente estabilizado. Um mostrador, graduado em várias escalas, nos permite a leitura direta em Watts. Esta pequena quantidade de luz desviada passa através, inicialmente, de um difusor de cerâmica e, posteriormente, através de um filtro azul que possui resposta característica em comprimento de onda inversa a da foto-célula, passando o sinal de luz à foto-célula e resultando em corrente proporcional. Quando o laser é estabilizado em luz, um segundo sinal do medidor de potência é comparado a uma corrente de referência altamente estabilizada. Havendo desvios, pequenos ajustes são feitos automaticamente na corrente do tubo, de forma a estabilizar a intensidade da luz. A foto-célula é posta num forno estabilizado, com variações da temperatura -



PICKOFF ASSEMBLY

Fig.2 The 528 Ion Laser Beam Pickoff Assembly

de apenas 0.1°C , pois estes detetores geralmente apresentam sensibilidade dependente da temperatura e estando esta bem estável, a intensidade do feixe não vai variar muito no tempo.

I.3 - Modos da Cavidade

O número de ressonâncias da cavidade contidas na largura de linha da transição do laser é menor que o número máximo de modos de oscilação por causa das inevitáveis perdas. Poucos são os modos que têm perdas suficientemente baixas para oscilarem. A maior parte da potência emitida em cavidades multi-modo e no caso ideal de linha homogeneamente alargada concentra-se em um ou em poucos modos mais favorecidos que apresentam o mais alto Q (quality factor), situados próximo do centro da linha onde o ganho é maior.

Um modo de uma cavidade de ressonância de um laser é definido geralmente como uma configuração de campo eletromagnético de decaimento lento cuja distribuição relativa não muda com o tempo. O campo dos modos decai porque a cavidade de ressonância é uma estrutura aberta e conseqüentemente luz escapa dela. A perda pode ser pensada como devida a difração, absorção e transmissão dos espelhos entre os quais a onda se propaga. Assim, para que as condições clássicas de ressonância sejam obedecidas e para que o fator de qualidade Q (razão entre a frequência de ressonância e sua largura de linha) do sistema seja alto, é necessário que⁽¹⁾:

1. haja um conjunto de raios que possa atingir repetidamente os espelhos após um grande número de reflexões consecutivas e,

2. que o número de Fresnel

$$N = \frac{D^2}{L\lambda} > 10 \quad (I.1)$$

onde D é o diâmetro dos espelhos, L sua separação e λ comprimento de onda.

A primeira condição prende-se a imposições da óptica geométrica, a segunda à óptica física.

Na prática podemos distinguir dois tipos de modos de oscilação de um laser : os modos longitudinais, nos quais um difere do outro apenas nas frequências de oscilação e os modos transversais, os quais diferem entre si não apenas nas frequências de oscilação como também na distribuição do campo num plano perpendicular à direção de propagação.

Um modo longitudinal deve preencher o requisito básico de que sua frequência corresponda a uma das frequências de ressonância da cavidade. A cada modo transversal da cavidade correspondem vários modos longitudinais que têm a mesma distribuição de campo mas que diferem em frequência.

Normalmente, na prática, é desejável que o laser opere no modo transversal de ordem mais baixa, TEM_{00} , modo no qual as perdas são menores e conseqüentemente maior potência pode ser focalizada no feixe⁽²⁾. A figura 3 mostra as perdas em função do número de Fresnel para alguns modos transversais de ordem baixa.

Na prática, o TEM_{00} é obtido quando o spot size é da ordem de 1/3 do diâmetro do tubo da cavidade. Assim, chamam

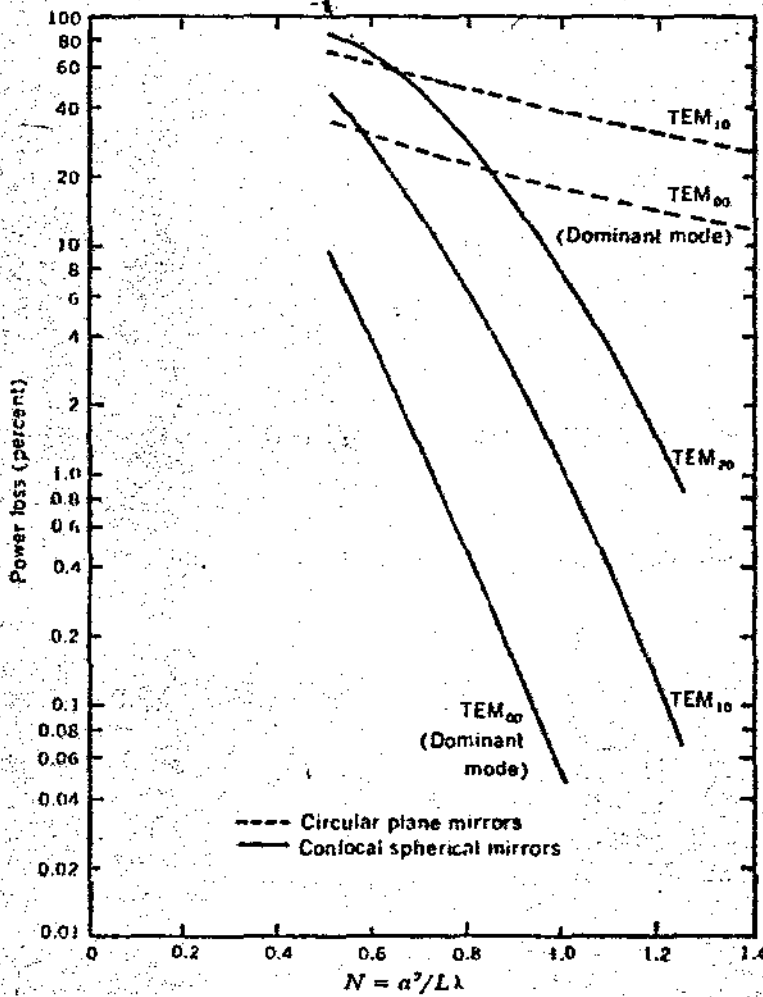


Fig. 3 Diffraction loss in laser cavities. [From A. G. Fox and T. Li, *Bell Syst. Tech. J.*, 40:453 (1961).]

do w_1 e w_2 os spot size de espelhos de raios de curvatura R_1 e R_2 , Boyd e Kogelnik estabeleceram, para o caso particular de um espelho plano:

$$\omega_1^4 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \frac{R_1^2 L}{R_1 - L} \quad (1.2)$$

$$\omega_2^4 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 L(R_1 - L)$$

onde L é a distância entre os espelhos. Estas expressões são válidas para cavidades hemisféricas, onde em um dos espelhos o spot size apresenta grandes dimensões e no outro, no espelho plano, aproxima-se de zero. Como vimos na seção anterior, nossa cavidade apresenta uma geometria quase-hemisférica, isto é, $L > R$ o que torna razoáveis as dimensões do spot size no espelho plano - além do que, segundo (1-2), a quarta potência nas relações para w faz com que nem as dimensões nem o comprimento de onda sejam críticos, facilitando inclusive o problema do alinhamento.

Os vários modos de uma cavidade estão em ressonância segundo frequências dadas por:

$$v_D = \frac{\pi c}{L} \left[q + \frac{1}{\pi} (1 + m + n) \cos^{-1} \sqrt{\left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right)} \right] \quad (1.3)$$

onde c é a velocidade da luz, R_1 e R_2 os raios de curvatura dos espelhos, L a separação entre eles e q representa o número de meio comprimentos de onda da ra-

dição ressonante situados na distância L . Os termos m e n são auto-valores do modo relacionando-se n à variação angular do campo do modo em torno do eixo de simetria e m à variação radial no sistema de coordenadas cilíndricas da cavidade. Os modos axiais, aqueles com $m=n=0$, são os de principal interesse para nós, como veremos mais adiante.

Da equação (1-3) podemos notar ainda que as frequências de ressonância dos modos transversais dependem do número de ordem dos modos. Por exemplo, o modo TEM_{00} tem ressonância em frequência diferente do modo TEM_{20} .

Outra conclusão interessante é que um ressonador só é estável se:

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_1}\right)\left(1 - \frac{L}{R_2}\right) < 1 \quad (1.4)$$

1.4 Seleção de modos (Single mode)

Como vimos, numa cavidade oscila um grande número de modos dizendo-se que o laser é multimodo.

Para certos tipos de trabalho, entretanto, um feixe que apresenta diversas frequências, embora próximas, que portanto não é exatamente monocromático, não é vantajoso. Além disso, um laser multimodo, deixando-se-o oscilar livremente, não apresenta vantagens sobre uma fonte ordinária de luz no que diz respeito ao comprimento de coerência, uma vez que as fases relativas dos vários modos serão essencialmente uma função aleatória do tempo. A vantagem do laser é que ele tem um altíssimo grau de coerência espa-

cial(direcionalidade).

No caso ideal, o feixe deveria se constituir de um único modo transversal e um único modo longitudinal; seria completamente coerente.

No laser utilizado em nosso trabalho, verificou-se que sob a curva de ganho oscilam simultaneamente cerca de 60 modos longitudinais e o espaçamento em frequência entre modos vizinhos da cavidade é: (3)

$$\Delta\nu_L = \frac{c}{2L} = 0.13 \text{ GHz} \rightarrow \Delta\lambda = 0.001 \text{ \AA} \quad (1.5)$$

onde c é a velocidade da luz e $L=1.15 \text{ m}$ é o comprimento da cavidade.

O intervalo de frequência $c/2L$ é denominado "free spectral range" (FSR).

Muitas vezes, como em nosso caso, deseja-se utilizar um único modo longitudinal da cavidade (single mode) e para isto várias técnicas podem ser utilizadas, tais como o dimensionamento adequado da cavidade, interferômetro Fox-Smith, etc. Neste trabalho utilizamos um etalon, pois este já acompanhava o laser, com a finalidade de selecionar os modos longitudinais da cavidade.

1.5 Etalon

O etalon é um interferômetro Fabry Perot que consiste em dois espelhos planos, paralelos, separados por uma distância fixa entre eles. A condição de ressonância para este interferômetro é que o espaçamento entre os espelhos seja igual a um número inteiro de meio comprimen-

tos de onda, condição clássica de ressonância: (4)

$$m\lambda = 2nl\cos\theta \quad (I.6)$$

onde n é o índice de refração do meio, m um número inteiro, l a distância entre os espelhos e θ o ângulo com o eixo do sistema.

Como vimos, sob a curva de ganho do laser oscila simultaneamente um grande número de modos longitudinais, - número este dependente do nível de corrente ou ganho. Trabalhando com uma potência constante de 50 mW, cerca - de 60 modos longitudinais aparecem.

O etalon é uma peça de quartzo fundido, com 1 polegada de diâmetro e 0.40 polegada de espessura. Ele é condicionado dentro de um pequeno forno com estabilização eletrônica de temperatura. O forno é constituído por uma série de resistências. A transferência de calor para o etalon é feita por contato térmico; um termistor montado no forno controla a temperatura que se mantém a $40 \pm 0.01^\circ\text{C}$. Cada face do etalon tem um coating dielétrico tal que a refletividade é da ordem de 20% dentro do intervalo espectral de 450.0 a 650.0 nm.

A transmitância de um Fabry Perot (etalon) é uma função Lorentziana de meia largura: (5)

$$\Delta\nu = \frac{c(1-R)}{2\pi l} \approx 0.04 \text{ GHz} \quad (I.7)$$

onde R é a refletividade e l a distância inter-espelhos do etalon.

O free spectral range (espaçamento em frequência entre dois modos consecutivos de transmissão) do etalon é da ordem de: (6)

$$\text{FSR} = \Delta\nu_{\lambda} = \frac{c}{2nL} = 10 \text{ GHz} \rightarrow \Delta\lambda = 0.075 \text{ \AA} \quad (1.8)$$

onde n é o índice de refração do quartzo.

