

# **Espectroscopia não-linear de alta resolução em I<sub>2</sub>, Ti e Ar<sup>+</sup>**

**Flávio Caldas da Cruz \***

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira**

**Tese apresentada ao Instituto de  
Física 'Gleb Wataghin', como  
parte dos pré-requisitos para a  
obtenção do título de Doutor em Ciências.**

*Este exemplar corresponde a redação final da tese de  
Doutorado defendida pelo Flávio Caldas da Cruz e aprovada  
pela comissão julgadora. Daniel Pereira*

**Abril de 1994**

## **Banca Examinadora**

**Prof. Dr. Artêmio Scalabrin (IFGW-UNICAMP)**

**Prof. Dr. Daniel Pereira (IFGW-UNICAMP, Orientador)**

**Prof. Dr. Fernando J. Paixão Filho (IFGW - UNICAMP)**

**Prof. Dr. José Inácio Cotrim Vasconcellos (IFGW-UNICAMP)**

**Prof. Dr. José Wellington R. Tabosa (DF - UFPE)**

**Prof. Dr. Luís Marco Brescansin (IFGW - UNICAMP)**

**Prof. Dr. Vanderlei S. Bagnato (IFQSC - USP)**

## **Agradecimentos**

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e suporte de várias pessoas e órgãos de fomento à pesquisa aos quais gostaria de agradecer. Agradeço :

Em primeiro lugar ao Prof. Daniel Pereira, pela orientação, amizade e especialmente a atenção dada à minha formação ao longo dos últimos quase seis anos;

Ao Prof. Artêmio Scalabrin por todo o apoio dado durante a tese;

Ao Dr. Armando Mirage, do IPEN-SP, pela construção das lâmpadas de catodo ôco e pela intensa colaboração mantida durante todo o trabalho;

A todo o pessoal técnico cuja participação foi fundamental e indispensável:

Ao Maurício P. Arruda por todo o apoio, disponibilidade e dedicação dispensados na parte de eletrônica e eletrotécnica;

Ao A. J. Polaquini pelo apoio na parte de mecânica e às suas sempre valiosas sugestões;

Ao José Carlos Finezi e Roberto Benedito Borges pelo excelente trabalho de vidraria e confecção de várias celas utilizadas neste trabalho;

Ao João B. Rodrigues pelo apoio na parte de mecânica;

Às secretárias Miyoko e Cora por todo o suporte dado na secretaria;

Ao Prof. Franco Strumia pela oportunidade de trabalho em seu grupo na Universidade de Pisa e às discussões sobre os resultados experimentais;

Ao Prof. A. Moretti pela atenção dada durante a estadia em Pisa;

Aos Profs. N. Beverini e G. Moruzzi pelas discussões e sugestões;

Ao amigo Edjar pela participação e discussões durante todo este tempo;

Ao Prof. Aruy Marotta pela tradução de um artigo em russo;

A todos os professores e alunos com quem conversei e discuti;

A todos os amigos e colegas que de uma forma ou de outra deram contribuições positivas;

À FAPESP, CAPES, FAEP/UNICAMP e ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa e pela concessão das bolsas de estudo (FAPESP: Maio/91 - Janeiro 1994; CAPES: Março/90 - Abril/91; FAEP/UNICAMP: Fevereiro/94 - Abril/94).

Finalmente à Valéria, por tudo!

## Resumo

Neste trabalho realizamos experimentos de espectroscopia não-linear de alta resolução em  $I_2$ , Ti e  $Ar^+$ .

O iodo foi utilizado como uma referência de comprimento de onda no visível. Espectros desta molécula limitados pela largura Doppler foram obtidos fazendo uso de detecção fotoacústica e com fotodetecores. A detecção fotoacústica mostrou-se completamente comparável à detecção com fotodiodos, em termos de sensibilidade e razão sinal-ruído. Espectroscopia de saturação foi empregada para resolver a estrutura hiperfina de várias transições rotovibracionais do iodo. Em particular estudamos a estrutura hiperfina da linha R(115) 20-1, em 570 nm, que pode ser uma interessante referência de comprimento de onda para a transição ressonante do magnésio, em 285 nm, quando um laser duplicado em frequência é utilizado para investigar esta última. A estrutura hiperfina da linha R(115) 20-1 foi reproduzida teoricamente considerando termos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Através de um ajuste de mínimos quadrados do espectro teórico ao experimental determinamos as constantes de acoplamento hiperfino  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$ , por um cálculo em primeira ordem. A transição ressonante do magnésio é usada para o resfriamento a laser deste elemento que é de interesse para aplicações em novos padrões de tempo e frequência.

O titânio foi estudado em lâmpadas de catodo ôco por espectroscopia optogalvânica de intermodulação (IMOGS) e efeito Hanle não-linear (NLHE). Para a transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  deste elemento, em 592 nm, determinamos por IMOGS: seu número de onda, em relação ao espectro Doppler do iodo, com uma precisão de  $3 \cdot 10^{-7}$ ; o desvio isotópico dos isótopos pares deste elemento; o fator de Landé do nível superior e a largura homogênea da transição. Através do NLHE determinamos a largura homogênea do nível superior desta transição. Um tratamento teórico é apresentado para o efeito Hanle não-linear em uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  na presença de excitação colisional.

O efeito Hanle não-linear em transições laser do  $Ar^+$  foi estudado por detecção optogalvânica. Curvas de sinal optogalvânico em função de um campo magnético longitudinal foram obtidas para as transições em 514, 496, 488 e 476 nm. O efeito Hanle não-linear no nível superior das transições em 496 e 476 nm também foi observado detectando a fluorescência das transições em 454.5 e 472.7 nm, que compartilham o nível superior com as duas primeiras. Uma discussão sobre as formas de curvas obtidas por detecção optogalvânica e da fluorescência é apresentada. Através destas curvas determinamos as larguras homogêneas dos níveis superiores metaestáveis das transições laser em 496, 488 e 476 nm.

## Abstract

In this work we performed nonlinear high-resolution spectroscopy in  $I_2$ , Ti and  $Ar^+$ .

Iodine was used as a wavelength reference in the visible. Doppler limited spectra of this molecule were obtained, in particular by using photoacoustic detection. This one proved to be comparable to detection with photodetectors in terms of sensibility and signal-to-noise ratio. Saturation spectroscopy was used to resolve the hiperfine structure of several rotovibrational lines. Among these we resolve the hiperfine structure of the R(115) 20-1 line, at 570 nm, which is an interesting frequency reference for the resonant transition of magnesium, at 285 nm, when frequency doubled lasers are used to investigate this one. The R(115) 20-1 hiperfine spectrum was reproduced by considering the electric quadrupole and spin-rotation terms. By performing a least-square fit we determined the coupling constants  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  for this transition at first order. The resonant transition of magnesium is used for laser cooling of this element which is of interest for applications in new time and frequency standards.

Titanium was studied in hollow-cathode lamps by intermodulated optogalvanic spectroscopy (IMOGS) and nonlinear Hanle effect (NLHE). For the  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  transition of this element, at 592 nm, we determined by IMOGS: its wavenumber relative to the iodine Doppler limited spectrum with an accuracy of  $3 \cdot 10^{-7}$ ; the isotopic shifts of the even isotopes of this element; the upper level Landé factor and the homogeneous transition linewidth. Other configurations of saturation spectroscopy were used as well. By NLHE we determined the upper state homogeneous width of that transition. A theoretical analysis of the NLHE for a  $J''=0 \rightarrow J'=1$  transition in the presence of colisional excitation is also presented.

The nonlinear Hanle effect in  $Ar^+$  laser transitions was studied by optogalvanic detection. We detected the optogalvanic signal as a function of a longitudinal magnetic field for the 514, 496, 488 and 476 nm lines. The NLHE in the upper level of the 496 and 476 nm lines were also observed by detecting the fluorecence of the 454.5 and 472.7 nm lines, which share the upper level with the 496 and 476 lines. A discussion of the curve shapes obtained by optogalvanic and fluorecence detection is presented. Using these curves we were able to determine the homogeneous width of the metaestable upper level of lines 496, 488 and 476 nm.

# Índice

<b>Introdução</b>	<b>i</b>
<b>Capítulo 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo (I<sub>2</sub>)</b>	<b>1</b>
1.1 A molécula de iodo e suas aplicações em espectroscopia não-linear e metrologia	3
1.2 O iodo como referência de comprimento de onda no visível	6
1.2.1 O sistema experimental	7
1.2.2 Espectros com detecção fotoacústica limitados pela largura Doppler— comparação com a detecção óptica	9
1.3 Espectroscopia de saturação e a estrutura hiperfina do iodo	13
1.4 Estrutura hiperfina da transição R(115) 20-1, em 570 nm — uma referência para a transição ressonante do magnésio em 285 nm	18
1.5 Conclusão	24
1.6 Referências	25
<b>Capítulo 2. Espectroscopia optogalvânica de intermodulação e efeito Hanle não-linear no titânio (Ti I)</b>	<b>28</b>
2.1 Espectroscopia optogalvânica de intermodulação	29
2.1.1 Detalhes experimentais	31
2.1.2 Desvio isotópico	34
2.1.3 Estrutura Zeeman e fator de Landé	40
2.1.4 Formas de linhas e determinação da largura homogênea	45
2.2 Efeito Hanle não-linear	53
2.2.1 Tratamento teórico: matriz densidade para transição $J''=0 \rightarrow J'=1$	53

2.2.1.1 Sistema fechado — transições com alargamento homogêneo e inhomogêneo	55
2.2.1.2 Sistema aberto	64
2.2.2 Resultados experimentais — comparação com a teoria e com os espectros de intermodulação	79
2.3 Conclusão	87
2.4 Referências	89
<b>Capítulo 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do argônio iônico (Ar II)</b>	<b>91</b>
3.1 O efeito Hanle não-linear em transições $1/2 \rightarrow 1/2$ , $1/2 \rightarrow 3/2$ , $3/2 \rightarrow 3/2$ e $3/2 \rightarrow 5/2$	93
3.2 Resultados experimentais	96
3.2.1 Espectroscopia de fluorescência em lâmpadas de catodo ôco	97
3.2.2 Sinal optogalvânico das linhas 514, 496, 488 e 476 nm — dependência com corrente na lâmpada e potência do laser	105
3.2.3 Efeito Hanle não-linear para as linhas 514, 502, 496, 488, 476 e 458 nm — detecção optogalvânica	110
3.2.4 Efeito Hanle não-linear para as linhas 496 e 476 nm — detecção da fluorescência das linhas 472.7 e 454.5 nm	128
3.3 Discussão dos resultados	135
3.4 Conclusão	142
3.5 Referências	144
<b>Apêndice A. O laser de corante CR-699-21</b>	<b>146</b>
<b>Apêndice B. Construção de um interferômetro de Fabry-Perot, com <i>free-spectral-range</i> de 75 MHz</b>	<b>148</b>

<b>Apêndice C. Expressões para os termos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético no Hamiltoniano hiperfino do iodo</b>	<b>149</b>
<b>Apêndice D. Expressões para formas de linhas em espectros saturados sob influência de colisões que mudam a velocidade</b>	<b>151</b>
<b>Apêndice E. Estrutura hiperfina e análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no urânio</b>	<b>154</b>
<b>Apêndice F. Expressões para os coeficientes nas eqs.(2.12) e (2.22) da seção 2.2</b>	<b>159</b>
<b>Referências</b>	<b>161</b>

# Introdução

Esta monografia corresponde ao trabalho de tese de doutoramento, iniciado em 1990, e desenvolvido no Grupo de Lasers e Aplicações do Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física da UNICAMP.

O objetivo deste trabalho é a utilização de técnicas de espectroscopia não-linear em átomos e moléculas no estado gasoso com o objetivo de obter alta resolução e, portanto, informações espectroscópicas precisas. "Alta resolução", no nosso caso significa resolução limitada ao nível de alguns megaHertz no visível ( $<10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ), ou de aproximadamente uma parte em  $10^8$ . Este objetivo se insere como etapa inicial dentro de um objetivo maior do grupo de realizar espectroscopia de "altíssima" resolução com suas aplicações em Metrologia e Padrões de Frequência Atômicos.