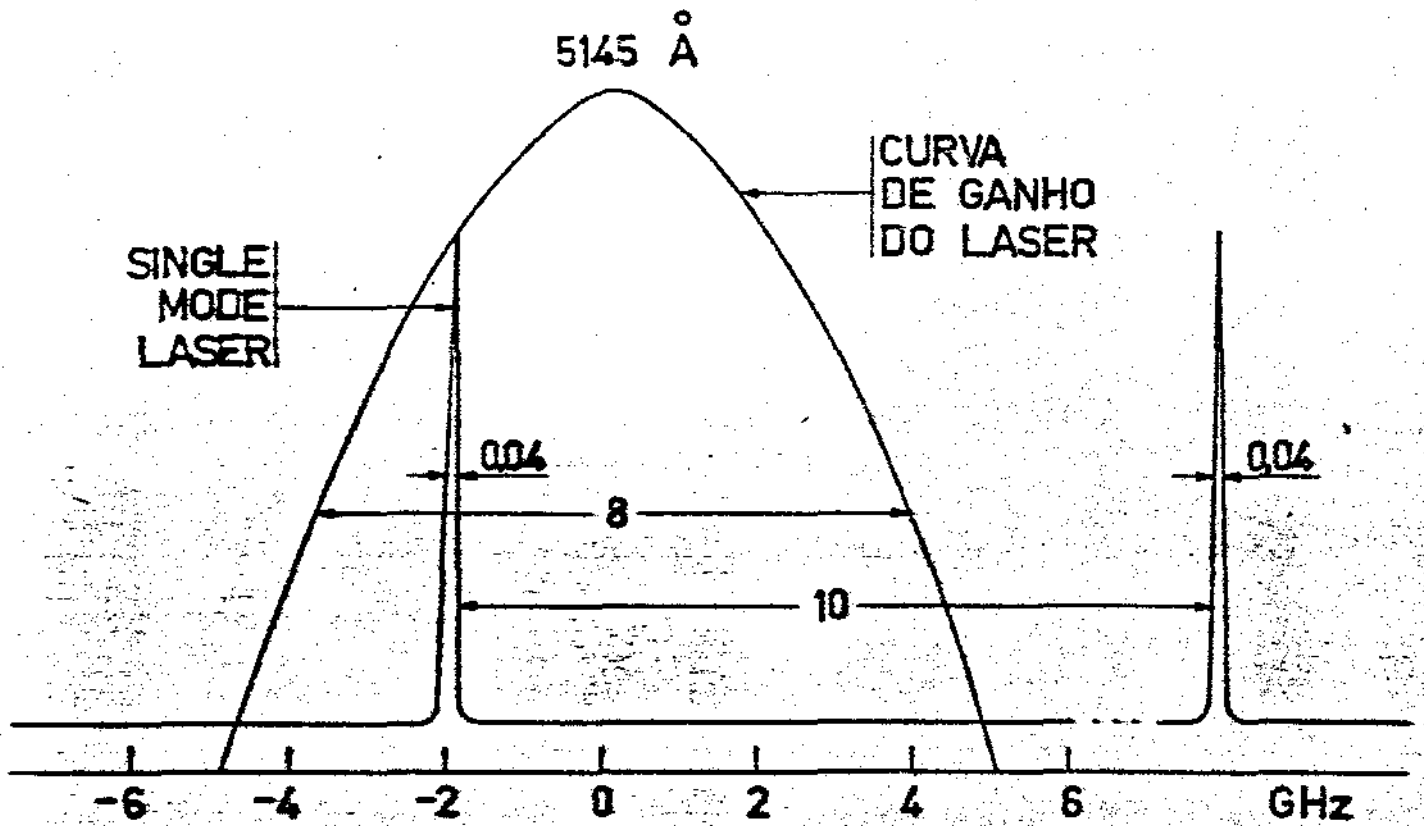
A maior desvantagem do etalon, com respeito a outros tipos de interferômetro Fabry Perot, é a invariabilidade do seu FSR.

Assim, como mostra a fig. 4, a inserção do etalon na cavidade separa os modos de transmissão possíveis em 10 GHz, ordem de largura máxima da curva de ganho da transição do Ar^+ , assegurando desta maneira que apenas um único modo longitudinal (single mode) é transmitido.

Normalmente pode-se fazer uma varredura da ordem de ± 5 GHz a partir do centro da linha, onde a potência é máxima. Como porém, ver seção I.2, o laser foi estabilizado em luz, isto significa que pode-se fazer uma varredura em frequência num intervalo total pouco menor que 8 GHz, mantendo-se a potência do single mode, em cada uma dessas frequências, constante.

Varrer em frequência o intervalo possível, significa permitir que oscile um de cada vez algum dos quase 60 modos longitudinais da cavidade. O FSR do etalon, maior que a largura de linha do laser, evita que mais de um modo da cavidade oscile ao mesmo tempo.

O scanning em frequência pode ser feito deslocando-



$$\Delta \nu_L = \frac{c}{2L} = 0.13 \text{ GHz} \longrightarrow \Delta \lambda = 0.001 \text{ Å}$$

$$\Delta \nu_L = \frac{c}{2nl} = 10 \text{ GHz} \longrightarrow \Delta \lambda = 0.075 \text{ Å}$$

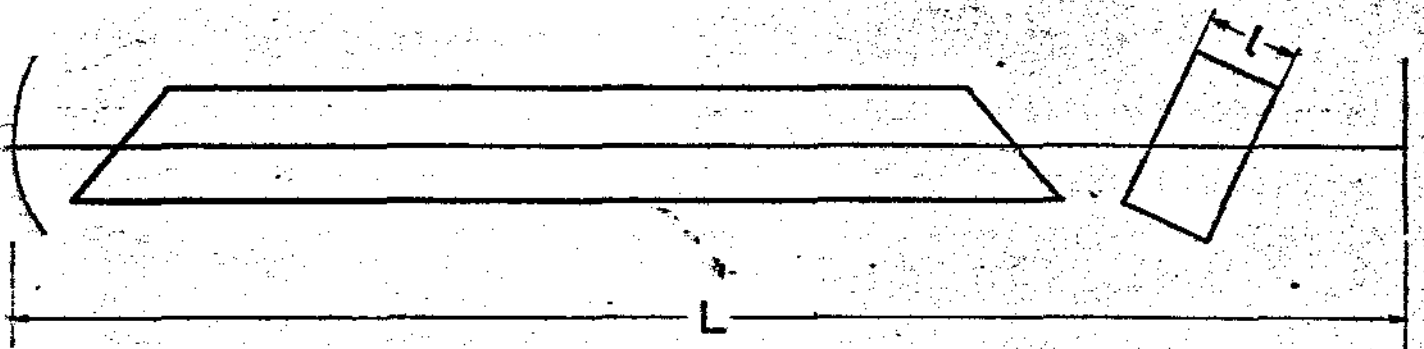


Fig. 4 SHIFT EM FREQUÊNCIA DA CURVA DE GANHO DO LASER E ESQUEMA DA CAVIDADE.

se simplesmente um dos espelhos da cavidade, processo entre tanto pouco recomendável para tirar medidas.

I.6 - Scanning de Frequência

Existem várias técnicas empregadas na varredura em frequência, quer o scanning por pressão nos interferômetros de espelhos separados, onde a mudança do índice de refração muda λ , quer scanning eletromagnético e piezoelétrico. Destes, o mais preciso é o último, no qual um cilindro de cerâmica piezoelétrica é montado junto à superfície do interferômetro que se quer variar. A razão entre o deslocamento e a voltagem aplicada (ramp function) é uma característica do material, podendo-se obter deslocamentos bem lineares de 0 - 10 microns.

Optamos, entretanto, por uma solução mais simples, porém igualmente eficiente. A simples desconexão do forno que condiciona e mantém o etalon a uma temperatura fixa em torno de 40°C, através de contração térmica produz um deslocamento contínuo do single mode permitido a oscilar em todo intervalo de frequências. Desta maneira, consegue-se scannings repetitivos até uma temperatura próxima a de equilíbrio do etalon com o meio ambiente.

O processo inverso, isto é, o aquecimento do forno, embora também válido, apresenta a desvantagem de produzir varreduras excessivamente rápidas. A fig. 5 mostra o forno no qual se encontra o etalon.

05287

5.6 ETALON INSTALLATION PROCEDURE

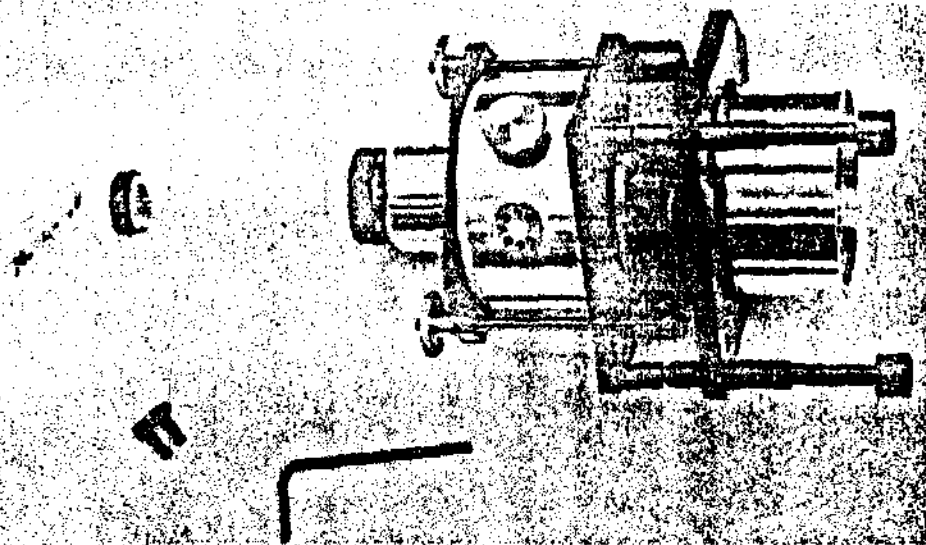


Fig. 5 This is an oven-stabilized Model 423 Etalon assembly. The etalon is usually factory installed on a clean bench to minimize dust contamination to the optics. Two screws and the allen wrench are all that is needed to install the 423.

1.7 - Filtro de Iodo

A rejeição da linha Rayleigh utilizando um filtro de I_2 constitui-se numa técnica relativamente recente. Embora já tivessem surgido alguns artigos, empregando lasers single mode, estudando a fluorescência⁽⁷⁾ e a estrutura hiper-fina do iodo⁽⁸⁾, e sua banda de absorção fosse de muito conhecida, foi apenas a partir de um artigo de Kroll⁽¹⁰⁾, em 1969, que se construiu o primeiro filtro.

A forma final do filtro depende essencialmente das condições em que será utilizado, notadamente da temperatura (relacionada ao grau de absorção) em que se deseje trabalhar.

No presente caso, em que a experiência foi realizada à temperatura ambiente do laboratório ($22 \pm 1^\circ C$), o filtro constitui-se de um cilindro de Pyrex, 50mm de comprimento por 30mm de diâmetro, provido de janelas ópticas. É recomendável que as janelas sejam soldadas no corpo do cilindro pois a utilização de qualquer tipo de cola está sujeita à contaminação por parte do iodo após algum tempo.

Insere-se no corpo do cilindro um pequeno tubo de vidro por onde se introduz os cristais de I_2 e a seguir conecta-se com um sistema de vácuo. Após atingir uma pressão da ordem de 10^{-2} mm de Hg, corta-se, selando, tão rente quanto possível do corpo do filtro, o pequeno tubo de vidro com o auxílio de um maçarico. É aconselhável que se utilize um trap de nitrogênio para evitar a contaminação do sistema de vácuo.

Entre as características espectroscópicas que tornam o iodo possível de atuar como filtro de rejeição da linha 5145,42 Å, distinguem-se :

1. existe um grande número de linhas (transições vibracionais-rotacionais-eletrônicas) de pequeno espaçamento entre si, como mostra a fig. 6⁽¹¹⁾, sendo que a frequência de uma destas transições situa-se dentro da linha de ganho do laser de Ar.
2. possivelmente não existem componentes Raman ou Brillouin de linhas tão estreitas quanto a do I₂ (da ordem de 0.85 GHz ou 0.007 Å, nas nossas condições de modo que sejam perdidas ao caírem na curva de absorção do iodo.
3. as transições de absorção são relativamente fortes, assim celas de comprimentos razoáveis atenuarão consideravelmente a luz. De acordo com (12), uma cela de 50mm de comprimento, aquecida a 80°C é capaz de reduzir 2500 vezes a luz 5145 Å, reduzindo a intensidade Raman ou Brillouin de apenas 20-40%.

Entre os níveis rotacionais-vibracionais-eletrônicos do I₂ situados nas proximidades da linha do laser, duas transições X + B, O - 43P(12), R(14), possuem frequências idênticas (19434.76cm⁻¹ ou 5145,42 Å) e são praticamente responsáveis por toda absorção do laser⁽¹³⁾.

A fig. 7 mostra a curva de absorção do iodo obtida espalhando-se 50mW do single mode (em varredura) com um difusor, atravessando a luz difundida o filtro e sendo detectada.

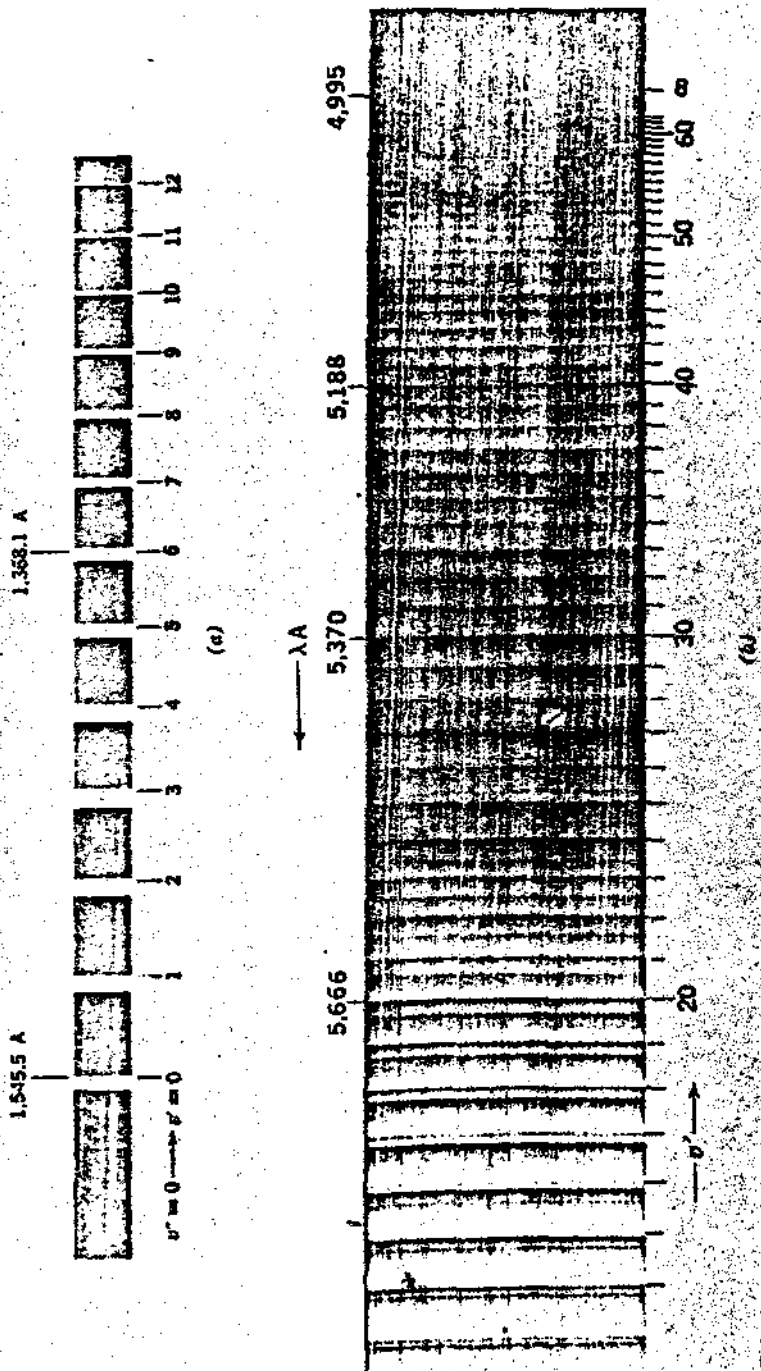


Fig. 6 Absorption bands due to electronic transition showing vibrational structure. (a) The absorption band of CO at about 1,400 Å. (Adapted from G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules," D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1950.) (b) The absorption band of I_2 in the visible spectral region. The indicated values of v' are for the series of transitions that start from $v'' = 0$. (Courtesy of J. A. Marquisee, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.)

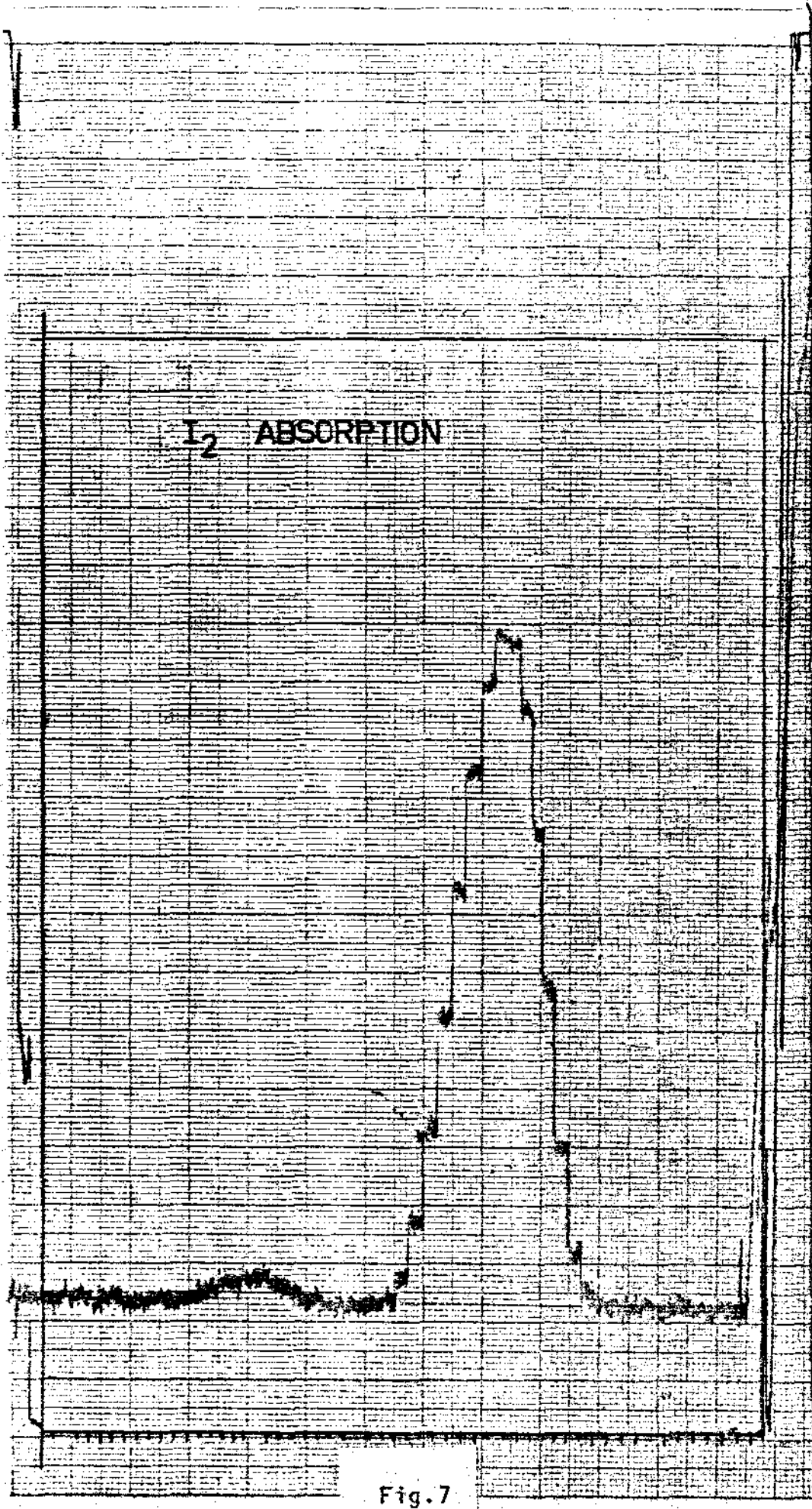


Fig. 7

Pode-se observar no espectro obtido a absorção proveniente das transições acima referidas e um pequeno pico, a proximadamente 5 % em intensidade do pico maior, devido à transição 0-45P(64), também entre os níveis eletrônicos - X + B.

O pico menor está a uma posição fixa, 2.34 GHz do pico maior. A fig.8 mostra a curva de absorção do I_2 posicionada em 5145.42 Å sob a curva de ganho do laser.

Ao se fazer a varredura do single mode, este, de meia largura 0.04 GHz é facilmente absorvido pela transição do I_2 de meia largura 0.85 GHz. A fig. 7 mostra o espectro obtido fazendo-se este scanning.

Como para a consecução do nosso trabalho fosse interessante saber se, em vista da intensidade da luz incidente, os picos de absorção apresentavam saturação, foram feitas medidas da fluorescência do iodo em função da luz incidente. Com o auxílio de um jogo de filtros DN, a potência incidente pôde ser variada num intervalo de 0.01 mW até 100 mW. A medida da correspondente variação de intensidade da fluorescência dos dois picos, mantendo a proporcionalidade entre si, ver fig. 9, mostrou que neste intervalo de potência não havia saturação das curvas de absorção.

Foi feito a seguir um estudo da absorção do filtro em função da intensidade da luz incidente, à temperatura ambiente. O resultado, na fig.10, foi obtido fazendo-se passar pelo filtro de I_2 o feixe incidente com várias potências conhecidas e detectando-se o feixe emergente com um foto-diodo. O gráfico mostra que acima de um certo valor (\pm 200 mW em diante) a percentagem de absorção torna

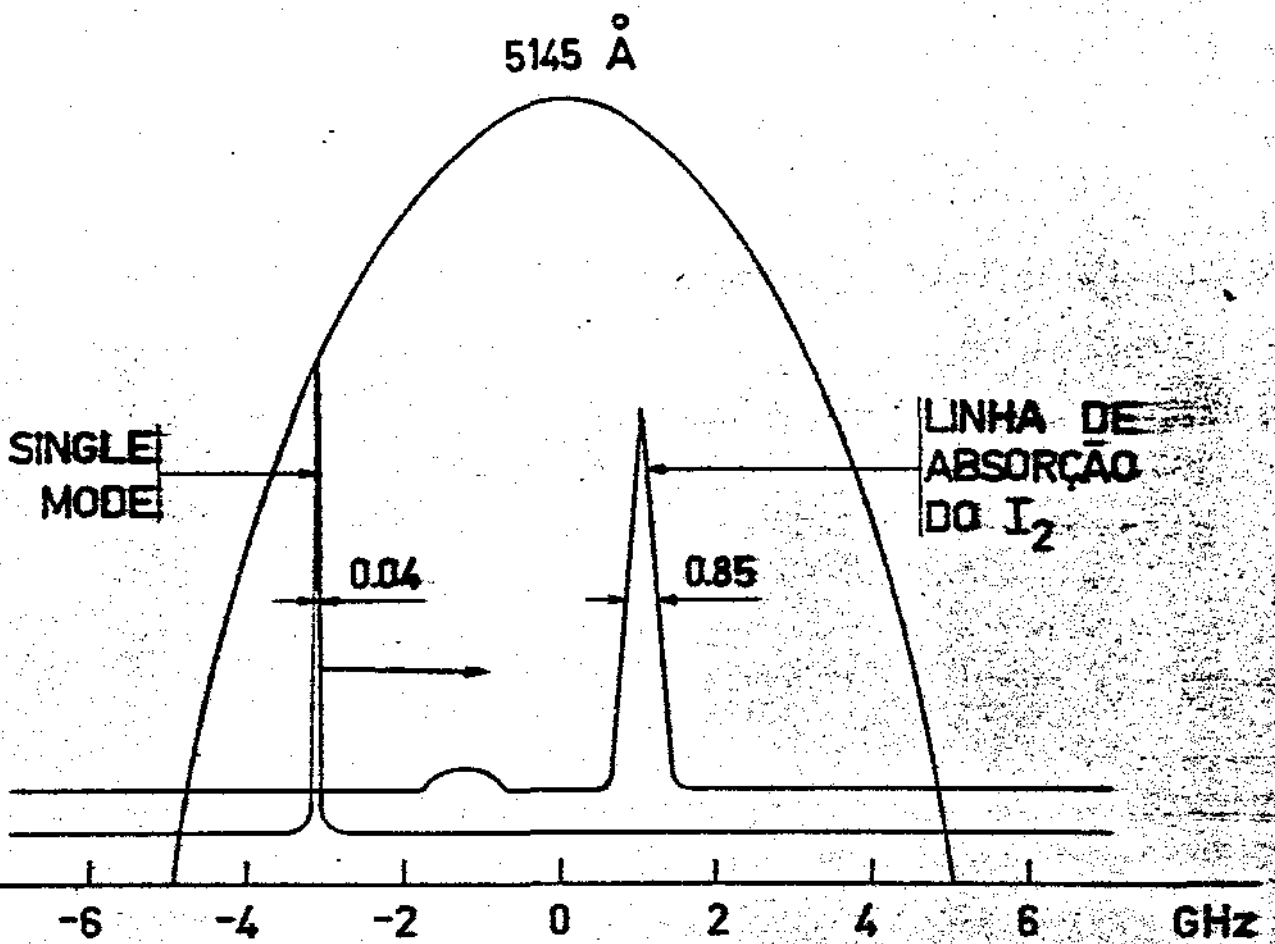


Fig. 8 VARREDURA DO SINGLE MODE ATRAVÉS DA CURVA DE GANHO DO LASER.