A espectroscopia teve um papel determinante no desenvolvimento da física neste século e na nossa compreensão da estrutura dos átomos e moléculas. Após o surgimento dos lasers, no início da década de sessenta, houve um enorme desenvolvimento desta área e o aparecimento de novas técnicas espectroscópicas. Várias técnicas de espectroscopia a laser têm origem na característica de que a alta intensidade do laser pode modificar as populações dos níveis atômicos e moleculares, introduzindo uma dependência não-linear da absorção dos átomos e moléculas com a intensidade da luz. Entre as vantagens destas técnicas em relação às da "espectroscopia convencional" está a obtenção de resolução e precisão muito maiores. Atualmente a espectroscopia não-linear em ions e átomos, resfriados a temperaturas de microKelvin e confinados em armadilhas ópticas ou eletromagnéticas, têm levado ao limite de máxima resolução, permitindo uma variedade de aplicações e a investigação de novos efeitos físicos. Em particular o desenvolvimento de novos métodos de espectroscopia não-linear a laser tem permitido a estabilização de lasers com altíssima precisão, com aplicações em metrologia de tempo e frequência e no desenvolvimento de novos padrões de frequência atômicos.

Neste trabalho realizamos experimentos em celas e em descargas elétricas. Neste caso os átomos ou moléculas possuem uma distribuição Maxwelliana de velocidades e suas linhas espectrais são alargadas predominantemente pelo efeito Doppler decorrente desta distribuição. Embora possa não haver equilíbrio térmico numa descarga elétrica, os átomos neutros, ions e elétrons ainda possuem distribuições Maxwellianas de velocidades, às quais pode-se associar temperaturas, não necessariamente iguais entre si. Realizamos medidas em iodo ( $I_2$ ), titânio (Ti) e argônio iônico ( $Ar^+$ ). O iodo foi estudado em celas construídas por nós, e o titânio e o argônio foram estudados em descargas elétricas. Neste caso, utilizamos lâmpadas de catodo ôco construídas pelo Prof. Armando Mirage, do IPEN, em São Paulo, procurando explorar as potencialidades da detecção optogalvânica para a espectroscopia de alta resolução. O titânio é um metal na sua forma natural, mas pode ser evaporado por *sputtering* numa descarga elétrica, de maneira que se comporta como um gás. A descarga elétrica se faz necessária também para o argônio iônico, pois necessitamos da excitação colisional para a sua produção, uma vez que a energia necessária para a ionização é relativamente alta. Entre as informações principais obtidas em decorrência deste trabalho estão a determinação de estruturas hiperfinas,

desvios isotópicos, fator de Landé, larguras de linhas naturais (homogêneas) e uma discussão sobre a detecção optogalvânica do efeito Hanle não-linear.

Utilizamos duas técnicas de espectroscopia de alta resolução: a espectroscopia de saturação, em diversas configurações, e o efeito Hanle não-linear, também chamado de cruzamento estimulado de níveis em campos nulos (*zero-field stimulated level crossing*). Os resultados para o iodo, titânio e argônio iônico são apresentados nos capítulos 1, 2 e 3 respectivamente. Cada capítulo contém uma introdução, onde são mencionados os objetivos, motivação e experimentos realizados, e uma conclusão onde são resumidos os principais resultados obtidos. Os capítulos 1 e 2 são independentes, embora o segundo utilize essencialmente a mesma técnica de espectroscopia de saturação do primeiro. No capítulo 2 é feito também um tratamento teórico do efeito Hanle não-linear para um sistema de níveis (tipo-V) sujeito a excitação colisional. O capítulo 3 faz referência à descrição geral do efeito Hanle não-linear, apresentada no capítulo 2. No capítulo 3 uma grande quantidade de resultados experimentais é apresentada nas primeiras seções e a discussão sobre eles é deixada para o final. O apêndice A apresenta uma breve descrição do laser de corante monomodo utilizado nas medidas para o iodo e o titânio. O apêndice B descreve detalhes da construção de um interferômetro de Fabry-Perot, com *free-spectral-range* de 75 MHz, utilizado por nós para monitorar a linearidade de varredura do laser de corante. Alguns detalhes de cálculo dos capítulos 1 e 2 são incluídos nos apêndices C e D respectivamente, para não "sobrecarregar" o texto. Nós realizamos também medidas sub-Doppler para o urânio (U), em colaboração com pesquisadores do IEAv-CTA, em São José dos Campos. Utilizando a espectroscopia optogalvânica de intermodulação, assim como para o titânio, determinamos larguras homogêneas, estrutura hiperfina e desvio isotópico para este elemento. Estes resultados são apresentados no apêndice E. Ao longo do texto termos em inglês empregados usualmente no dia a dia não são traduzidos e aparecem em itálico. Conclusões e referências são apresentadas por capítulo, embora uma lista com todas as referências seja também incluída no final.

## Capítulo 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo ( $I_2$ )

Neste capítulo apresentamos e discutimos medidas de espectroscopia óptica na molécula de iodo. O iodo apresenta um espectro rotovibracional muito rico, com linhas intensas em toda a região visível do espectro e, em particular, na região coberta por lasers de corante. A molécula tem sido empregada em muitos experimentos de espectroscopia não-linear e vem sendo frequentemente utilizada na demonstração de novas técnicas espectroscópicas. Sendo uma molécula bastante estudada e cujo espectro é bem entendido e catalogado, ela pode ser uma importante referência de comprimento de onda para uso em diversos experimentos num laboratório de Física Atômica e Molecular. Isto é particularmente importante quando a resolução aumenta a um nível que monocromadores comuns, com precisão típica de 1 Å no visível (aproximadamente uma parte em  $10^4$ ), não podem ser utilizados e quando não se dispõe de um *wavemeter*, que poderia determinar o comprimento de onda com precisão de uma parte em  $10^7$ . As linhas do iodo apresentam uma largura de 1.5 GHz ( $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ) e têm número de onda catalogado com precisão de uma parte em  $10^7$ .

Inicialmente usamos o iodo com interesse na sua utilização como referência de comprimento de onda no laboratório e para a sintonia de um laser de corante com largura de linha de 1 MHz (Apêndice A). Construímos uma cela fotoacústica e comparamos a detecção fotoacústica com a detecção de fluorescência e de absorção. Os espectros são limitados pela largura Doppler e a detecção fotoacústica mostra-se comparável em sensibilidade e razão sinal-ruído com a detecção óptica.

Obtivemos também espectros sub-Doppler do iodo, utilizando detecção óptica, através da *espectroscopia de saturação*. Estes espectros permitem resolver a estrutura hiperfina desta molécula, que apresenta, nas nossas condições de pressão, linhas com larguras típicas de 10 MHz e cuja separação é menor do que a largura Doppler.

As componentes hiperfinas do iodo apresentam, na verdade, uma largura de linha bastante estreita (algumas dezenas de kHz) e por isso são empregadas, utilizando geralmente espectroscopia de saturação, para a estabilização em frequência de lasers. Algumas delas, que estão em coincidência com transições de lasers de  $Ar^+$  e de He-Ne, possuem comprimento de onda que são incluídos entre as recomendações do Comitê Internacional de Pesos e Medidas para a realização prática do metro.

Neste trabalho obtivemos o espectro hiperfino de algumas transições rotovibracionais do iodo e, em particular, da transição R(115) 20-1, em 570 nm, que pode ser uma referência de comprimento de onda para a transição ressonante do magnésio no ultravioleta, se for usado um laser duplicado em frequência. A linha ressonante do magnésio, em 285 nm, é utilizada para o resfriamento a laser deste elemento, que possui aplicações como padrão de frequência atômico.

A partir do espectro hiperfino determinamos as constantes de acoplamento de quadrupolo elétrico e dipolo magnético para esta transição, através de um ajuste de mínimos quadrados do espectro teórico ao experimental. O desvio padrão destes ajustes foi de 0.54 MHz, o que caracteriza o nível de precisão e resolução deste tipo de medida.

Na seção 1.1 discutimos aspectos gerais da molécula de iodo e sua aplicação em espectroscopia não-linear e metrologia. Uma bibliografia sobre estas aplicações e sobre a estrutura hiperfina do iodo é apresentada, embora a origem desta estrutura só seja discutida na seção 1.3. A seção 1.2 apresenta espectros limitados pela largura Doppler, em algumas regiões de interesse no visível, e mostra como estes espectros podem ser úteis como referência de comprimento de onda em diversos experimentos. Na seção 1.3 resumimos os aspectos principais da espectroscopia de saturação e da estrutura hiperfina do iodo, com as várias contribuições que lhe dão origem. Apresentamos também espectros sub-Doppler de absorção saturada, obtidos por nós, para algumas transições rotovibracionais do iodo. Na seção 1.4 analisamos a estrutura hiperfina de uma transição particular e calculamos as constantes de acoplamento hiperfino a partir de um ajuste, por mínimos quadrados, do espectro teórico ao experimental.

## 1.1 A molécula de iodo e suas aplicações em espectroscopia não-linear e metrologia

O iodo é uma molécula que vem sendo usada como protótipo para estudos em diversas áreas e frequentemente é empregada na demonstração de novas técnicas experimentais. Como exemplos podemos citar aplicações da molécula em medidas de tempos de vida, fotodissociação, transferência de energia, processos fotoquímicos, etc (1.1), (1.2). O advento dos lasers sintonizáveis renovou o interesse no espectro visível do iodo, associado principalmente à transição entre os estados eletrônicos  $X^1\Sigma_g^+$  e  $B^3\Pi_{0u}^+$ , às vezes denominados simplesmente por X e B. O iodo passou então a ser utilizado na demonstração de várias técnicas de *espectroscopia não-linear*. Espectroscopia de estruturas hiperfinas moleculares (1.3), experimentos de absorção saturada (1.4) e estudos de transições multifotônicas (1.5) são exemplos de sub-áreas que tiveram um interesse crescente dentro da espectroscopia a laser do  $I_2$ . A Figura 1.1 mostra um diagrama dos estados eletrônicos do iodo, extraído da ref.(1.1).

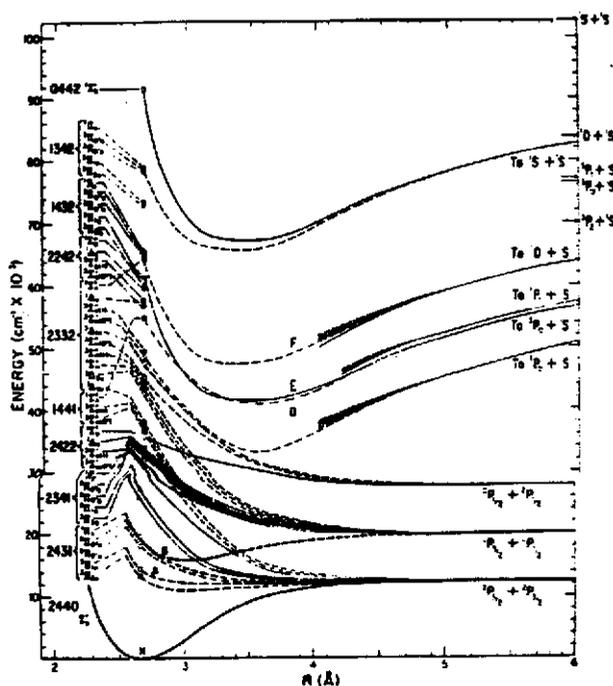


Fig. 1.1 Diagrama dos estados eletrônicos do  $I_2$ .

A título de ilustração, relacionamos a seguir alguns exemplos interessantes da utilização do iodo em espectroscopia a laser. Em 1972 *Sorem e Schawlow* (1.6) demonstraram com o iodo a técnica de espectroscopia de intermodulação, que é uma variante da espectroscopia de saturação, particularmente útil a baixas pressões, quando a

absorção total da amostra é pequena, mas que apresenta a vantagem de eliminar o pedestal Doppler usualmente observado nos espectros saturados. No mesmo ano *Broyer e Lehmann* (1.7) mediram fatores de Landé e tempos de vida para níveis vibracionais do estado B do iodo, medindo a variação da intensidade de fluorescência ressonante com um campo magnético externo, aliás sendo este um exemplo típico da aplicação do efeito Hanle (linear) (1.8). *Broyer et al.* (1.9) ainda observam uma variação "anômala" da fluorescência, que viria a ser identificada com a versão não-linear do efeito Hanle, que teremos oportunidade de discutir nos próximos capítulos. Em 1974 *Wallenstein et al.* (1.10) observaram batimentos quânticos em níveis rotacionais do estado B do iodo após excitação com um laser pulsado\*. No mesmo ano, *Williams et al.* (1.11) propõem, com o iodo, um meio de determinar a contribuição relativa dos alargamentos homogêneo e inhomogêneo para a largura de absorção fazendo medidas de tempos de vida através de processos Raman. Em 1979 *Marinero e Stuke* (1.12) observaram a estrutura hiperfina do iodo usando espectroscopia de intermodulação e detecção fotoacústica. Devido, porém, à relação entre intensidade do sinal fotoacústico e pressão na cela eles não conseguem resolver totalmente todos os picos desta estrutura. Em 1989, *Bowman et al* (1.13) relatam a observação da evolução temporal de pacotes de onda vibracionais no estado B do iodo, através de espectroscopia de femtosegundos. Em 1990 *Levinger et al* (1.14) demonstram, com o iodo, uma nova técnica onde espectros hiperfinos de alta resolução são observados no espaço real. Nesta técnica, o feixe laser intercepta um feixe molecular supersônico e excita apenas grupos de velocidades para os quais as componentes hiperfinas são apropriadamente deslocadas por efeito Doppler em ressonância com o laser. Em 1991 foi observado pelo grupo de *Chebotayev* (1.15) o efeito Zeeman "anômalo" em transições rotovibracionais do iodo através de espectroscopia de saturação.