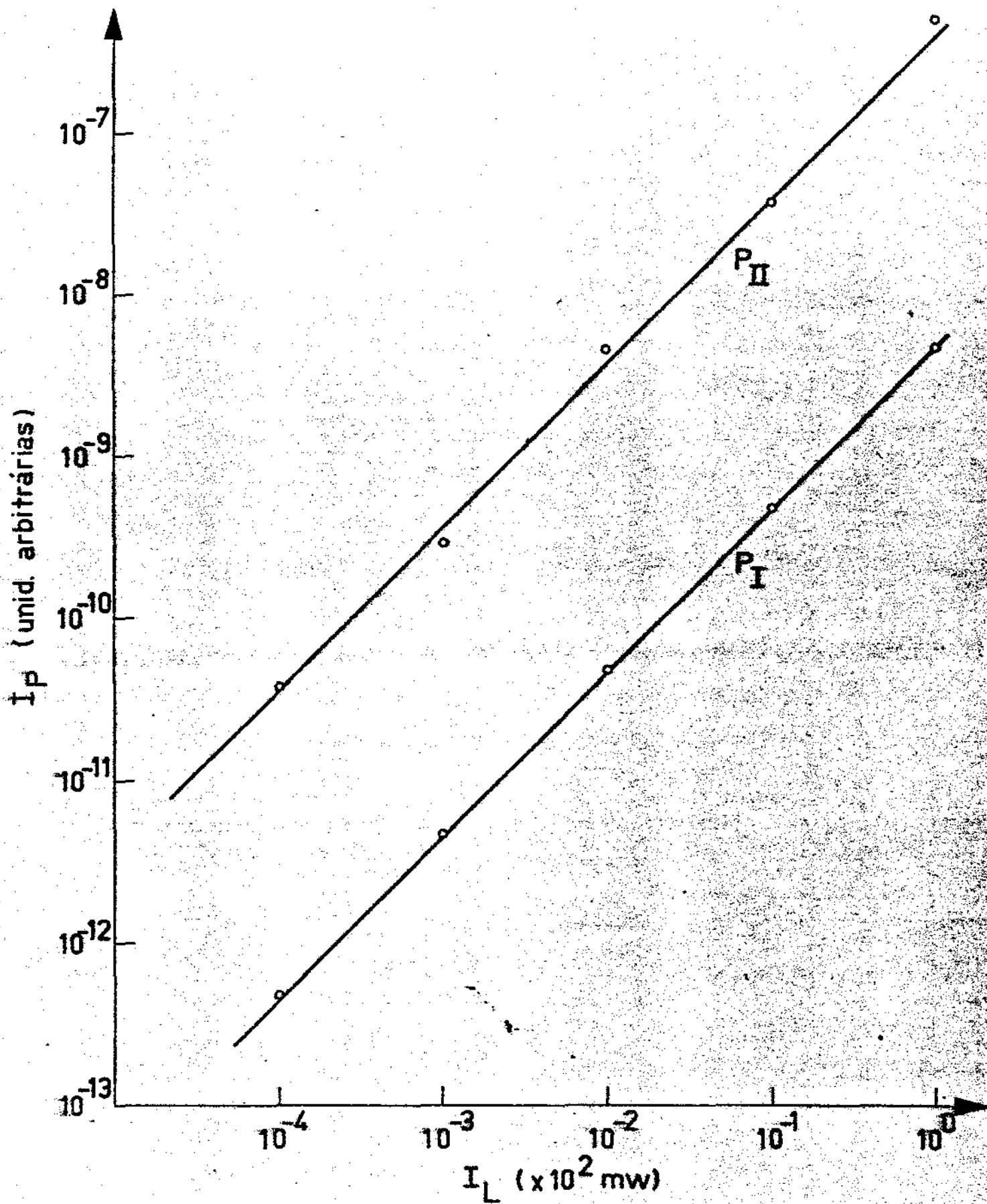


Fig. 9 - Comportamento dos picos de fluorescência do I_2 em função da intensidade de luz incidente.

se constante (mínima). Demonstra também que, para valores extremamente pequenos de intensidade da luz espalhada por uma amostra, como em nossa experiência, a absorção pode ser considerada da ordem de 100%.

1.8 Montagem e funcionamento geral da experiência

A fig.11 mostra o diagrama geral da experiência. O single mode, gerado pelo laser 52B da Coherent Radiation, passa pela lente de focalização e é enviado à amostra por um espelho direcional, definindo nesta um volume de espalhamento. O feixe emergente da amostra é recolhido por um "beam trap" a fim de minimizar sua contribuição ao pico - Rayleigh.

A luz espalhada pela amostra, compreendendo as frequências do laser e dos fonons ($\nu_L + \nu_S$), passa a seguir pelo filtro de I_2 , sendo recolhida pela fotomultiplicadora S-20. O sinal da PM, tipicamente da ordem de 3×10^{-8} A, depois de passar pelo eletrômetro entra no registrador cuja pena traça o espectro da amostra em questão.

Em toda experiência, a potência do laser foi mantida em 50 mW. Valores menores que este tornam crítica a estabilidade da potência com o tempo.

A cela de amostras tem a forma de um prisma regular de seção quadrada, 60 mm de comprimento e 12 mm de aresta da base; é feita de quartzo de boa qualidade óptica.

Para se tirar os espectros, uma vez alinhado o sistema, basta se desligar o circuito que mantém estável a temperatura do forno (40 ± 0.01 C) que condiciona o etalon,

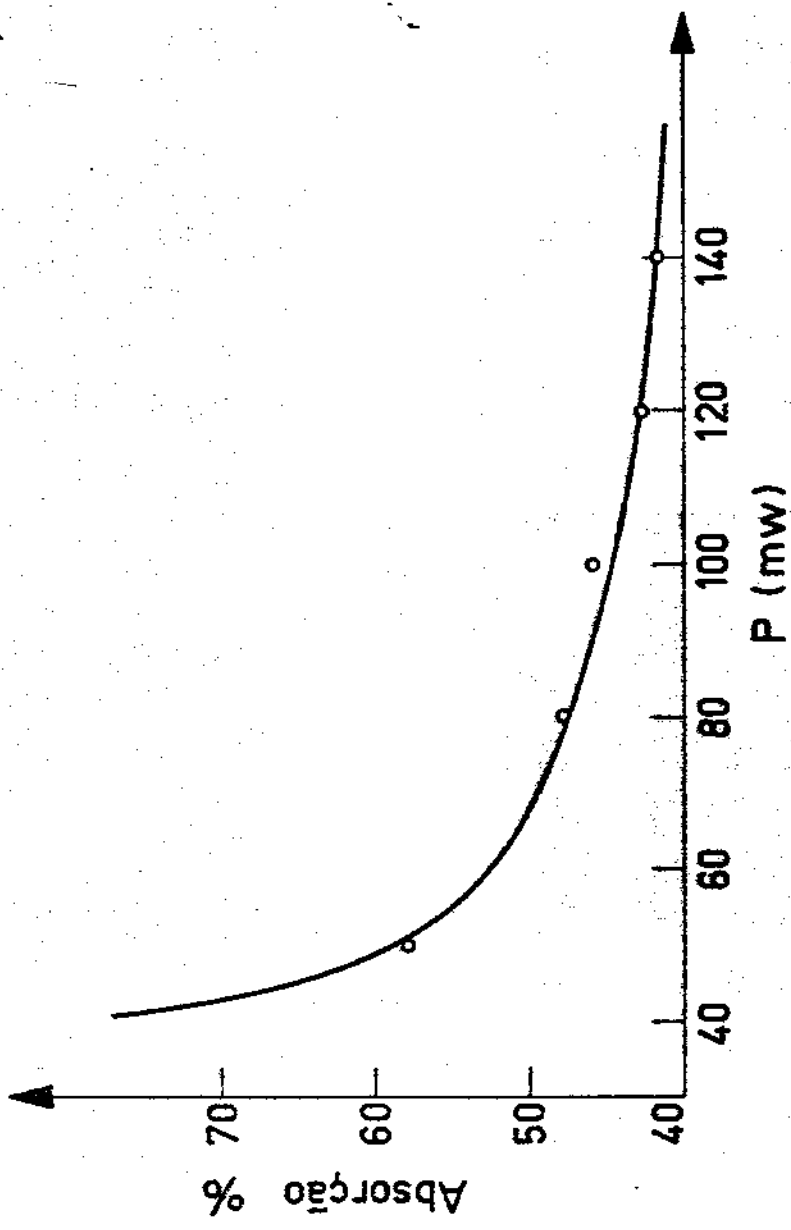


Fig:10 - Absorção do filtro de I₂ em função da intensidade de luz incidente.

fornecendo o registrador uma sucessão de espectros repetitivos; o intervalo de scanning dos espectros (± 8 GHz) é limitado, em última análise, pela estabilização em intensidade de luz do laser, intervalo este pouco menor que o FSR do etalon (10 GHz).

Ao sistema de estabilização do laser (ver seção I.2) conecta-se uma das penas do registrador, podendo-se acompanhar concomitantemente ao traçado do espectro, a estabilização da intensidade do feixe. Cada vez que, através do etalon, a apenas um dos modos longitudinais da cavidade é permitido oscilar por vez quando se processa um scanning, a pena acusa o jump sucessivo dos modos. Este jump é visto também no espectro, que apresenta assim uma característica de descontinuidade, ver como exemplo Fig. 12, significando isto porém que o sistema é capaz de discernir qualquer mudança que ocorra num intervalo de 0.13 GHz (FSR da cavidade), dentro do intervalo de varredura (± 8 GHz) do sistema.

Os espectros obtidos $R(\nu')$ são uma convolução do espectro de emissão $G(\nu - \nu')$ com a função instrumental $I(\nu')$ tal que :

$$R(\nu') = \int d\nu' G(\nu - \nu') I(\nu') \quad (I.9)$$

No próximo capítulo trataremos dos resultados experimentais bem como da desconvolução dos espectros.

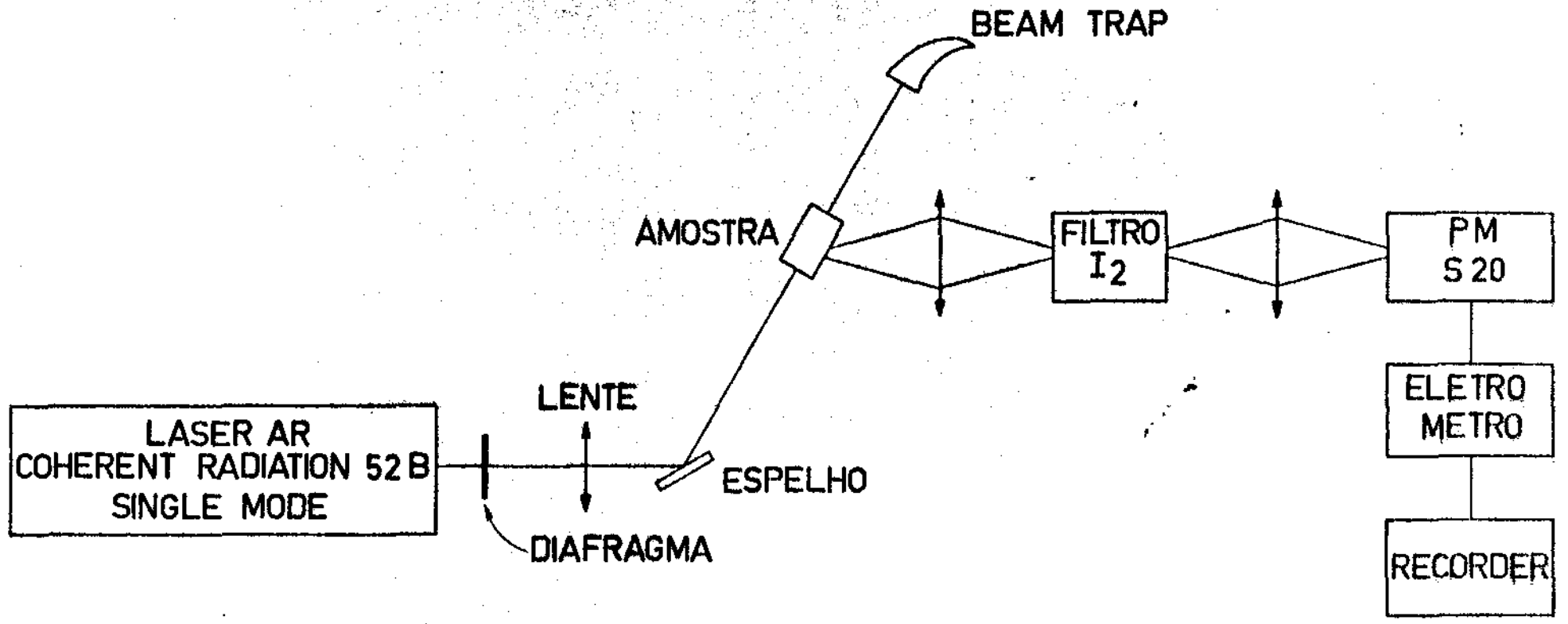
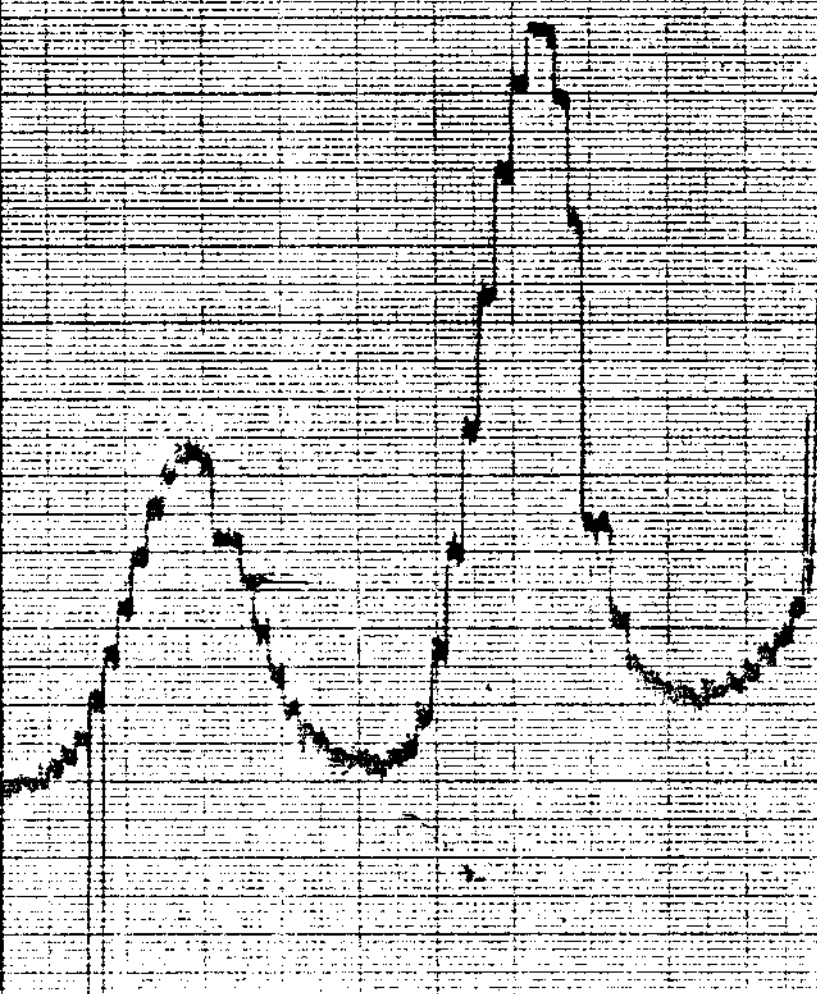