A facilidade com que o iodo pode ser manuseado em celas de vidro, combinada ao seu rico e intenso espectro de fluorescência em todo o visível, além de suas estreitas componentes hiperfinas tornaram esta molécula atrativa para aplicações em metrologia. As aplicações do iodo nesta área estão relacionadas essencialmente com a estabilização de lasers em componentes da estrutura hiperfina desta molécula e padrões de referência no visível. Nos últimos anos, grande parte dos trabalhos na literatura sobre a estrutura hiperfina do iodo é realizado por institutos de metrologia e grupos com interesse nas aplicações metrológicas da molécula.

Uma nova definição do metro foi adotada em 1983, baseada na velocidade da luz no vácuo (1.16). Foram feitas então recomendações para a determinação prática do metro, contendo uma lista de comprimentos de onda e frequências (1.17), sugeridas pelo *Comité International des Poids et Mesures* (CIPM). Entre as cinco frequências recomendadas, quatro correspondem a transições hiperfinas do iodo que coincidem com linhas de emissão de lasers de  $\text{Ar}^+$  e de He-Ne (em 515 nm, 633 nm e 612 nm). Estas frequências são obtidas ao se "travar" a frequência destes lasers a estas transições específicas do  $\text{I}_2$ , usando técnicas de absorção saturada (1.18). O laser de He-Ne "locado" na transição R(127) 11-5 do iodo é provavelmente o mais usado padrão de referência óptico no visível.

*Schweitzer et al* (1.19) descrevem e caracterizam o desempenho de lasers de He-Ne estabilizados em componentes hiperfinas do  $^{129}\text{I}_2$ .

---

\* Experimentos de batimentos quânticos estão, na verdade, intimamente relacionados com os de efeito Hanle e cruzamento de níveis, como assinalado na ref.(1.8)

Em 1981 um artigo de revisão sobre a estrutura hiperfina do iodo, estudada por espectroscopia a laser sub-Doppler, foi apresentado por *Bordé et al.* (1.20). Eles publicaram resultados para linhas do iodo em coincidência com as linhas 514 e 502 nm do laser de  $\text{Ar}^+$ . Medindo os intervalos de frequência entre as componentes hiperfinas, usando técnicas de batimento, eles determinaram as constantes de acoplamento para os pequenos termos de interação spin-spin escalar ( $\delta'$ ) e spin-spin tensorial ( $d'$ ), além daquelas para os termos maiores de quadrupolo elétrico ( $\Delta eQq = eQq' - eQq''$ ) e dipolo magnético ( $\Delta C = C' - C''$ ). Eles também discutiram a estabilidade de lasers de argônio "travados" em picos do iodo e suas aplicações metroológicas.

No mesmo ano *Gläser et al.* (1.21) apresentaram resultados para componentes hiperfinas do  $^{129}\text{I}_2$  na região de emissão da linha em 612 nm do laser de He-Ne. Em 1985 outras linhas do iodo, próximas à transição em 640 nm deste laser, foram estudadas por *Gläser* (1.22). As constantes  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  foram determinadas nestes trabalhos assim como uma fórmula empírica para a determinação destas constantes foi proposta (1.22).

Em 1988 *Sugiyama et al.* (1.23) publicaram medidas na linha P(48) 11-3 do  $^{127}\text{I}_2$  em 612 nm usando espectroscopia de saturação com modulação em frequência e detecção da terceira derivada e medidas de batimento (*3rd derivative FM saturation spectroscopy*). Valores para  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  foram determinados para esta transição com incertezas de 0.7 MHz e 1.3 kHz respectivamente.

Em 1989 *Morinaga et al.* (1.24) publicam valores para as transições R(69) 3-4 e P(84) 5-5 entre baixos níveis vibracionais. Elas estão próximas à linha de intercombinação do cálcio em 657 nm, que é uma referência atrativa para o desenvolvimento de um padrão de frequência óptico preciso. Uma discussão da dependência das constantes  $eQq'$  e  $C'$  com baixos números quânticos vibracionais no estado B é apresentada e uma fórmula empírica para a determinação destas constantes é deduzida. *Chartier et al.* (1.25) publicaram valores hiperfinos precisos, obtidos usando técnicas de batimento, para as transições R(12) 26-0 e R(106) 28-0, em coincidência com a linha em 543 nm do laser de He-Ne. Eles também discutem a possibilidade de inclusão do laser de He-Ne, em 543 nm, como mais um padrão de comprimento de onda recomendado para a realização prática do metro. Em 1990 *Fredin-Picard e Razet* (1.26) publicaram valores para as constantes  $d'$  e  $\delta'$  para estas transições, com um desvio quadrático médio nos ajustes ao nível de quiloHertz. As mesmas linhas foram estudadas por *Simonsen e Poulser* (1.27) usando métodos de detecção de primeira derivada e absorção saturada duplamente diferencial. Também em 1990 *Vitushkin et al.* (1.28) discutem resultados para a linha em 612 nm do laser de He-Ne estabilizado em componentes hiperfinas do iodo, que é um dos comprimentos de onda recomendados para a realização do metro.

No final de 1993, *Arie e Byer* (1.29) obtêm o espectro hiperfino do  $^{127}\text{I}_2$ , próximo a 532 nm, por espectroscopia heteródina. Eles utilizam um laser de Nd:YAG bombeado por diodo e duplicado em frequência. Oito transições rotovibracionais entre os estados X e B são observadas. Eles calculam as constantes hiperfinas  $\Delta eQq$ ,  $\Delta C$ ,  $d'$  e  $\delta'$  e o desvio padrão dos ajustes é menor do que 10 kHz. Um método para determinar a frequência absoluta das linhas do iodo próximas a 532 nm é proposto. Esta determinação é importante caso um laser de Nd:YAG travado em transições do iodo venha a se tornar um padrão de frequência óptico e de comprimento, como propõem os autores. Para isto um estudo sistemático dos desvios de frequência causados por pressão, potência do laser, ou

frequência de modulação, é necessário. Entre as vantagens deste padrão estão: maior potência e maior intensidade da transição do iodo em relação ao laser de He-Ne; largura de linha mais estreita, menor tamanho e maior eficiência elétrica em relação aos lasers de Ar<sup>+</sup>. Medidas de várias transições do iodo usando um laser de Nd:YAG (*injection-seeded*) pulsado duplicado em frequência foram publicadas recentemente por *J.A.Harrison et al.* (1.30).

### 1.2 O iodo como referência de comprimento de onda no visível

Em experimentos de espectroscopia atômica e molecular de alta resolução, empregando lasers visíveis continuamente sintonizáveis em operação monomodo, com larguras de linha da ordem de megaHertz, é imprescindível que se tenha um conhecimento preciso do comprimento de onda do laser. Em geral isto não é conseguido com monocromadores comuns, com precisão típica de 1 Å no visível. Quando se dispõe de um *wavemeter*, com precisão típica de  $10^{-2}$  Å, o posicionamento preciso do comprimento de onda do laser numa transição atômica ou molecular de interesse é uma tarefa simples. Porém na ausência dele, um meio usual simples de se resolver este problema é o emprego de uma cela de I<sub>2</sub>, usada como referência para a leitura do comprimento de onda do laser. O I<sub>2</sub> apresenta um espectro intenso em praticamente todo o visível, com mais de 22000 linhas catalogadas e determinadas com uma precisão, em número de onda, da ordem de  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  \*.

Descrevemos a seguir como se faz o posicionamento do laser usando-se o espectro do iodo. Nós optamos por testar a possibilidade de utilização da detecção fotoacústica, tendo em vista sua simplicidade e baixo custo, comparando-a com a detecção óptica com fotodiodos (fluorescência e absorção) (1.31). Assim construímos uma cela de I<sub>2</sub> contendo um microfone comercial de eletreto, de baixo custo, intracavidade. Pela incidência de luz visível, sintonizável e modulada sobre esta cela, uma onda acústica, consequência da contribuição não-radiativa da desexcitação, é gerada e pode ser detectada pelo microfone. A cela se comporta como uma cela fotoacústica e o espectro de absorção molecular pode ser obtido. Este espectro é complementar ao espectro de fluorescência, já que corresponde à contribuição não-radiativa da desexcitação. Além da já citada vantagem do baixo custo, devido à utilização do microfone em vez de fotodiodos ou fotomultiplicadoras, a técnica permite a observação de transições cuja fluorescência possa ser proibida por regras de seleção, ou cuja intensidade não seja suficiente para detecção com fotodetecores convencionais, como ocorre na região do infravermelho.

---

\* Estas linhas, que correspondem a transições entre níveis rotovibracionais dos estados X e B da molécula, são catalogadas em (1.2). Este é um atlas do espectro de absorção, obtido por espectroscopia a transformada de Fourier, cuja resolução é limitada pela largura Doppler.

## 1.2.1 O sistema experimental

A cela fotoacústica é constituída por um tubo cilíndrico de vidro *pyrex*, celado em suas extremidades, que contem um microfone comercial de eletreto em sua parte central. O tubo possui diâmetro de 1.5 cm e comprimento de 15 cm, sendo fechado com janelas ópticas dispostas em ângulos levemente diferentes de 90° em relação ao eixo longitudinal. Estas dimensões e geometria foram definidas considerando-se: 1) A necessidade de comprimentos da cela tal que ela possa também ser utilizada em experimentos de espectroscopia de absorção (portanto não muito pequena); 2) a dependência do sinal fotoacústico com o inverso do volume; 3) a eliminação do retorno de luz do laser, por reflexão pelas janelas, para o próprio laser. Um vácuo prévio da ordem de  $10^{-5}$  Torr foi feito com uma bomba mecânica e uma difusora. O preenchimento da cela com iodo metálico foi realizado com uma adequada linha de vácuo e pela técnica de destilação, fazendo uso da alta pressão de vapor do iodo (200 mTorr à temperatura ambiente) e de gradientes de temperatura da ordem de 200° C. Um problema encontrado foi a deterioração da cela, provavelmente devido a reações do iodo com partes metálicas do microfone, fazendo com o que o seu uso sem a troca do iodo se restringisse a poucos meses. A caracterização da resposta do microfone (de 5 mV/Pa de sensibilidade) e da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação, para celas com geometria e dimensões semelhantes, foi realizada previamente (1.32).

Como fonte de luz empregamos um laser de corante com cavidade em anel (Apêndice A), usando como meio ativo a Rodamina 6G. Este laser é bombeado por um laser de  $Ar^+$  (Apêndice A), operando na linha 514 nm, com potência de saída típica de 6W. O laser de corante é estabilizado em frequência e apresenta potência típicas de 800 mW em operação monomodo, com largura de linha de 1 MHz. Ele permite realizar uma sintonia grossa de seu comprimento de onda através de um cristal birrefringente intracavidade. Uma sintonia fina pode ser realizada pelo posicionamento de etalons intracavidade e uma placa posicionada em ângulo de Brewster. Em operação normal, varreduras consecutivas de até 30 GHz ( $1\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser realizadas.

A Fig.1.2 ilustra o esquema experimental utilizado. Um duplomonocromador SPEX 1402 com resolução de  $0.06\text{ \AA}$ , em  $\lambda = 5791\text{ \AA}$ , e precisão de  $1\text{ \AA}$ , é empregado para uma leitura aproximada do comprimento de onda do laser na região de interesse. Um interferômetro de Fabry-Perot (FP), com um *free-spectral-range* (FSR) de 2 GHz, é usado para monitorar continuamente a varredura e potência de saída do laser. Qualquer salto de modo ou mal funcionamento é detectado em um osciloscópio. A varredura do laser pode também ser monitorada num osciloscópio através de sinais de referência disponíveis no laser. Utilizamos inicialmente um FP de 545 MHz de FSR para monitorar a linearidade da varredura do laser, que pode ser especialmente crítica para pequenos intervalos. Posteriormente construímos um FP com FSR de 75 MHz que se presta melhor a esta finalidade (Apêndice B). Verificamos que para várias aplicações a não-linearidade da varredura é muito pequena, mas ela deve ser considerada quando são feitas pequenas varreduras e quando a determinação precisa da posição de uma transição é importante, como nas medidas de estrutura hiperfina e desvios isotópicos, realizadas no iodo e no titânio, respectivamente.