Fig:11_ ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

CCl_4 at $63^\circ 52'$



\longleftrightarrow 0.13 GHz \sim 0.001 Å

Fig.12

C A P Í T U L O II

MEDIDAS BRILLOUIN

II.1 Introdução

Utilizando o instrumental exposto no capítulo anterior, apresentamos os resultados das medidas Brillouin - feitas em 4 amostras líquidas: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 e CCl_4 .

Estes resultados são comparados com outros constantes da literatura, mostrando, em gráficos, a concordância verificada.

A fig.13, cedida pelo Dr. E.L. Gallego, situa o espalhamento Brillouin entre outras áreas de estudo em termos de ordem de energia e vetor de onda. O vetor de onda, para o espalhamento Raman pode chegar a 10^{-5} cm^{-1} , região do infra-vermelho, com o emprego do laser de Nd.

II.2 Efeito Brillouin

O efeito Brillouin é um processo de espalhamento de luz no qual a luz é espalhada por uma vibração acústica com um shift em frequência característico do modo acústico.

O efeito Brillouin é similar ao efeito Raman; as vibrações acústicas desempenham o papel das vibrações ópticas. Um resultado desta diferença é que os shifts em frequência das componentes Brillouin são bem menores, da ordem de poucos GHz, comparados aos fonons ópticos, da ordem de centenas de cm^{-1} .

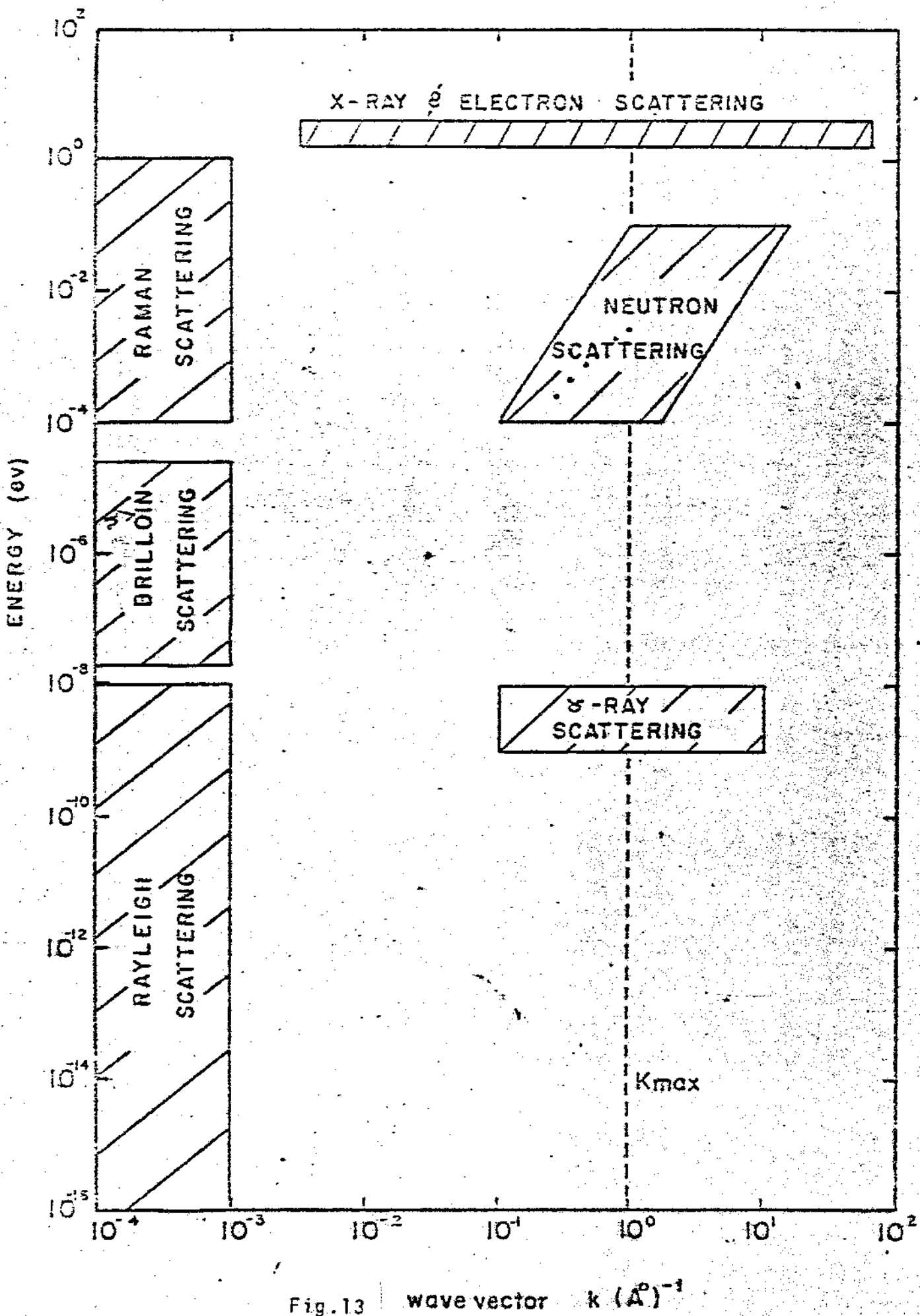


Fig. 13

Das diferenças entre os efeitos Raman e Brillouin podemos destacar:

Raman - a vibração de uma molécula independe da de seus vizinhos. A característica da dispersão $\omega-k$ de um modo-óptico é quase plana na região de interesse e neste caso a velocidade de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dk} = 0$, o que implica que a energia não se propaga, o que é devido a ausência de acoplamento entre moléculas vizinhas.

Brillouin- deve-se considerar a interação entre moléculas vizinhas. Um modo acústico é essencialmente um fenômeno-coletivo envolvendo fortes acoplamentos entre vizinhos. A velocidade de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ é finita e indica a capacidade de propagar energia como resultado de interações in termoleculares.

No efeito Brillouin a luz é modulada por uma variação temporal das flutuações do meio. Estas flutuações são identificadas como:

flutuações de densidade	}	flutuações de pressão (adiabáticas)
		flutuações de entropia (isobáricas)

Na flutuação da pressão, a modulação da luz espalhada é resultante de uma mudança no índice de refração do meio devido à propagação de uma onda elástica. Esta modulação leva ao aparecimento de componentes igualmente espaçadas em frequência da linha Rayleigh (Stokes e anti-

Stokes).

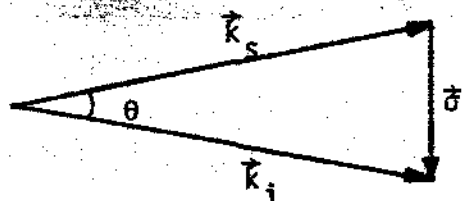
A modulação da luz espalhada pelas flutuações de entropia (isobáricas), leva ao aparecimento de uma componente de frequência idêntica $\bar{\omega}$ da luz incidente (espalhamento Rayleigh) no espectro da luz espalhada.

O espalhamento de luz requer que sejam satisfeitas as condições clássicas de conservação de momento e energia entre o foton incidente (\vec{k}_i, ν_i) , o foton espalhado (\vec{k}_s, ν_s) e o fonon $(\vec{\sigma}, \Omega)$ tal que :

$$h \vec{k}_s = h \vec{k}_i + h \vec{\sigma} \quad (II.1)$$

$$h \nu_s = h \nu_i + h \Omega$$

Para $\vec{k} \gg \vec{\sigma}$, podemos considerar como na fig. 14,



$$k_i = k_s \text{ e assim :}$$

$$\vec{\sigma} = 2 \vec{k} \text{ sen } \frac{\theta}{2} \quad (II.2)$$

fig. 14

Substituindo em (II.2) as relações de dispersão para ftons e fonons,

$$\nu = \left(\frac{c}{n}\right) k$$

$$\Omega = v_s \sigma$$

(II.3)

onde v_s é a velocidade do som no meio, temos :

$$\Omega = 2 v n \left(\frac{v_s}{c} \right) \text{sen } \frac{\theta}{2}$$

ou reescrevendo:

$$\Delta v = \pm 2 v n \left(\frac{v_s}{c} \right) \text{sen } \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.4})$$

onde Δv representa o shift em frequência das componentes contando a partir da linha do laser.

Podemos observar, pela equação (II-4), que o shift de frequência, ao contrário do espalhamento Raman onde é uma quantidade fixa, depende do ângulo entre a luz incidente e a espalhada. A razão disto, como vimos, é que a frequência da onda acústica envolvida na interação depende do valor de \vec{k} e este, por sua vez, depende dos ângulos determinados pela conservação do vetor de onda.

II.3 Medidas

A fim de comprovar a acuracidade de nossas medidas e conseqüentemente a viabilidade de nosso método, escolhemos amostras já estudadas por outros autores para comparação de resultados.

Benedek et al⁽¹⁴⁾ utilizou um laser He-Ne multimodo 6328 Å e um espectrômetro de alta resolução, trabalhando em 109 ordem. Cummins⁽¹⁵⁾ também utilizou o He-Ne multimodo, interferômetro Fabry Perot com scanning por pressão.

Suas medidas, para ângulo de espalhamento igual a 90°, apresentaram os seguintes resultados, em GHz, para o

afastamento em freqüência das componentes Brillouin :

	BENEDEK	CUMMINS
C_6H_6	4.90	5.01
CH_3OH	3.21	3.54
C_2H_5OH	-	3.30
CCl_4	3.25	3.27

Para conversão em outras unidades, veja a tabela I .

$$1 \text{ GHz} \rightarrow 0.03 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.008 \text{ \AA} \rightarrow 0.4 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} \rightarrow 2.4 \times 10^5 \text{ GHz} \rightarrow 8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 2 \times 10^3 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} \rightarrow 0.5 \times 10^{-3} \text{ eV} \rightarrow 120 \text{ GHz} \rightarrow 4 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.25 \text{ \AA} \rightarrow 0.1 \times 10^{-3} \text{ eV} \rightarrow 30 \text{ GHz}$$

TABELA I

TABELA APROXIMADA DE CONVERSÃO

Foi necessário que se fizesse uma conversão dos dados de Benedek e Cummins (6328 \AA) para a freqüência 5145 \AA por nós utilizada. Assim :

$$\Delta \nu_R = A \nu_R$$

(II.5)

$$\Delta \nu_G = A \nu_G$$

onde A é um termo constante e os índices R e G denotam -

respectivamente as frequências do He-Ne e Ar utilizadas.

Da (II-5) segue:

$$\Delta \nu_G = \frac{\Delta \nu_R \cdot \nu_R}{\nu_G} \quad (\text{II.6})$$

com $\Delta \nu_R$ em GHz e ν_G , ν_R em Å.