## 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo

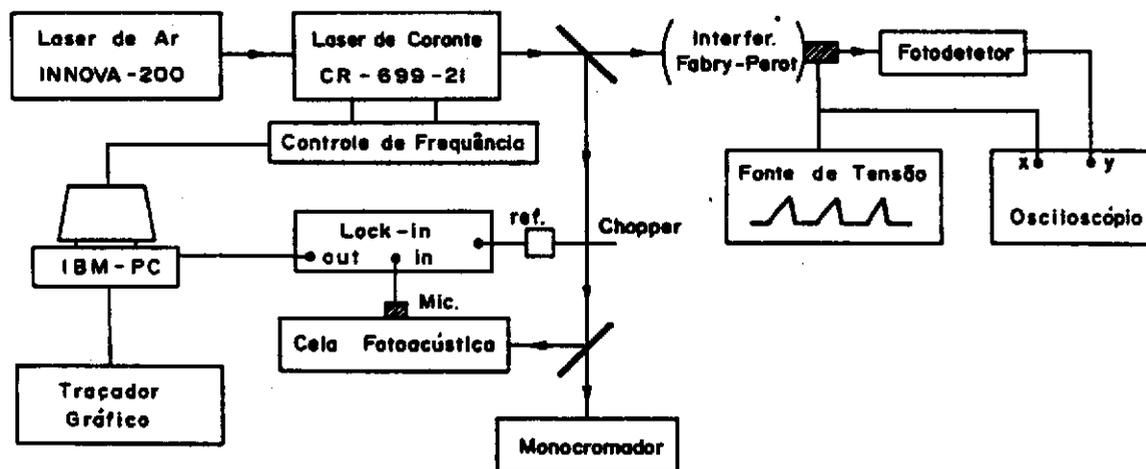


Fig. 1.2 Sistema experimental utilizado para a espectroscopia fotoacústica do  $I_2$ .

O feixe do laser de corante incide na cela, modulado por um *chopper* a uma frequência de 100 Hz — portanto fora da condição de ressonância acústica da cela (1.32). O sinal de referência do chopper é enviado a um *lock-in*, juntamente com o sinal do microfone.

Através de uma placa GPIB o *lock-in* é conectado a um microcomputador que faz a aquisição e análise dos dados, ou o controle externo da varredura do laser. Os dados são então enviados a uma impressora ou traçador gráfico.

## 1.2.2 Espectros com detecção fotoacústica limitados pela largura Doppler—comparação com a detecção óptica

Como exemplos de regiões do espectro visível calibradas por nós, utilizando uma cela de iodo estão: 1) a região em torno de  $17525\text{ cm}^{-1}$  que, pelo uso da técnica de duplicação em frequência em lasers de corante, corresponde à região ultravioleta do espectro, em  $35501\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região temos a transição ressonante  $^1S_0\text{-}^1P_1$  do magnésio (1.33), importante em experimentos de resfriamento de feixes atômicos deste elemento, usando a pressão de radiação de lasers contrapropagantes (1.33), e por suas aplicações como um novo padrão de frequência atômico. Além disto, em boa coincidência com a transição do magnésio encontra-se uma linha do iodo cujas componentes hiperfinas podem fornecer uma boa referência de comprimento de onda, caso lasers duplicados em frequência sejam usados. Esta transição do iodo será analisada na seção 1.4; 2) a região em torno de  $16900\text{ cm}^{-1}$ , onde temos a transição  $^5L_6\text{-}^7M_7$  do urânio, importante em estudos de espectroscopia optogalvânica (Apêndice E); 3) a região em torno de  $16881.1\text{ cm}^{-1}$ , onde temos a transição  $^3P_0\text{-}^3D_1^0$  do titânio, estudada por nós no Capítulo 2; 4) a região em torno a  $16978\text{ cm}^{-1}$ , onde situa-se a transição  $^3S_{1/2}\text{-}^3P_{3/2}$  do sódio, importante em experimentos de resfriamento de feixes atômicos e aprisionamento de átomos deste elemento (1.34).

A Figura 1.3 apresenta um segmento do espectro de absorção do iodo, na região em torno de  $17525\text{ cm}^{-1}$  (portanto na primeira região citada acima) extraída da ref.(1.2). Nota-se a grande concentração de linhas do iodo numa estreita região espectral, característica de todo o espectro visível desta molécula. Nesta figura alguns picos são numerados e esta numeração é utilizada nas figuras seguintes para facilitar a comparação entre os espectros. A Figura 1.4 apresenta alguns espectros fotoacústicos do  $I_2$ , obtidos em varreduras consecutivas de  $20\text{ GHz}$  ( $\approx 0.6\text{ cm}^{-1}$ ), na mesma região da Figura 1.3. Os registros, dispostos em sequência, estão numerados (de 1 a 30) e existe uma superposição de aproximadamente  $10\text{ GHz}$  de um registro para o seguinte. A linha n° 3140, no registro n° 17, é a transição R(115) 20-1, que está em coincidência com a linha ressonante do magnésio no ultravioleta, quando um laser duplicado em frequência é utilizado para investigar esta última. Ela serve como um padrão, no visível, para a determinação do comprimento de onda da transição do magnésio no ultravioleta. Para fins de comparação, as Figuras 1.5 e 1.6 mostram espectros obtidos pela detecção, com um fotiodo, da absorção do feixe através da cela e da fluorescência respectivamente. Os registros nestas figuras, numerados de 1 a 12, correspondem aos registros 9 a 21 da Figura 1.4.

Comparando as Figuras 1.4, 1.5 e 1.6 vemos que a detecção fotoacústica é perfeitamente comparável à detecção óptica no que se refere à razão sinal-ruído e à sensibilidade, mesmo para baixas potências do laser. Em caso de necessidade pode-se ainda aumentar a intensidade das linhas no espectro fotoacústico elevando-se a temperatura da cela através, por exemplo, do uso de fitas térmicas. Uma deterioração gradual da razão sinal-ruído foi também observada por nós, limitando o uso da cela para longos períodos, como assinalado anteriormente.

# 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo

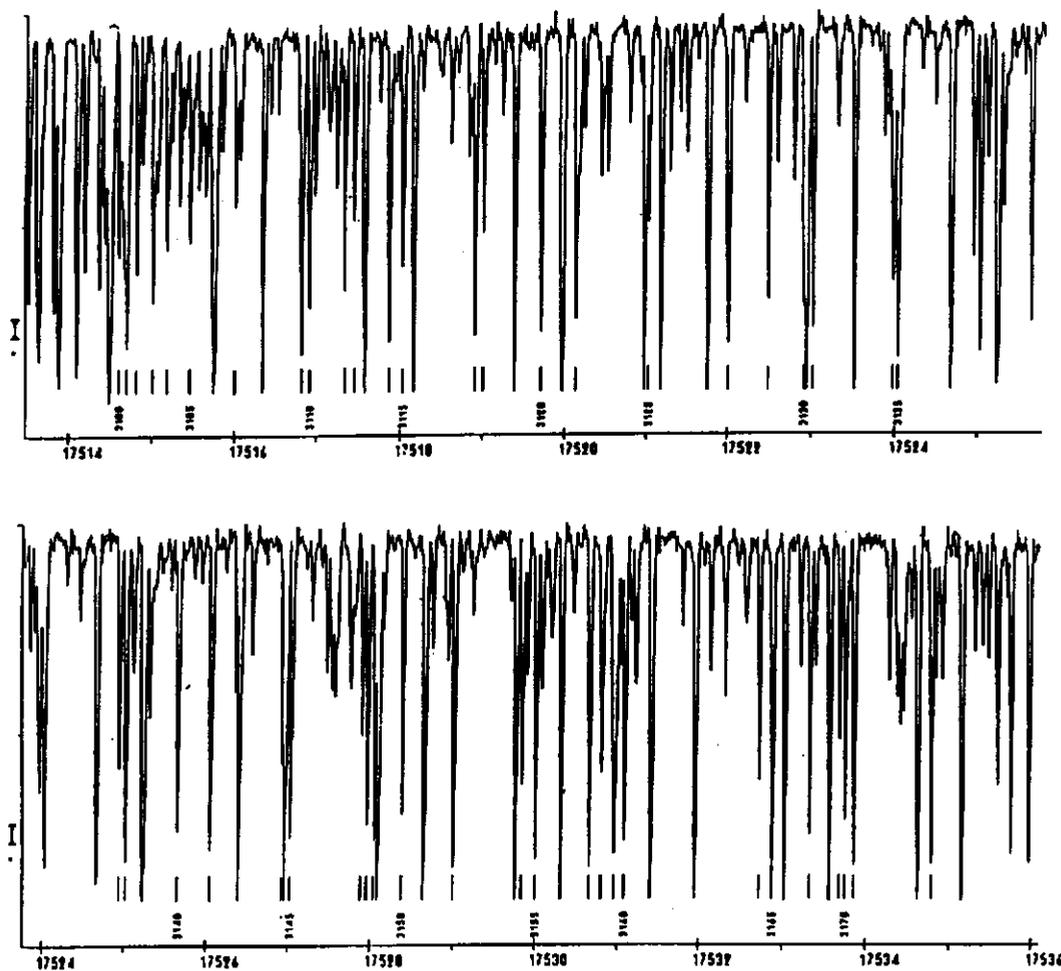


Fig.1.3 Parte do espectro a transformada de Fourier do iodo na região em torno de 17525  $\text{cm}^{-1}$  (extraído da ref.(1.2); a unidade no eixo horizontal é  $\text{cm}^{-1}$ ).

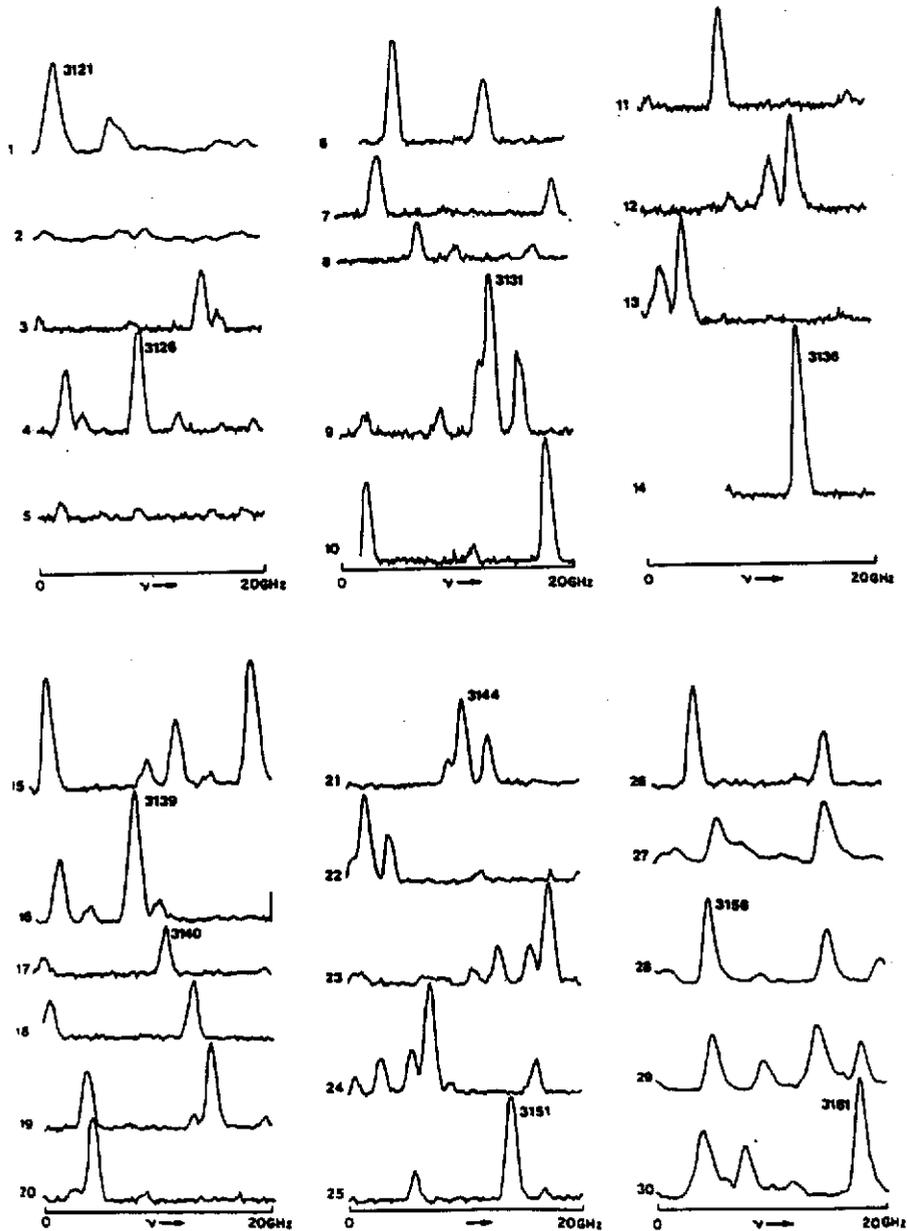


Fig.1.4 Espectros fotoacústicos do  $I_2$ , na mesma região da Fig.1.3. Varreduras consecutivas do laser de corante, de 20 GHz, são numeradas em sequência. Existe uma superposição de aproximadamente 10 GHz de um registro para o seguinte.

# 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo

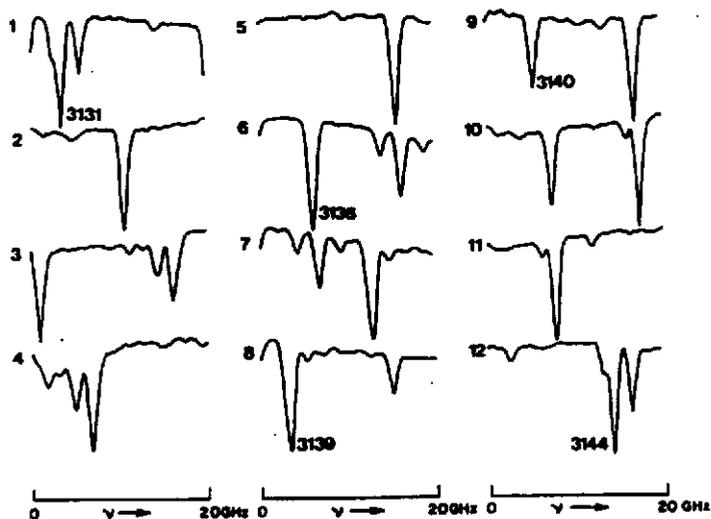


Fig. 1.5 Espectros de absorção do  $I_2$ , na mesma região da Fig. 1.4.

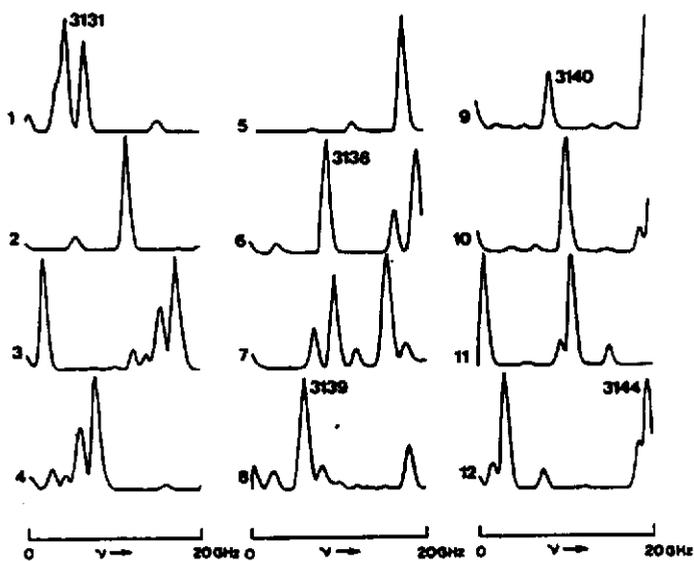


Fig. 1.6 Espectros de fluorescência do  $I_2$ , na mesma região da Fig. 1.4.

### 1.3 Espectroscopia de saturação e a estrutura hiperfina do iodo

Cada uma das linhas observadas na Figura 1.3 corresponde a uma transição entre subníveis rotovibracionais dos dois estados eletrônicos de menor energia do iodo. Cada um destes subníveis é desdobrado numa subestrutura hiperfina, consequência de várias interações entre os núcleos e a nuvem eletrônica da molécula, que discutiremos a seguir. Como a separação entre estas componentes hiperfinas é menor do que a largura Doppler para o iodo, à temperatura ambiente, esta estrutura não é resolvida num espectro com resolução Doppler, como nas Figuras 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6. Podemos resolvê-la utilizando alguma técnica que permita obter resolução maior ou *sub-Doppler*. Uma das técnicas de espectroscopia não-linear sub-Doppler mais conhecidas e utilizadas é a espectroscopia de saturação. Nesta seção discutimos a utilização desta técnica para resolver a estrutura hiperfina de várias transições do iodo. Antes de discutirmos as várias contribuições que dão origem a esta estrutura hiperfina, no caso mais geral de moléculas diatômicas, vamos considerar os aspectos principais da espectroscopia de saturação. Em seguida mostraremos espectros *saturados* obtidos para várias linhas do iodo e consideraremos em detalhe uma linha particular que será discutida na próxima seção.

A espectroscopia de saturação é baseada na saturação seletiva de um subgrupo de átomos numa transição alargada inhomogeneamente. No caso de gases, o alargamento inhomogêneo é devido à distribuição Maxwelliana de velocidades dos átomos. Consideremos que os átomos possuem uma transição cuja frequência de ressonância é  $\nu_0$ . Estes átomos vão interagir com um feixe de luz monocromático de mesma frequência  $\nu_0$  somente se estiverem parados na direção de propagação do feixe. Átomos com velocidade não nula  $v$  terão então uma frequência de ressonância deslocada por efeito Doppler,  $\nu = \nu_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$ , onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda da luz. Então a frequência de ressonância, ou a frequência da transição, dos átomos no gás seguirá um perfil que reflete a distribuição de velocidades. Sintonizando o feixe em torno da frequência de transição, veremos um perfil gaussiano, ou *Doppler*, cuja largura é proporcional à raiz quadrada da temperatura. Para diferentes frequências, o feixe estará interagindo com átomos com diferentes velocidades. Se este feixe é suficientemente intenso, como ocorre num laser, haverá uma saturação que tenderá a igualar as populações dos dois níveis desta transição. O coeficiente de absorção sofrerá um decréscimo neste caso e é chamado de coeficiente de absorção saturado ou não-linear.

Incidindo um feixe de mesma frequência, porém contrapropagante ao primeiro, teremos agora este feixe interagindo com átomos que possuem velocidade oposta (mesmo módulo e sentido contrário) na curva de distribuição, em relação aos átomos que interagem com o outro feixe. Quando estes feixes passam por  $\nu_0$ , ambos interagem com o mesmo subgrupo de átomos, que são os que possuem velocidade nula na direção de propagação. Estes átomos, interagindo com os dois feixes, ficam então expostos a luz com maior intensidade, sofrendo um efeito maior de saturação. O coeficiente de absorção saturado sofrerá um maior decréscimo e veremos um pequeno pico invertido, ou *dip*, no centro do perfil Doppler da transição (ver figuras da seção 2.1.4, para o titânio). A largura deste *dip* corresponde à largura homogênea da transição (e devido ao fato de que um feixe

interage com átomos num pequeno intervalo de velocidades  $\delta v$ , em vez de simplesmente  $v$ ) e sua profundidade depende da intensidade dos feixes, ou seja, do nível de saturação.

Portanto a saturação seletiva dos átomos permite que se obtenha informação sobre a largura homogênea da transição, ou que tenhamos uma resolução maior. Existem várias configurações possíveis de espectroscopia de saturação e a que utilizamos para o iodo é uma configuração onde um feixe intenso é modulado por um *chopper* mecânico e outro feixe *de prova*, de mesma frequência, não-modulado e fraco o suficiente para não saturar a transição ou modificar significativamente a população dos níveis, é enviado contrapropagante. A transmissão do feixe de prova, monitorada por um fotodetector, é modificada (aumenta) quando ele interage com os átomos cuja transição já está saturada pelo feixe forte, ou seja, os átomos com velocidade nula na direção de propagação. Assim um espectro saturado será constituído de uma linha estreita, aproximadamente lorentziana, na frequência  $\nu_0$  e cuja largura é a largura homogênea, ou natural, da transição.

No caso do iodo cada transição rotovibracional é constituída de várias linhas cuja separação em frequência é menor do que a largura Doppler. Sendo a largura Doppler do iodo, à temperatura ambiente, da ordem de 400 MHz, uma transição rotovibracional aparece com uma largura de aproximadamente 1.5 GHz (Figs.1.4 a 1.6), devido a esta estrutura hiperfina. Estas linhas podem ser resolvidas com a configuração descrita no último parágrafo, como descreveremos nas próximas seções.

A estrutura hiperfina do iodo tem sido bastante estudada nos últimos vinte anos (1.35). Este estudo cresceu com o surgimento de novas técnicas de espectroscopia a laser, nos anos setenta, e continua até agora, estimulado pelas aplicações metrológicas desta molécula. O aumento em precisão e resolução observado nos trabalhos sobre estrutura hiperfina do iodo permitiu um entendimento muito bom do Hamiltoniano hiperfino de moléculas diatômicas homonucleares (1.36). A origem da estrutura hiperfina está na interação dos vários multipolos elétricos e magnéticos de um núcleo com os campos elétricos e magnéticos criados pelos elétrons e o outro núcleo. Sabe-se, por conservação de paridade dentro do núcleo, que somente os multipolos elétricos pares e os magnéticos ímpares não são nulos e, além disto, o teorema de Wigner-Eckart implica que, para um núcleo de spin  $I_i$ , só existem os  $2^k$ -polos para os quais  $k \leq 2I_i$  (1.36). Para o  $^{127}\text{I}_2$ ,  $I_i = 5/2$  e portanto  $k \leq 5$ .

O Hamiltoniano hiperfino pode ser considerado como uma soma das interações entre os elétrons e cada um dos núcleos e da interação entre os dois núcleos. Um tratamento detalhado das várias interações pode ser encontrado na ref.(1.36). O Hamiltoniano hiperfino é escrito usualmente como (1.20):

$$H_{hf} = eQqH_{neq} + CH_{sr} + dH_{tss} + \delta H_{sss} + H'$$

onde os quatro primeiros termos são, respectivamente, o de quadrupolo elétrico nuclear (*nuclear electric quadrupole*- $H_{neq}$ ), dipolo magnético (*spin-rotation*- $H_{sr}$ ), interação spin-spin tensorial ( $H_{tss}$ ) e spin-spin escalar ( $H_{sss}$ ). O último termo,  $H'$ , inclui termos menos importantes, representando interações hiperfinas mais fracas (1.20).

Para o caso do iodo, os termos mais importantes neste Hamiltoniano são os de quadrupolo elétrico nuclear e o de dipolo magnético. O primeiro vem da interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico efetivo da

molécula (gerado pelos elétrons e o outro núcleo). O outro vem da interação entre o momento de dipolo magnético do núcleo e o campo magnético da molécula. O termo de quadrupolo elétrico domina os outros no Hamiltoniano hiperfino e a consideração dos vários termos mais fracos depende do nível de precisão com que um espectro hiperfino é obtido. A maioria dos artigos sobre a estrutura hiperfina do iodo considera apenas os dois termos principais, embora a interação spin-spin tenha sido detectada em trabalhos com maior precisão, quando técnicas heteródinas são usadas (seção 1.1 e ref.(1.37)).

A estrutura hiperfina vem da combinação de  $J$ , o número quântico rotacional da molécula (que rotula cada estado rotacional de um dado estado eletrônico), com  $I$ , o spin nuclear total. O momento angular total passa a ser  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  e  $F$  passa a ser o número quântico importante. Para o  $^{127}\text{I}_2$ , que é o isótopo mais abundante,  $I_1 = I_2 = 5/2$ . Como  $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ , então  $I$  pode tomar valores de  $|I_1 - I_2|$  até  $|I_1 + I_2|$ , ou seja, de 0 a 5. O princípio de exclusão de Pauli requer que a função de onda total de uma molécula diatômica homonuclear com spin-nuclear semi-inteiro seja antissimétrica com respeito à troca de núcleos (1.38). Para um estado eletrônico par (*gerade*), como o estado X do iodo, estados com spin nuclear total ímpar ( $I=1,3,5$ ) podem se combinar somente com estados de  $J$  ímpar, e estados com  $I$  par ( $I=0,2,4$ ) podem se combinar somente com estados de  $J$  par. Como o número de estados hiperfinos com spin  $I$  é  $2I+1$ , então um estado com  $J$  ímpar será desdobrado em  $\sum_I (2I+1) = (2.1+1)+(2.3+1)+(2.5+1)=21$  componentes e um estado com  $J$  par será desdobrado em  $(2.0+1)+(2.2+1)+(2.4+1)=15$  componentes. Para estados de simetria eletrônica ímpar (*ungerade*), como o estado B do iodo, a regra é invertida.