Convertidos para nossa frequência, e a partir destes dados para 90°, extrapolou-se os valores para ângulos menores com o auxílio de (II-4):

$$\Delta \nu = \pm 2 \nu n \left(\frac{v_s}{c} \right) \sin \frac{\theta}{2}$$

Com estes resultados construiu-se a Tabela II.

A Tabela III apresenta os resultados de nossas medidas. Foram feitas correções nos ângulos de observação levando-se em conta os diferentes índices de refração dos líquidos.

Os dados obtidos para vários ângulos, por extrapolação, dos shifts de frequência obtidos por Benedek e Cummins plotados juntamente com os nossos podem ser vistos nas figuras 15-18.

O erro na medida do ângulo é da ordem de $\pm 1^\circ$ e o erro na frequência do fonon ± 0.13 GHz.

A convolução, como havíamos notado anteriormente, processa-se fazendo passar, com o scanning, os picos de emissão das amostras através da curva de absorção do I_2 . Isto provoca um alargamento das linhas espectrais, sendo porém desprezível o erro cometido na determinação da posição do pico do fonon.

A desconvolução foi feita por intermédio de computa

BENEDEK ET AL

	90°	80°	70°	60°	50°
C ₆ H ₆	6.02	5.46	4.87	4.25	3.59
CCl ₄	4.03	3.65	3.26	2.85	2.40
CH ₃ OH	3.94	3.57	3.19	2.78	2.35

CUMMINS ET AL

	90°	80°	70°	60°	50°
C ₆ H ₆	6.16	5.59	4.99	4.35	3.67
CCl ₄	4.02	3.65	3.25	2.84	2.39
CH ₃ OH	4.05	3.67	3.28	2.86	2.41
C ₂ H ₅ OH	4.35	3.95	3.52	3.07	2.59

TABELA II

FREQUÊNCIA DE FONONS EM GHz EXTRAPOLADOS PARA VÁRIOS ÂNGULOS A PARTIR DE MEDIDAS PUBLICADAS PELOS AUTORES ACIMA MENCIONADOS.

ÂNGULOS MEDIDOS

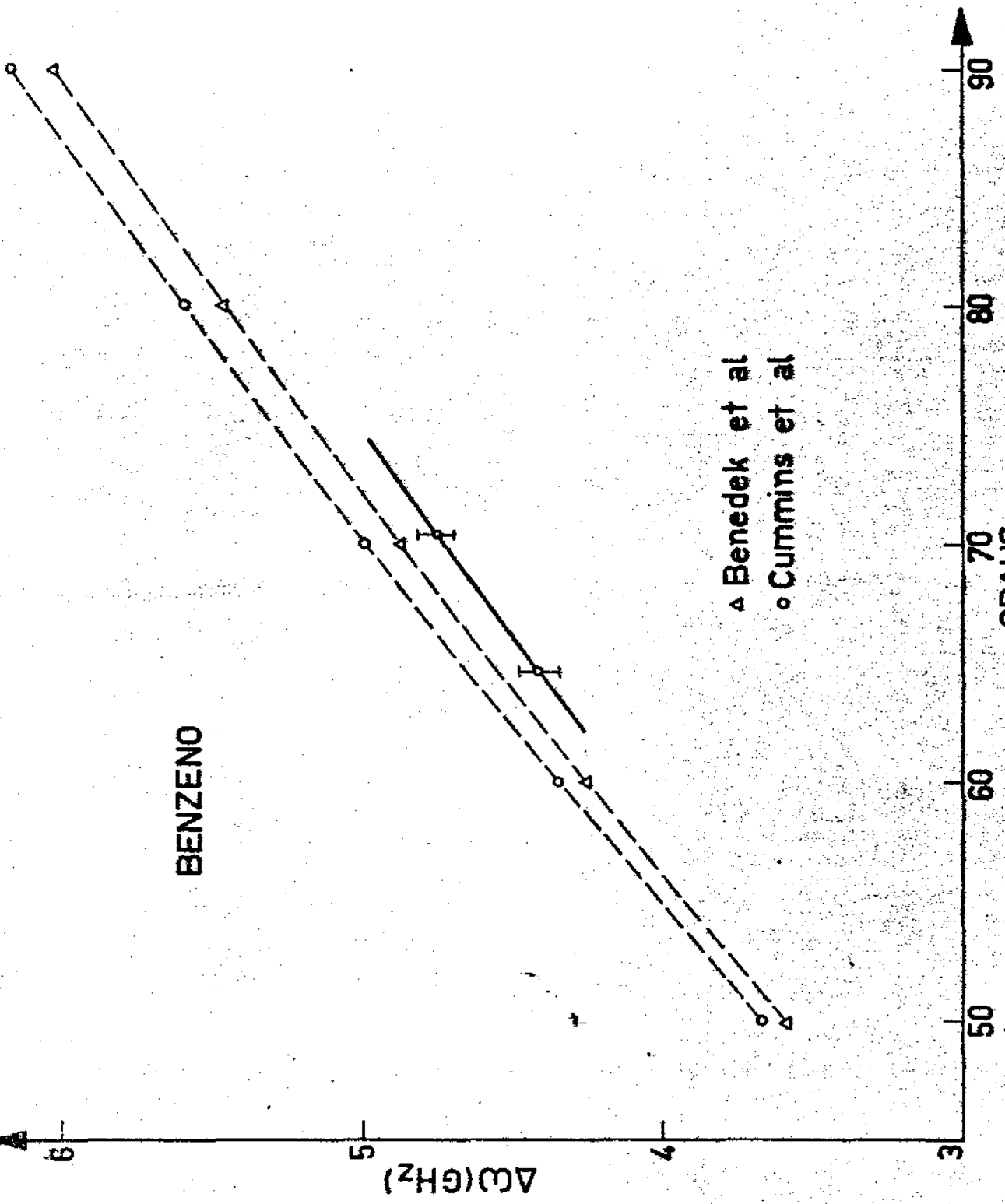
C_6H_6	-	-	-	$70^{\circ}32'$	$64^{\circ}39'$
CCl_4	90°	$83^{\circ}12'$	$76^{\circ}27'$	$69^{\circ}58'$	$63^{\circ}52'$
CH_3OH	90°	$82^{\circ}32'$	$75^{\circ}06'$	$67^{\circ}55'$	$61^{\circ}08'$
C_2H_5OH	90°	$82^{\circ}42'$	$75^{\circ}26'$	$68^{\circ}42'$	$61^{\circ}50'$

C_6H_6	-	-	-	4.75	4.43
CCl_4	4.03	3.77	3.54	3.32	3.07
CH_3OH	4.03	3.70	3.38	3.12	2.95
C_2H_5OH	4.29	4.03	3.77	3.51	3.05

TABELA III

FREQUÊNCIAS DOS FONONS PARA DIFERENTES ÂNGULOS

BENZENO



Δ Benedek et al
 \circ Cummins et al

GRAUS
Fig: 15

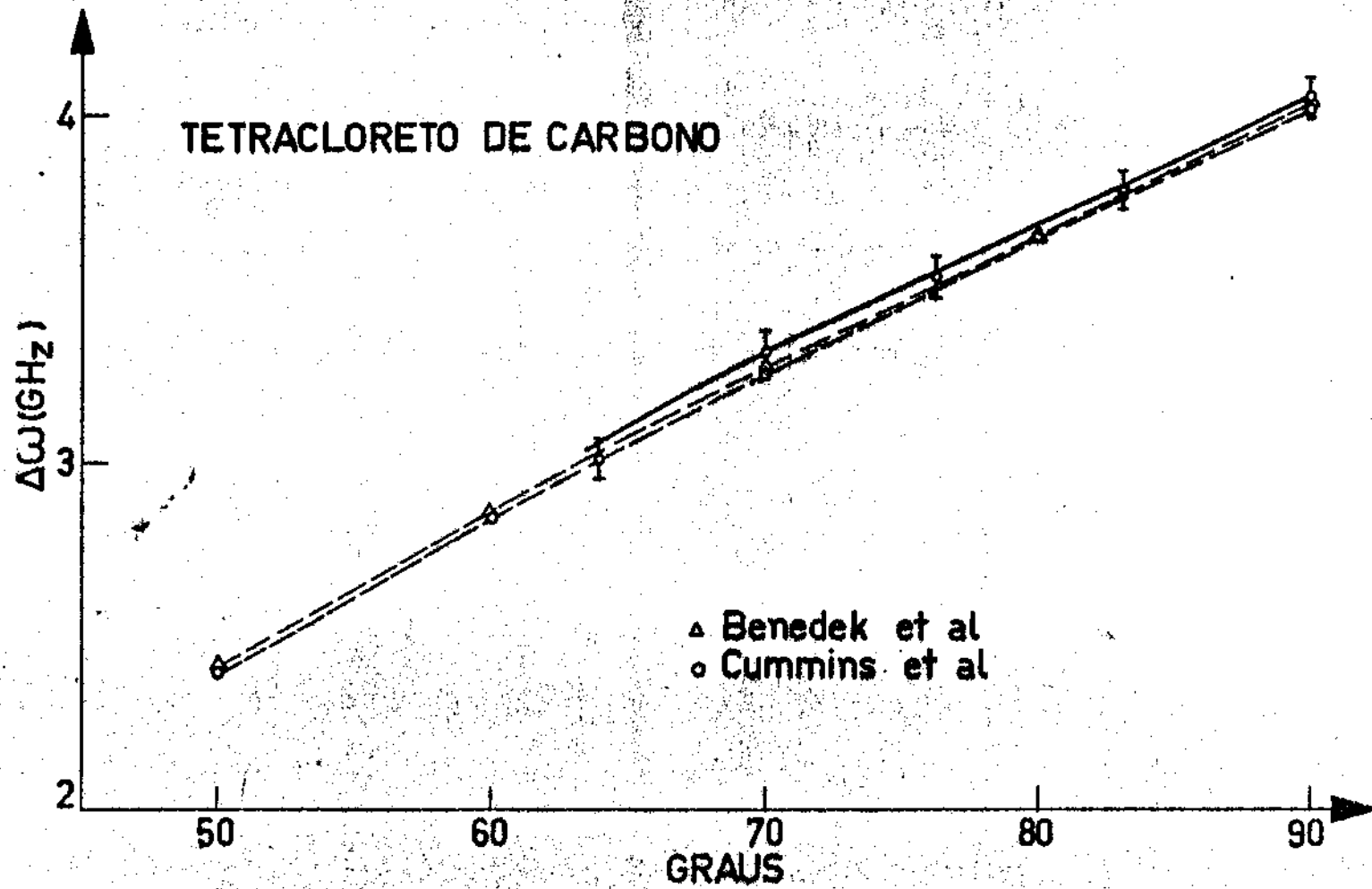
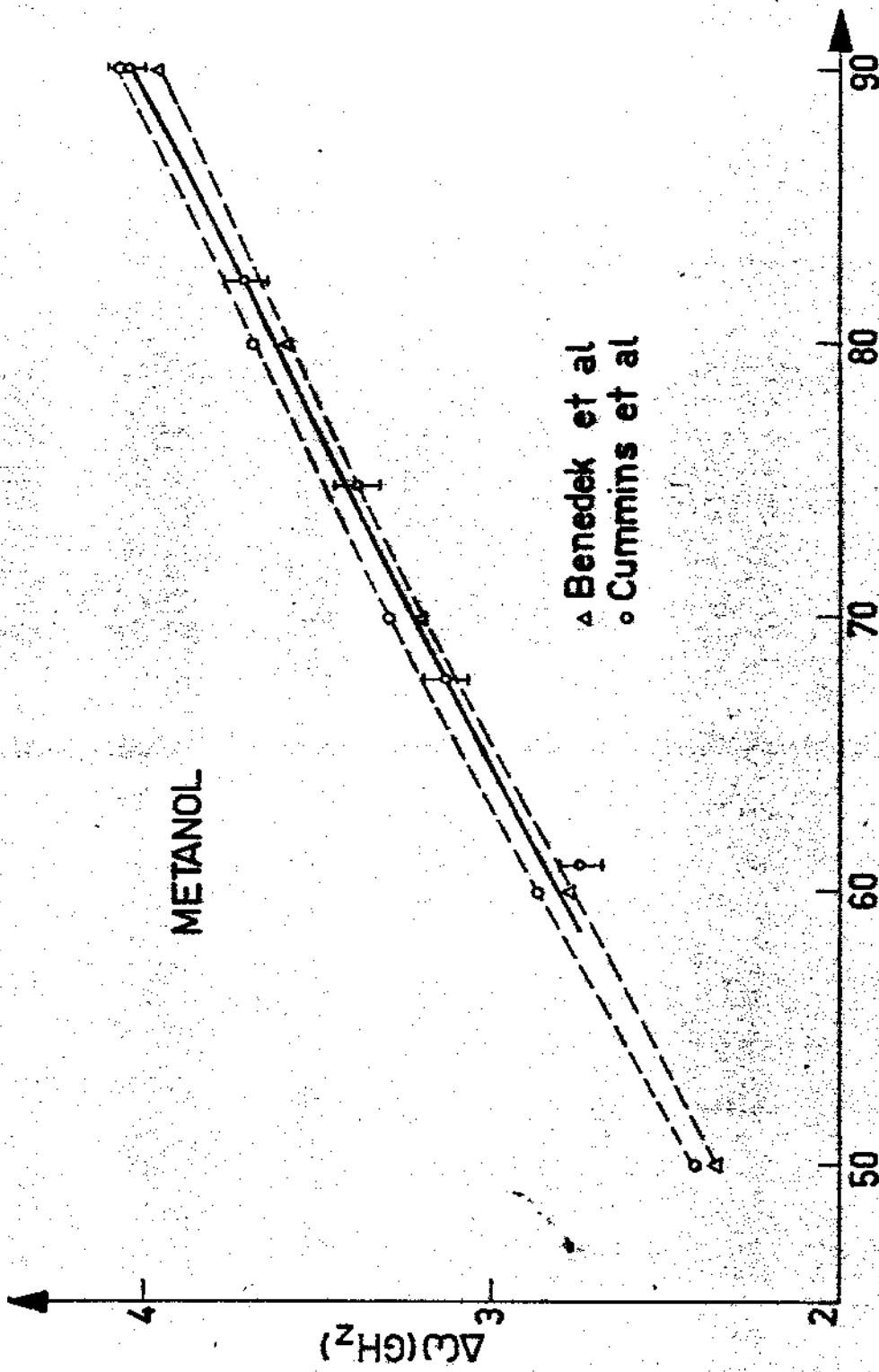