A regra de seleção para transições eletrônicas no iodo é  $\Delta F = \Delta J = \pm 1$  (1.38). Esta regra é bastante restritiva e a consequência dela é que o espectro hiperfino observado num experimento reflete o desdobramento hiperfino de cada subnível rotacional envolvido na transição. Desta forma, se estamos excitando uma transição eletrônica, entre os estados X e B, de um subnível com  $J''$  ímpar para um de  $J'$  par, devemos observar uma estrutura com 21 componentes. Se excitamos uma transição entre subníveis  $J''$  par para  $J'$  ímpar devemos observar uma estrutura de 15 componentes. Seguimos a convenção usual em espectroscopia de indicar com o símbolo "*linha*" o nível superior e com "*duas linhas*" o nível inferior.

As Figuras 1.7 a 1.9 mostram espectros hiperfinos, obtidos por espectroscopia de saturação, para as transições P(88) 15-2, P(96) 13-1 e P(62) 17-3 (*blended lines*), R(86) 13-2, e R(76) 14-0 e P(84) 21-3 (*blended lines*) entre os estados X e B. Detalhes experimentais serão descritos na próxima seção. Esta notação corresponde a  $\Delta J(J'') v' - v''$ , ou seja, para transições de absorção temos P,Q e R para  $\Delta J = -1, 0$  e  $+1$ , respectivamente; o número entre parênteses é o valor de  $J$  do nível inferior e  $v'$  e  $v''$  são os números quânticos vibracionais dos estados eletrônicos superior e inferior. Todas as transições nas próximas figuras apresentam estrutura de 15 componentes ( $J''$  par), embora não totalmente resolvidas.

Como ilustração a Fig. 1.10 mostra um espectro das linhas R(76) 14-0 e P(84) 21-3 (*blended lines*) obtido numa situação de mal alinhamento dos dois feixes contrapropagantes, onde observa-se um pedestal Doppler acentuado.

# 1. Espectroscopia de alta resolução no iodo

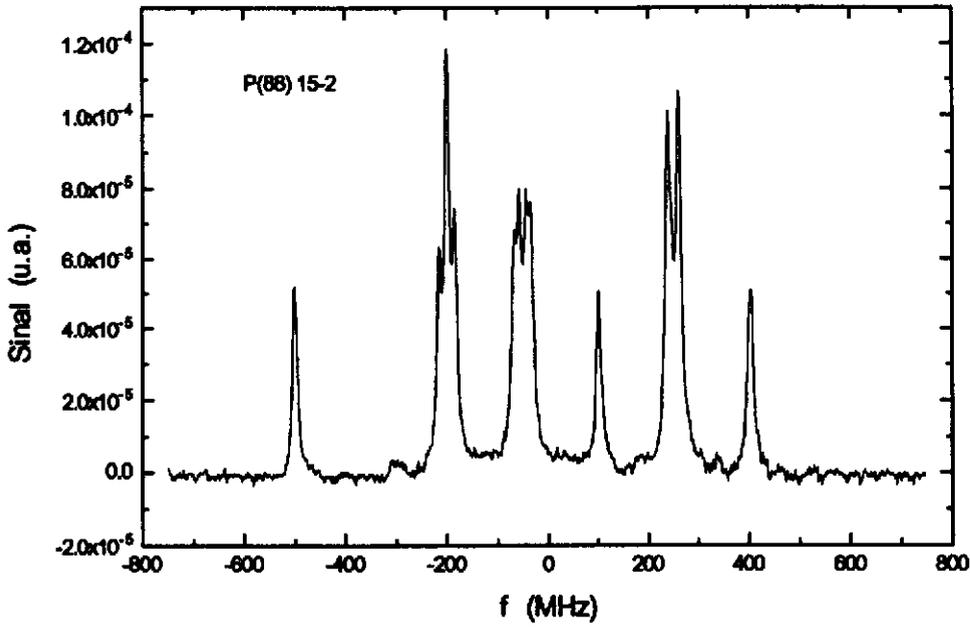


Fig.1.7 Espectro sub-Doppler da linha P(88) 15-2 obtido por espectroscopia de saturação.

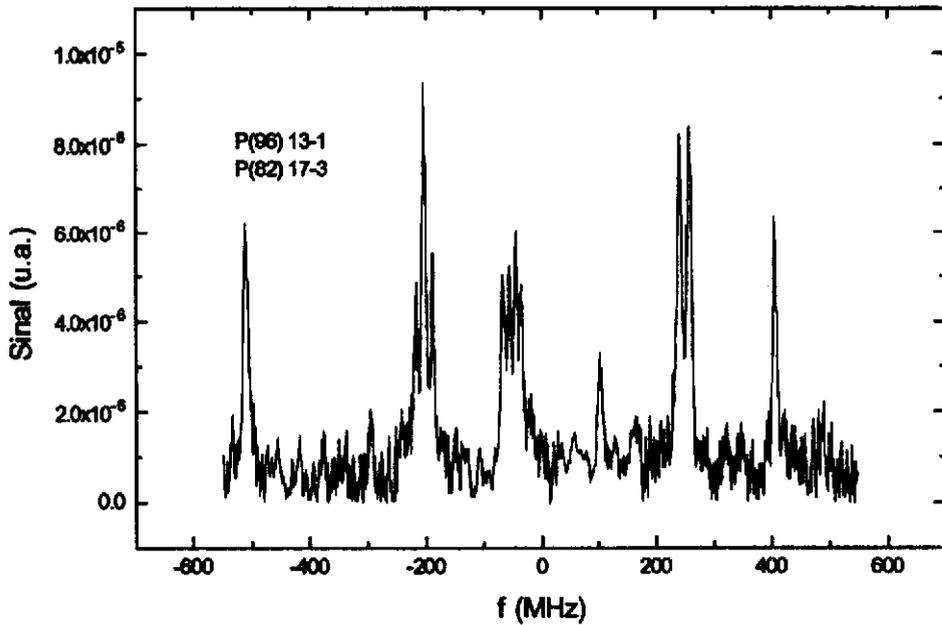


Fig.1.8 Espectro sub-Doppler das linhas P(96) 13-1 e P(62) 17-3 (*blended lines*) obtido por espectroscopia de saturação.

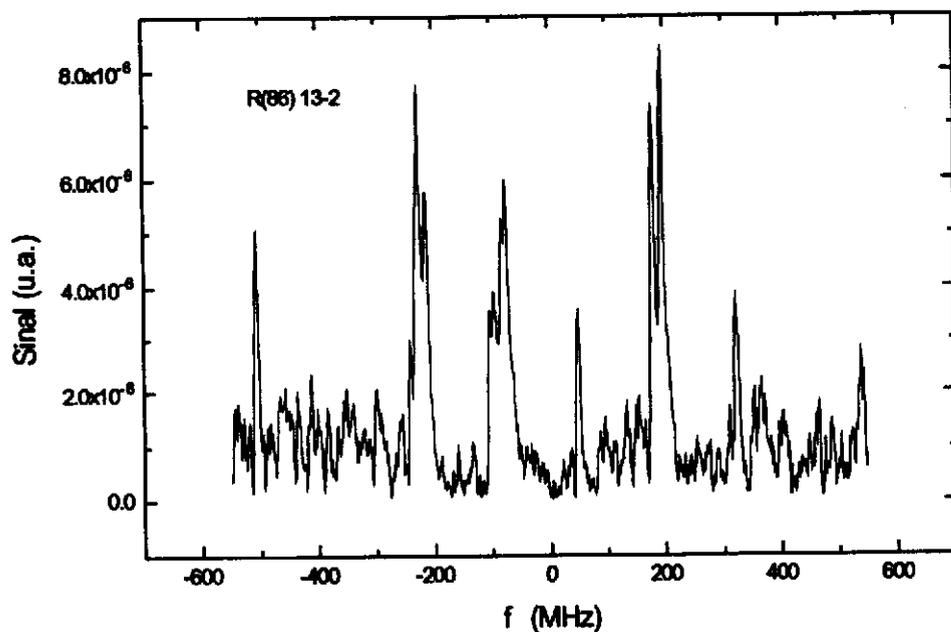


Fig.1.9 Espectro sub-Doppler da linha R(86) 13-2 obtido por espectroscopia de saturação.

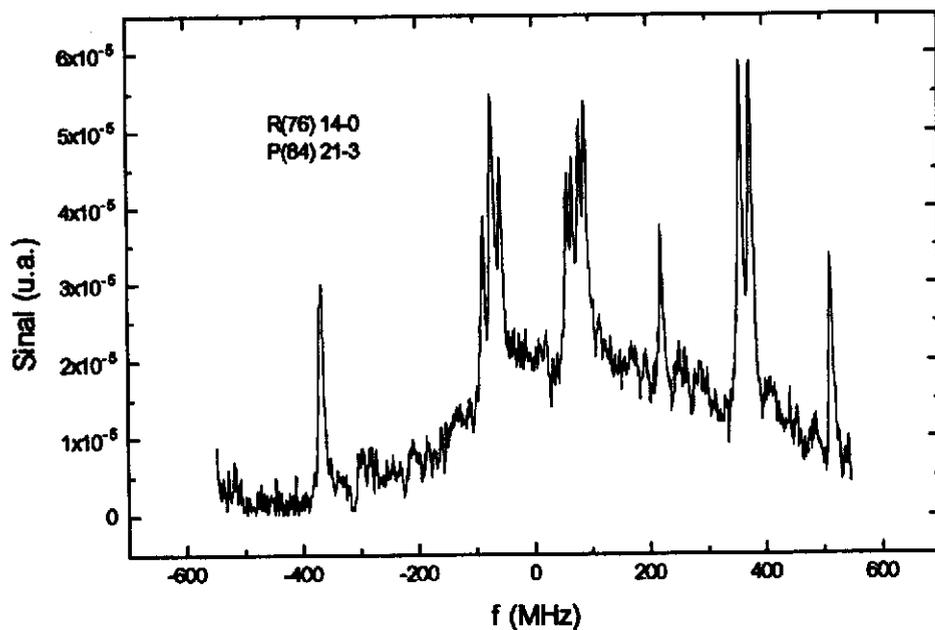


Fig.1.10 Espectro sub-Doppler das linhas R(76) 14-0 e P(84) 21-3 (*blended lines*) obtido por espectroscopia de saturação.

## 1.4 Estrutura hiperfina da linha R(115) 20-1, em 570 nm— uma referência para a linha ressonante do magnésio em 285 nm

Além dos espectros hiperfinos para algumas transições do iodo, apresentados na seção anterior, nós obtivemos o espectro da linha R(115) 20-1 do  $^{127}\text{I}_2$ , em 570 nm, utilizando um esquema convencional para espectroscopia de saturação (sem modulação em frequência do laser). Esta linha é a de nº 3140 nas Figs. 1.4, 1.5 e 1.6 da seção 1.2. O espectro hiperfino foi calculado considerando as interações de quadrupolo elétrico e dipolo magnético. As constantes de acoplamento correspondentes foram obtidas por um ajuste de mínimos quadrados e o desvio quadrático médio destes ajustes foi de 0.54 MHz. Os valores determinados para as constantes de quadrupolo elétrico e dipolo magnético foram:  $\Delta eQq = 1911.83 \pm 0.92$  MHz e  $\Delta C = 45.13 \pm 0.71$  kHz. Se um laser duplicado em frequência for utilizado, esta linha pode ser uma referência de frequência no visível para a transição ressonante do magnésio no ultravioleta, em 285 nm (1.39). Esta transição é usada em resfriamento a laser deste elemento e é também de interesse em astrofísica e para padrões de frequência atômicos (1.33).

O sistema experimental utilizado por nós para espectroscopia de saturação está ilustrado na Figura 1.11. A parte referente aos lasers é mostrada na Fig. 1.2. Um feixe forte foi modulado por um *chopper* mecânico e um feixe fraco contrapropagante foi detectado por um fotodiodo. Os dois feixes foram focalizados em uma cela de iodo de 20 cm de comprimento. O feixe do laser de corante foi atenuado para 10 mW na saída para evitar alargamento por potência nos espectros. A identificação das linhas do iodo foi descrita na seção 1.2 e o número de onda do vácuo para a transição R(115) 20-1 indicado no atlas da ref. (1.2) é  $17525.6519 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 1.12 mostra registros típicos da linha R(115) 20-1 obtidos com resolução limitada pela largura Doppler e com resolução sub-Doppler. A Figura 1.13 mostra um registro sub-Doppler desta linha, obtido a  $0^\circ\text{C}$ , com sua estrutura hiperfina de 21 componentes. Para rotular as componentes hiperfinas nós usamos a nomenclatura de *Hanes et al.* (1.40)—entre outras possíveis—, como indicado na primeira coluna da Tabela 1.1. Neste caso a componente a é a de maior frequência e as outras são rotuladas em ordem decrescente.

As diferenças de frequência foram determinadas com relação aos picos de transmissão do Fabry-Perot de 75 MHz (Apêndice B), usados como uma referência. A incerteza experimental na determinação da posição dos picos hiperfinos é estimada como menor do que 1 MHz. As medidas foram feitas à temperatura ambiente (pressão do iodo igual a 200 mTorr) e a  $0^\circ\text{C}$  (33 mTorr). Neste caso os espectros apresentam uma pior razão sinal-ruído mas é possível resolver as componentes p e q no segundo grupo de linhas (Fig. 1.13), que estão separadas por aproximadamente 5 MHz e não são resolvidas à temperatura ambiente. Esta diferença na razão sinal-ruído está ilustrada na Figura 1.14.

Os intervalos de frequência observados, obtidos a partir de 30 registros, são listados na Tabela 1.1. Ao nível de precisão de nossas medidas é suficiente considerar as

interações de quadrupolo elétrico e dipolo magnético no Hamiltoniano hiperfino. As diferenças de frequência observadas são usadas para calcular as diferenças entre as constantes de acoplamento correspondentes dos estados eletrônicos X e B ( $\Delta eQq$  e  $\Delta C$ ).

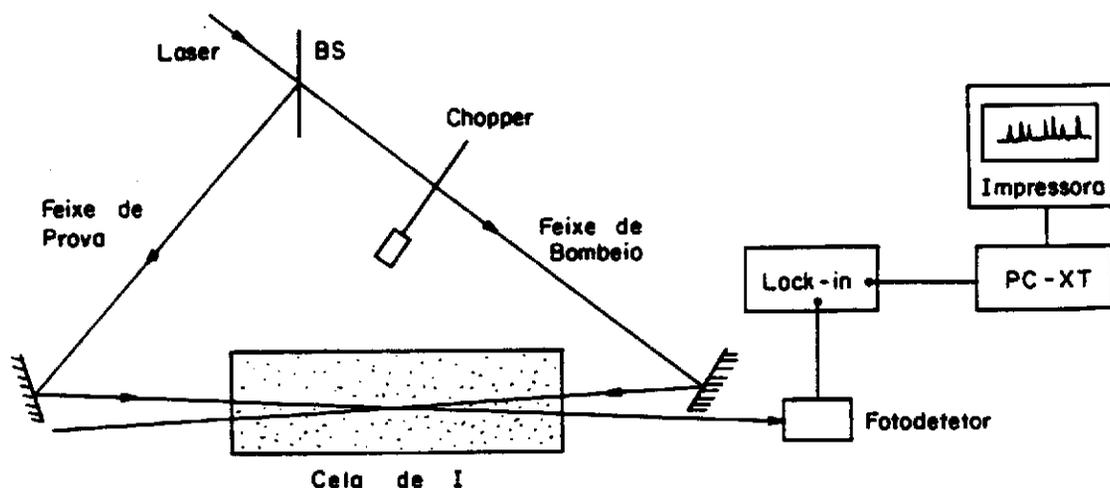


Fig. 1.11 Esquema experimental para espectroscopia de saturação (BS = *beamsplitter*).

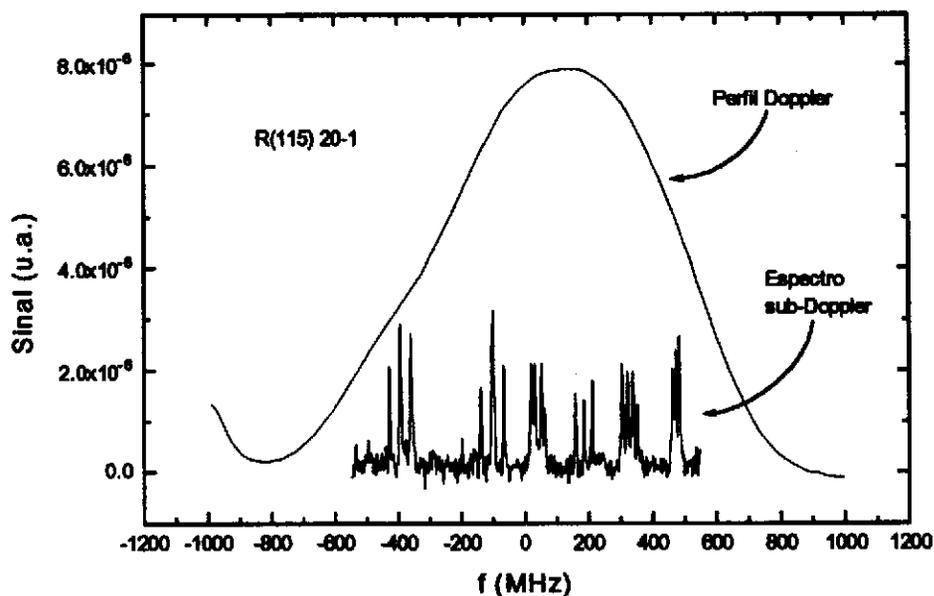


Fig.1.12 Espectros da transição R(115) 20-1 do  $I_2$  com resolução limitada pela largura Doppler e com resolução sub-Doppler, obtido por espectroscopia de saturação.

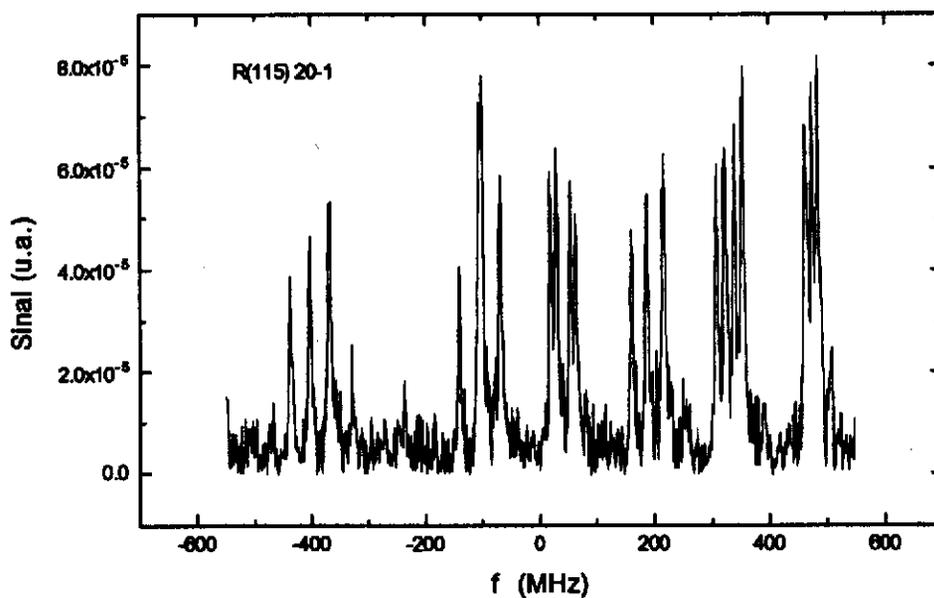


Fig.1.13 Estrutura hiperfina da transição R(115) 20-1 obtida por espectroscopia de saturação, a  $T=0^\circ$  C. Notar a resolução das componentes p e q no centro do segundo grupo de linhas, em  $f \approx -100$  MHz.

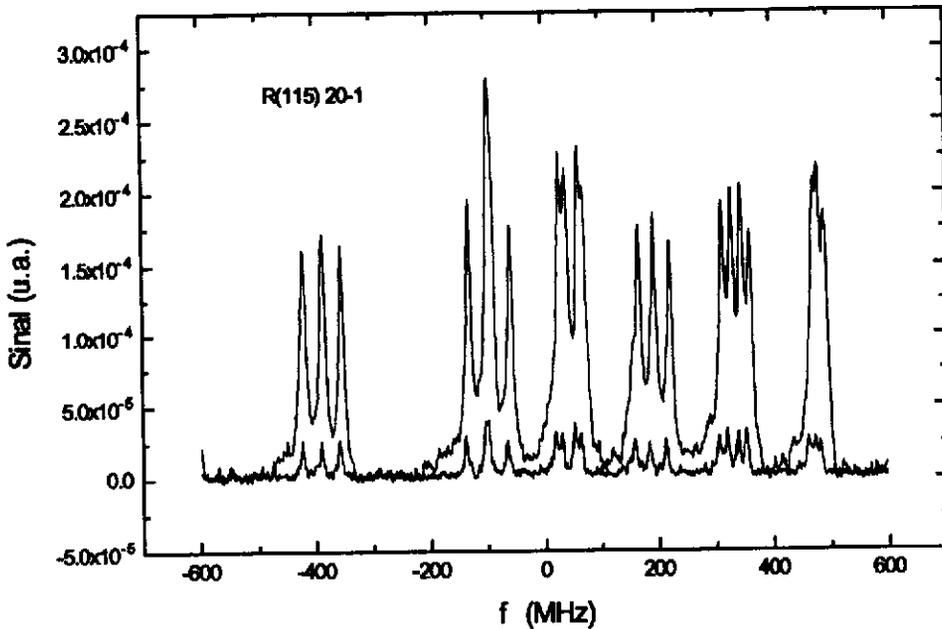


Fig. 1.14 Espectros sub-Doppler obtidos à temperatura ambiente e a  $0^{\circ}$  C, para ilustrar a diferença nas razões sinal-ruído. A unidade no eixo vertical é Volt.

As energias hiperfinas são obtidas diagonalizando a matriz do Hamiltoniano de quadrupolo elétrico na base  $|JIF\rangle$ . O termo de dipolo magnético, diagonal nesta base, é adicionado à matriz antes da diagonalização. O pseudospin  $\epsilon$  é então introduzido. Ele é o valor de  $I$  que dá a maior contribuição ao autoestado (1.20). Como já mencionado, devido às regras de seleção restritivas o espectro hiperfino para uma transição particular reflete o desdobramento hiperfino de cada nível rotovibracional. As diferenças calculadas de frequências entre as componentes hiperfinas, que serão comparadas com os valores experimentais, são obtidas a partir das diferenças entre os desdobramentos calculados para cada nível. Os parâmetros  $\Delta eQq$  ( $=eQq' - eQq''$ ) e  $\Delta C$  ( $=C' - C''$ ) "escalam" o espectro hiperfino para uma transição particular e podem ser determinados a partir das frequências experimentais por um ajuste de mínimos quadrados.

As expressões para os termos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético são dadas no Apêndice C. Nós usamos os elementos de matriz para a interação de quadrupolo elétrico dada na ref.(1.40) e inicialmente reproduzimos os resultados desta referência como um teste para a nossa subrotina computacional (Apêndice C).

Tabela 1.1 Diferenças de frequências observadas e calculadas entre as componentes hiperfinas da linha R(115) 20-1 da transição B←X do  $^{127}\text{I}_2$ .