Fig. 16



METANOL

△ Benedek et al
○ Cummins et al

GRAUS
Fig. 17

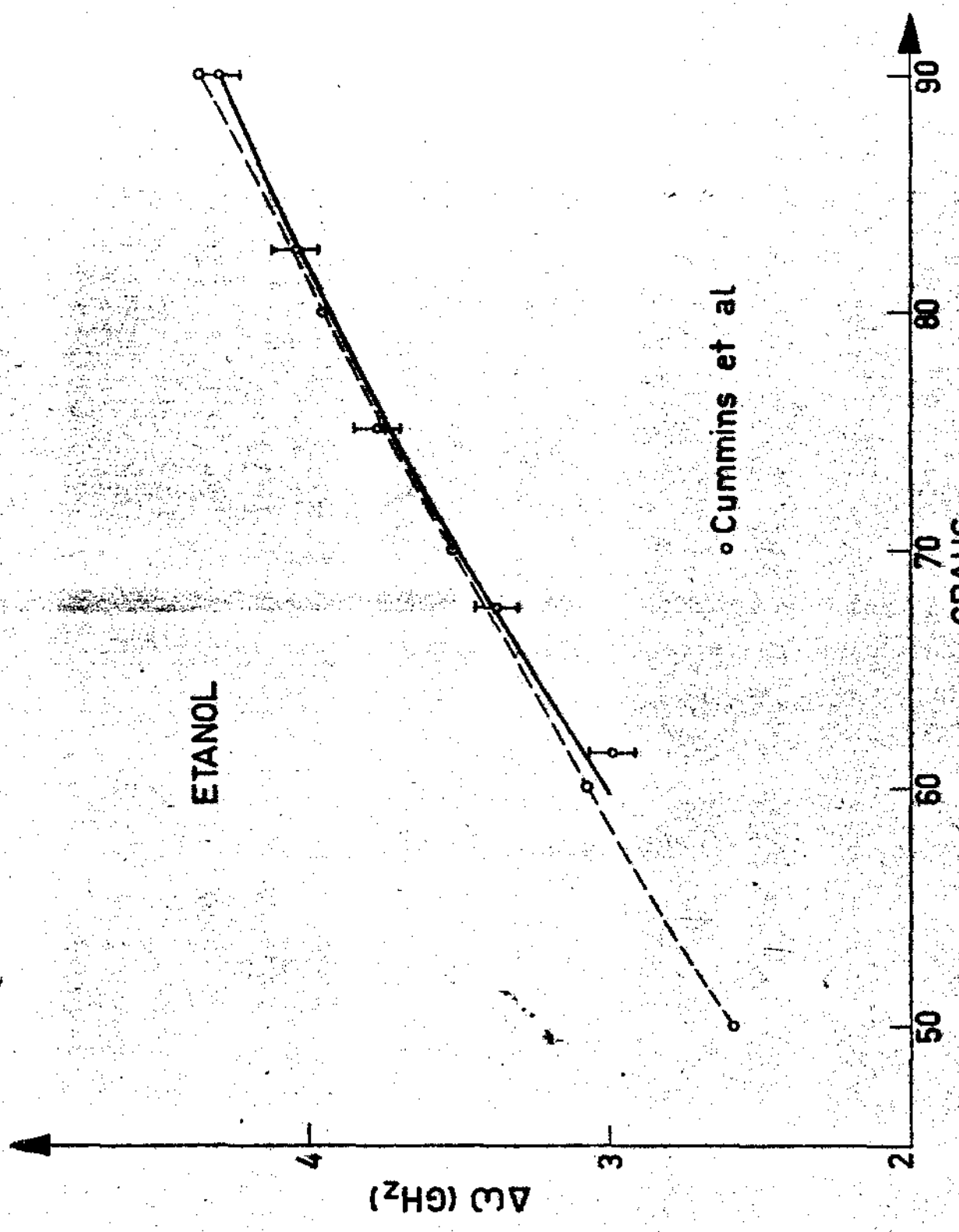


Fig: 18

dor. Na desconvolução do melhor espectro de cada amostra obtivemos o shift do fonon, confirmando os mesmos valores da Tabela II e obtivemos sua meia largura de linha, como mostra a Tabela IV.

Nas figuras 19-22 podemos observar os espectros desconvoluídos das amostras em questão. Podemos notar que o espectro convoluído apresenta linhas mais largas, produto da absorção total (100%) do iodo.

Apenas a componente anti-Stokes do Brillouin é observável devido ao pequeno intervalo de scanning.

II.4 Cuidados com as amostras

Nunca é demais frisar que quando se trabalha com amostras líquidas, o grau de pureza das mesmas é de capital importância na obtenção de bons espectros. Um teste simples e eficiente é fazer passar pelo líquido o feixe do laser. Cintilações denunciam a presença de pequenas partículas estranhas ao meio, "contaminando" a amostra. Estas cintilações contribuem de tal forma na intensidade de luz na frequência do laser que até mascaram as componentes que se quer observar.

O ideal seria destilar os líquidos no interior de uma caixa livre de poeira, tomando cuidados idênticos com a cela de amostras, que deve ser limpa com a própria amostra, ~~seca~~ com um jato de nitrogênio livre de poeira e carregada com o líquido dentro da caixa.

Por mais limpa que esteja a amostra, encher a cela, também limpa, no ambiente poluído do laboratório é cer-

AMOS- TRA	ANG.	PHONON SHIFT (GHz)	HALF- WITH (GHz)
C_6H_6	$64^{\circ}39'$	4.43	0.37
CCl_4	$63^{\circ}52'$	3.07	0.50
CH_3OH	$61^{\circ}08'$	2.95	0.29
C_2H_5OH	$61^{\circ}50'$	3.05	0.07

TABELA IV

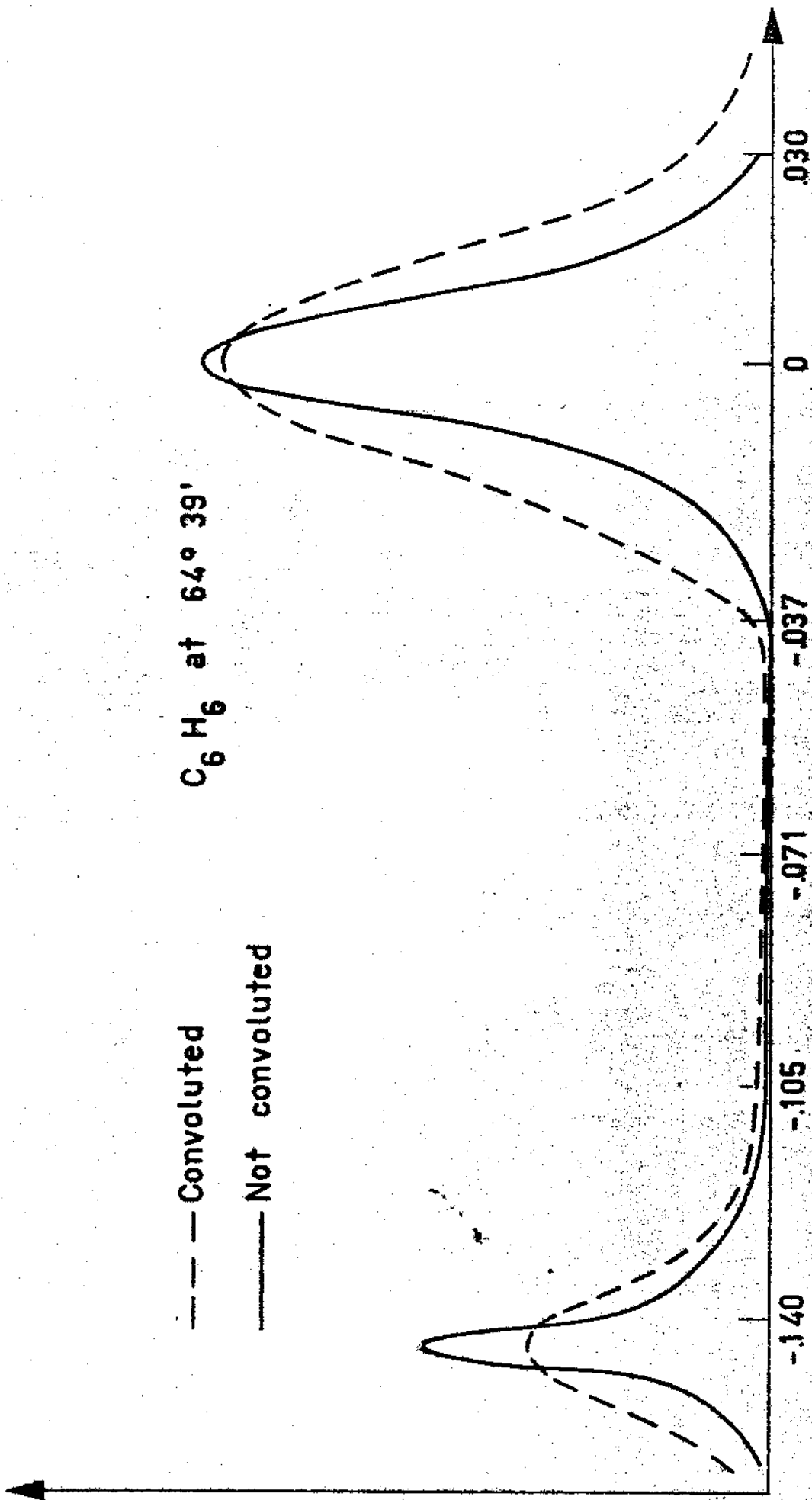
MEIA LARGURA E FREQUÊNCIA DOS FONONS APÓS A DES-
CONVOLUÇÃO DE UM ESPECTRO DE CADA AMOSTRA.

INTENSITY (arb. units)

--- Convoluted

— Not convoluted

C_6H_6 at $64^\circ 39'$

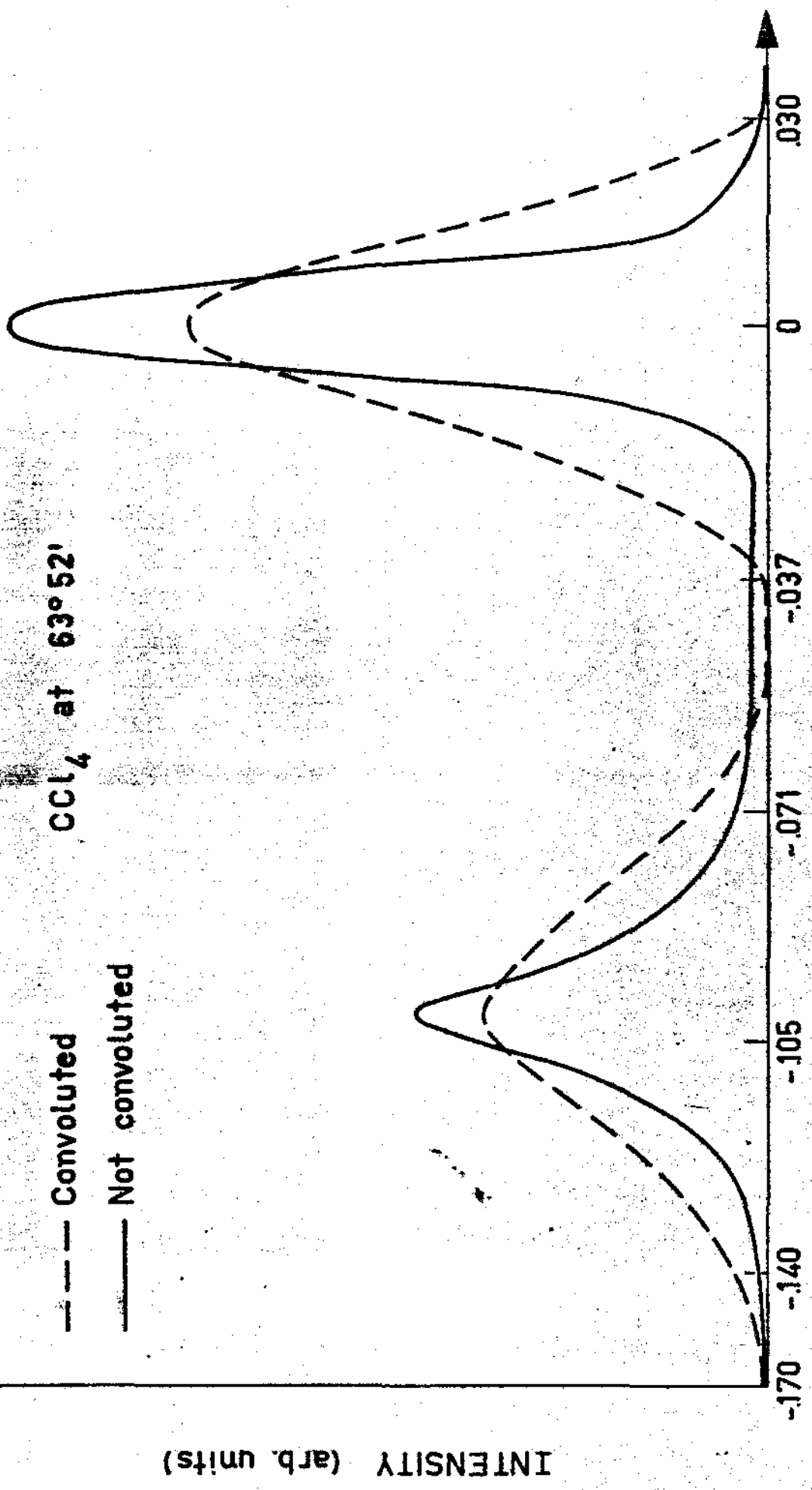


cm^{-1}

Fig:19

CCl4 at 63° 52'

--- Convolved
— Not convolved



cm⁻¹
Fig: 20

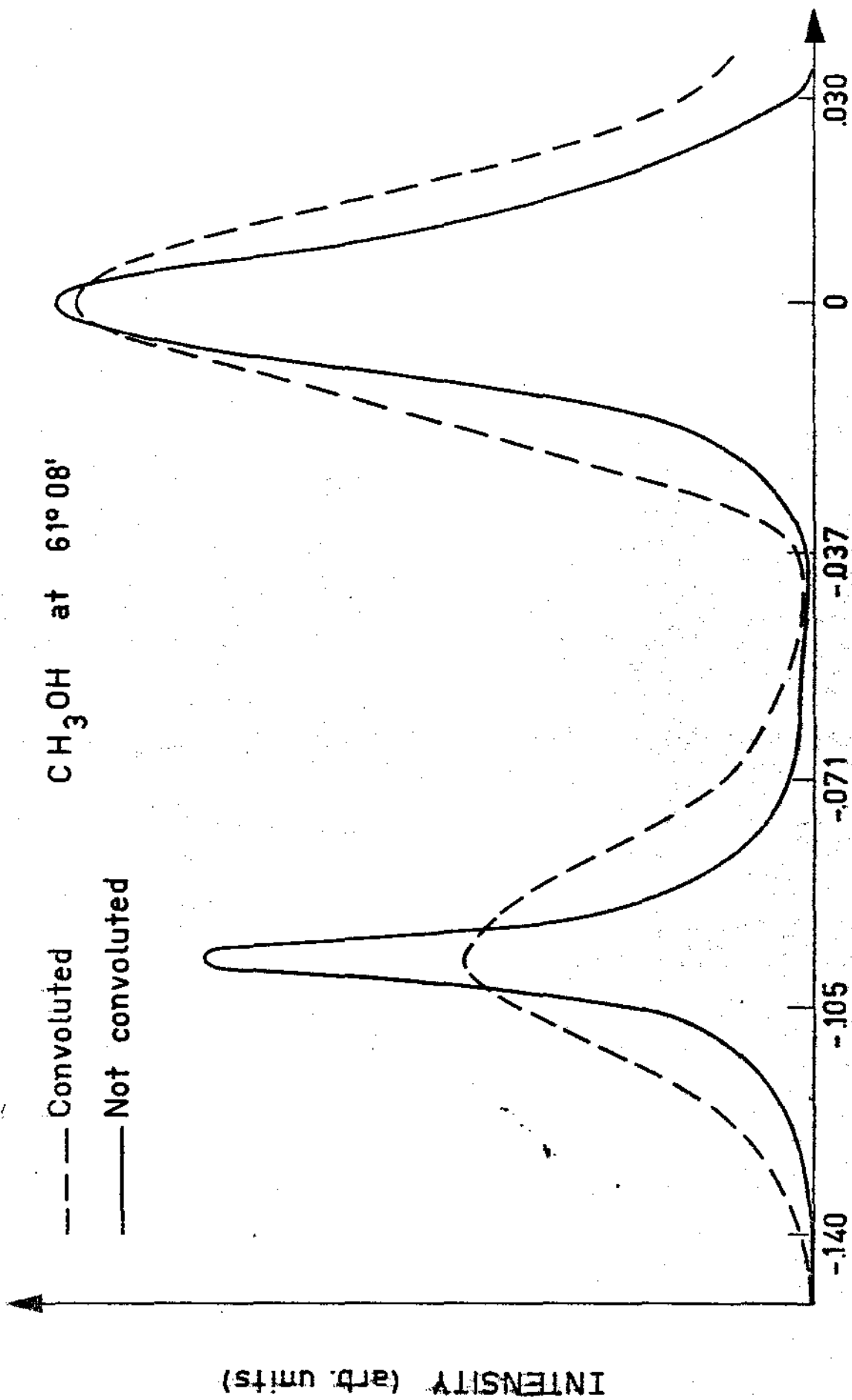


Fig: 21

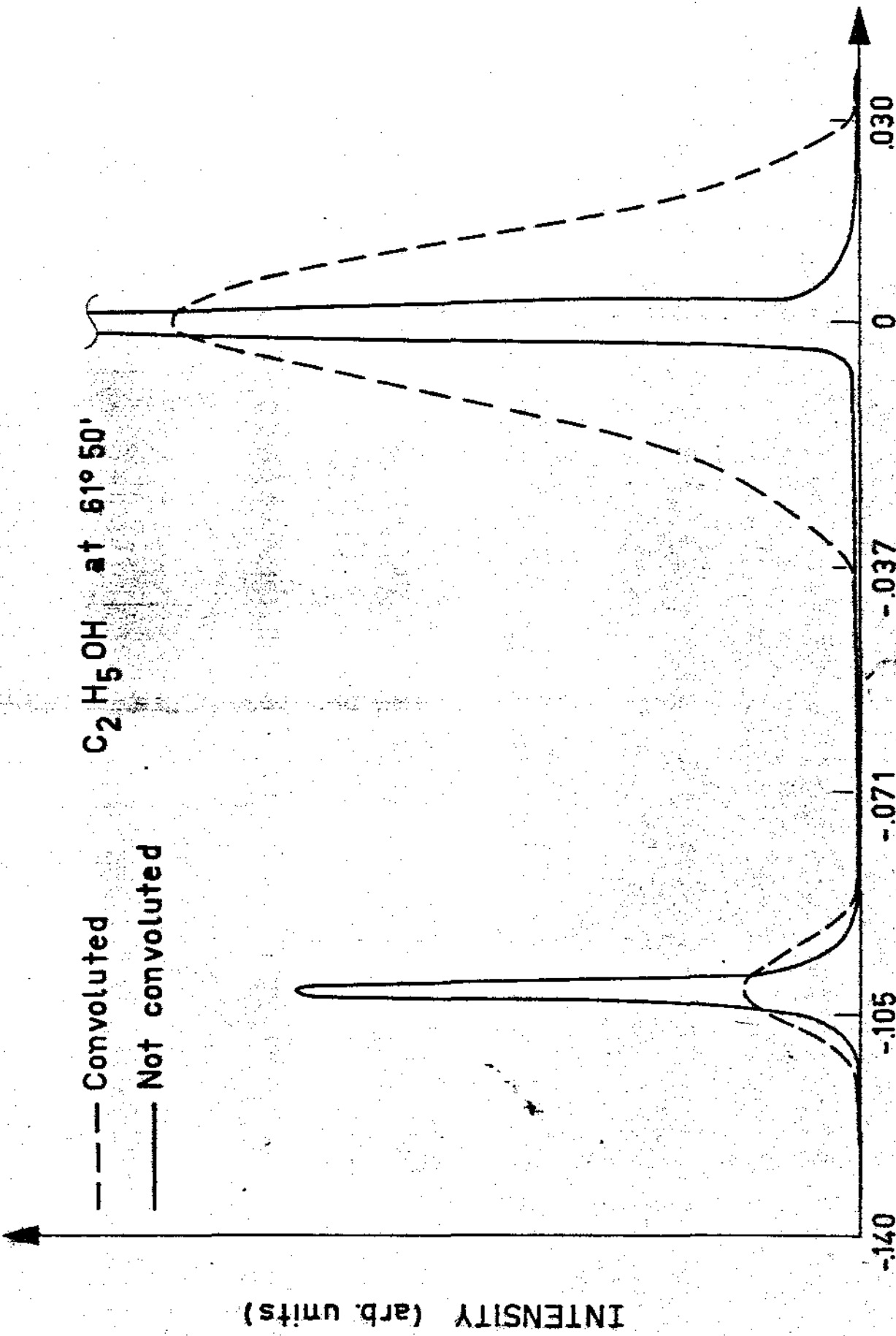


Fig: 22

teza de tempo e trabalho muitas vezes multiplicados, como -
em nosso caso, para conseguir bons espectros.

R _ E _ S _ U _ M _ O

Com a utilização de um filtro de I_2 , substância esta que possui transições de frequência situada no interior do intervalo de varredura (8 GHz) do sistema, foi possível elaborar um novo método de espectroscopia próprio para pesquisas próximas à linha do laser, ângulos de observação pequenos, como Brillouin, ou Rayleigh wings e espalhamento Rayleigh.

Sistema de resolução limitada pela largura de linha do I_2 (0.85 GHz) e pelo pequeno intervalo de varredura, mostrou ser, em contrapartida, um eficiente método de investigação, além do que, sua simplicidade traduz-se em baixos custos se comparado aos métodos "tradicionais" que implicam em uso de espectrômetro de alta resolução ou Fabry Perot.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Laser Parameter Measurements Handbook
H.G.Heard
- (2) Gas Laser Technology
D.C.Sinclair and W.E.Bell
- (3) Handbook of Lasers
CRC Press
- (4) Laser Receivers
M.Ross
- (5) Spectra-Physics Laser Technical Bulletin N.6
Douglas C. Sinclair
- (6) C.Frank Mooney
Laser Focus- October 1967(25)
- (7) S.Ezekiel and R.Weiss
Phys. Rev. Letters 20, 91(1968)
- (8) G.R.Hanes and C.E.Dahlstrom
Appl. Phys. Letters 14, 362(1969)
- (9) Spectra of Diatomic Molecules
G.Herzberg
- (10) M.Kroll
Phys. Rev. Letters 23, 631(1969)
- (11) Gordon M.Barrow
The Structure of Molecules
- (12) G.Hibler, J.Lippert and W.L.Peticolas
The Spex Speaker, XVI, 10(1971)
- (13) R.B.Kurzel and J.I.Steinfeld
The Jour. of Chem. Phys. 53, 3293(1970)

- (14) G.B.Benedek, J.B.Lastovka, K.Fritsch, T.Greytak
The Jour. of Optical Society of America 54, 1284(1964)
- (15) H.Z.Cummins and R.W.Gammon
The Jour. of Chem. Phys. 44, 2785(1966)

I N D I C E

INTRODUÇÃO.....	4
CAPITULO I-INSTRUMENTAÇÃO	
I.1 Introdução.....	6
I.2 Laser de Ar.....	6
I.3 Modos da Cavidade.....	11
I.4 Seleção de Modos (single mode).....	15
I.5 Etalon.....	16
I.6 Scanning de Frequência.....	20
I.7 Filtro de I_2	22
I.8 Montagem e Funcionamento Geral da Experiência...	29
CAPITULO II- MEDIDAS BRILLOUIN	
II.1 Introdução.....	33
II.2 Efeito Brillouin.....	33
II.3 Medidas.....	37
II.4 Cuidados com as amostras.....	46
RESUMO.....	53
INDICE.....	56