Componente.	F	$\Delta\nu$ obs (MHz)	$\Delta\nu$ calc 1ª ordem	$\Delta\nu_{\text{obs-calc}}$ 1ª ordem	$\Delta\nu$ calc 2ª ordem	$\Delta\nu_{\text{obs-calc}}$ 2ª ordem
a	J+1	0	0	-	0	-
b	J	-10.4	-10.7	0.3	-10.9	0.5
c	J-1	-19.8	-20.4	0.6	-20.7	0.9
d	J+2	-130.6	-130.3	-0.3	-130.2	-0.4
e	J+1	-145.3	-145.3	0.0	-145.4	0.1
f	J-1	-162.4	-162.1	-0.3	-162.3	-0.1
g	J-2	-177.3	-177.4	0.1	-177.7	0.4
h	J+3	-268.9	-269.5	0.6	-269.3	0.4
i	J	-296.7	-296.8	0.1	-296.9	0.2
j	J-3	-323.2	-323.3	0.1	-323.6	0.4
k	J+3	-419.2	-419.2	0.0	-419.3	0.1
l	J+2	-428.4	-429.0	0.6	-429.3	0.9
m	J-2	-450.4	-451.3	0.9	-451.2	0.8
n	J-3	-461.0	-462.1	1.1	-462.1	1.1
o	J+4	-547.2	-547.7	0.5	-547.7	0.5
p	J-1	-580.6	-580.7	0.1	-580.9	0.3
q	J+1	-585.8	-586.2	0.4	-585.9	0.1
r	J-4	-619.6	-619.6	0.0	-619.6	0.0
s	J+5	-838.0	-837.7	-0.3	-837.8	-0.2
t	J	-870.5	-870.1	-0.4	-870.0	-0.5
u	J-5	-904.0	-902.7	-1.3	-902.4	-1.6
		Precisão < 1 MHz		rms= 0.54 MHz		rms= 0.61 MHz

Para a linha R(115) 20-1 o cálculo foi inicialmente executado em primeira ordem, isto é, com a consideração dos níveis  $J=116$  e  $J^u=115$  apenas. Neste caso teremos uma

matriz  $21 \times 21$ , diagonal em blocos, para cada nível da transição (1.40). Em todos os ajustes nós fixamos os seguintes valores para as constantes de acoplamento do estado X:  $eQq'' = -2500$  MHz e  $C'' = 0$ . As constantes de acoplamento  $eQq'$  e  $C'$  foram então variadas no ajuste de mínimos quadrados. Os parâmetros  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  não são sensíveis à escolha particular de  $eQq''$  e  $C''$  (1.20), (1.40). Os valores obtidos para  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  em primeira ordem foram  $1911.83 \pm 0.92$  MHz e  $45.13 \pm 0.71$  kHz, respectivamente, onde as incertezas assinaladas são desvios padrões (1.41). As frequências calculadas são mostradas na quarta coluna da Tabela 1.1. O desvio padrão não ponderado entre as frequências observadas e calculadas foi calculado como 0.54 MHz. As diferenças  $\Delta v_{\text{obs-calc}}$  (Tabela 1.1) estão dentro da incerteza experimental para todas as componentes, mas são maiores para as componentes n e u. Em todos os resultados da Tabela 1.1 foi atribuído peso 0.5 para as componentes p e q no segundo grupo de linhas porque elas não estão completamente resolvidas. Com efeito nós observamos a resolução destas componentes nos espectros obtidos a  $0^\circ\text{C}$ , mas não nos espectros obtidos à temperatura ambiente. Os parâmetros ajustados contudo não são sensíveis aos pesos dados às componentes. Variação nos pesos causou uma mudança nos parâmetros menor do que suas incertezas. Para todas as outras componentes foi dado peso igual a um.

É interessante comparar nossos parâmetros ajustados com os obtidos por expressões empíricas deduzidas nas refs.(1.22) e (1.24). Nós calculamos os termos vibracionais e rotacionais nestas expressões com as constantes moleculares dadas por Luc (1.42). Nossos parâmetros são menores do que os obtidos a partir das refs.(1.22) e (1.24). Em (1.22) é mencionado que as expressões para  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  ajustam a maior parte dos dados experimentais dentro de 0.6% e 14% respectivamente. A partir destas expressões, obtemos:  $\Delta eQq = 1926.3$  MHz e  $\Delta C = 47.4$  kHz, que diferem, respectivamente, em 14.5 MHz e 2.3 kHz dos nossos resultados. Estes parâmetros ajustam nossas frequências experimentais dentro de 0.8%, para as componentes u e t, de mais baixa frequência, até 6% para as componentes c e b. Usando as expressões de (1.24) para estimar  $eQq'$  nós obtemos:  $\Delta eQq = 1929.3$  MHz e  $\Delta C = 48.6$  kHz, que diferem, respectivamente, por 17.5 MHz e 3.5 kHz dos nossos resultados. Os autores assinalam, contudo, que  $eQq'$  difere da expressão dada por eles se  $v' > 15$ , como no nosso caso. Nosso resultado para  $\Delta eQq$  é próximo ao valor de 1913.02 MHz obtido em (1.26) para a linha R(106) 28-0 que possui valores próximos de J' e v'.

O cálculo em segunda ordem é realizado com a inclusão dos níveis com  $\Delta J = \pm 2$ . Para o nível inferior ( $J'' = 15$ ) foram incluídos níveis com  $J = 113$  e  $J = 117$  e para o nível superior ( $J' = 116$ ) foram incluídos níveis com  $J = 114$  e  $J = 118$ . Isto então leva a uma matriz  $63 \times 63$ , também diagonal em blocos. As diferenças de energia rotacional entre os níveis foi também incluída na matriz antes da diagonalização. Estas energias foram calculadas a partir de constantes moleculares dadas na ref.(1.43). Nós encontramos  $E''(117) - E''(115) = 17.28$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $E''(113) - E''(115) = -16.99$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $E''(118) - E''(116) = 80.41$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $E''(114) - E''(116) = -79.04$   $\text{cm}^{-1}$ . As frequências calculadas obtidas em segunda ordem são mostradas na Tabela 1.1. Uma vez que os desvios quadráticos médios entre frequências calculadas e observadas obtidas em primeira ordem (0.54 MHz) estão dentro da incerteza experimental, nós não deveríamos esperar uma mudança considerável nos parâmetros, ou um melhor ajuste, quando o cálculo é executado em segunda ordem (1.40). Isto é o que realmente acontece e os resultados do cálculo em segunda ordem são mostrados na Tabela

1.1 apenas para efeito de ilustração. Os valores obtidos para  $\Delta eQq$  e  $\Delta C$  em segunda ordem são  $1911.39 \pm 0.92$  MHz e  $44.13 \pm 0.71$  kHz, respectivamente, e concordam com os obtidos em primeira ordem dentro de suas incertezas.

## 1.5 Conclusão

Realizamos experimentos de espectroscopia de alta resolução na molécula de iodo. Esta molécula pode ser utilizada em diversos experimentos de Física Atômica e Molecular como uma referência de comprimento de onda no visível. Nós obtivemos espectros limitados pela largura Doppler em algumas regiões de interesse, em particular fazendo uso da detecção fotoacústica. Para isto construímos uma cela fotoacústica, com um pequeno microfone comercial de eletreto, intracavidade. A detecção fotoacústica mostrou-se totalmente comparável à detecção com fotodetetores, em termos de sensibilidade e razão sinal-ruído. Em caso de necessidade a sensibilidade pode ser aumentada, aquecendo-se a cela com fitas térmicas. A durabilidade das celas fotoacústicas restringiu-se a alguns meses, devido à reação do iodo com materiais que compõem o microfone.

Espectros sub-Doppler de várias transições rotovibracionais do iodo foram obtidos por espectroscopia de saturação, à temperatura ambiente e a  $0^\circ\text{C}$ . Desta forma resolvemos a estrutura hiperfina destas transições, cuja separação entre as componentes é menor do que a largura Doppler, à temperatura ambiente. As componentes hiperfinas apresentam larguras típicas de 10 MHz, devido ao alargamento por pressão.

Obtivemos, em particular, o espectro hiperfino da transição R(115) 20-1 do iodo, em 570 nm, usando um esquema convencional de espectroscopia de saturação. Não foi usada modulação em frequência e as diferenças de frequências entre as componentes hiperfinas foram medidas usando um interferômetro de Fabry-Perot com *free-spectral-range* de 75 MHz, construído por nós.

Vários registros foram obtidos à temperatura ambiente e a  $0^\circ\text{C}$ , quando pudemos resolver as componentes p e q no segundo grupo de linhas, separadas por aproximadamente 5 MHz. A incerteza experimental na determinação da posição das linhas foi menor do que 1 MHz. Nós calculamos o espectro hiperfino considerando interações de quadrupolo elétrico e dipolo magnético. As constantes de acoplamento correspondentes foram determinadas por um ajuste de mínimos quadrados. Nenhuma melhora dos ajustes foi observada quando se considerou a interação de quadrupolo em segunda ordem ( $\Delta J = \pm 2$ ) e, de fato, o cálculo em primeira ordem ajustou os resultados experimentais com um desvio quadrático médio de 0.54 MHz, que está dentro da incerteza experimental. Os parâmetros ajustados obtidos foram  $\Delta eQq = 1911.83 \pm 0.92$  MHz e  $\Delta C = 45.13 \pm 0.71$  kHz.

Esta transição pode servir como uma interessante referência de comprimento de onda para a transição ressonante  $^1S_0 - ^1P_1$  do magnésio, em 285 nm, quando lasers duplicados em frequência são utilizados. A transição ressonante é usada para resfriamento a laser deste átomo que possui particular interesse como padrão de frequência atômico.

## 1.6 Referências

- 1.1 R.S.Mulliken, "Iodine Revisited", *J.Chem.Phys.*, **55**(1) 288-314 (1971)
- 1.2 S.Gerstenkorn e P.Luc, "Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode", Editions du CNRS, Paris 1978 et complément
- 1.3 T.W.Hansch, M.D.Levenson, A.L.Schawlow, "Complete hyperfine structure of a molecular iodine line", *Phys.Rev.Lett.*, **26**(16) 946-949 (1971)
- 1.4 G.R.Hanes, C.E.Dahlstrom, "Iodine hyperfine structure observed in saturated absorption at 633 nm", *Appl.Phys.Lett.*, **14**(11) 362-364 (1969)
- 1.5 J.C.D.Brand, A.R.Hoy, "Multiphoton spectra and states of halogens", *Appl.Spect.Rev.*, **23**(3&4), 285-328 (1987)
- 1.6 M.S.Sorem e A.L.Schawlow, "Saturation spectroscopy in molecular iodine by intermodulated fluorescence", *Opt.Commun.*, **5**(3), 148-151 (1972)
- 1.7 M.Broyer e J.C.Lehmann, "Rotational Landé factors in the  $^3\Pi^+_{0u}$  state of iodine", *Phys.Lett.*, **40A**(1) 43-44 (1972); ver também M.Broyer, J.C.Lehmann, J.Vighe, "g Factors and lifetimes in the B state of molecular iodine", *J.Physique*, **36**, 235-241 (1975)
- 1.8 "The Hanle effect and Level-Crossing Spectroscopy", G.Moruzzi, F.Strumia, Eds., Plenum Press, New York (1991)
- 1.9 M.Broyer, F.W.Dalby, J.Vighe, J.C.Lehmann, "Observation of a new effect on the fluorescence of molecular iodine excited by ionized argon or krypton lasers", *Can.J.Phys.*, **51**, 226-228 (1973)
- 1.10 R.Wallenstein, J.A.Paisner, A.L.Schawlow, "Observation of Zeeman Quantum Beats in molecular iodine", *Phys.Rev.Lett.*, **32** (24), 1333-1336 (1974)
- 1.11 P.F.Williams, D.L.Rousseau, S.H.Dworetzky, "Resonance fluorescence and resonance Raman scattering: lifetimes in molecular iodine", *Phys.Rev.Lett.*, **32**(5), 196-199 (1974)
- 1.12 E.E.Marinero e M.Stuke, "Doppler-free optoacoustic spectroscopy", *Opt.Commun.*, **30**(3) 349-350 (1979)
- 1.13 R.M. Bowman, M. Dantus, A.H.Zewal, "Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: from strongly bound to repulsive surface dynamics", *Chem.Phys.Lett.*, **161**(4&5) 297-302 (1989)
- 1.14 A.Levinger, N.Katzenellenbogen, Yehiam Prior, "High-resolution hyperfine spectroscopy in real space", *Opt.Lett.*, **15**(11), 625-627 (1990)
- 1.15 A.N.Goncharov, S.V.Gateva-Kosteva, M.N.Skvortsov, V.P.Chebotayev, "Direct observation of the anomalous Zeeman effect at the X $\rightarrow$ B transition of molecular iodine by the method of nonlinear laser spectroscopy", *Appl.Phys.B*, **52**, 311-314 (1991)
- 1.16 *Comptes Rendus 17e CGPM*, 45-49 (1983)
- 1.17 BIPM Proc.-Verb, Com.Int.Poids et mesures 51, Recommandation 1, 25 (CI-1983), Documents concerning the New Definition of the Metre, *Metrologia* **19**, 163 (1984)
- 1.18 W.Demtröder, "Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation", Springer-Verlag, Corrected 3<sup>rd</sup> printing(1988)

- 1.19 W.G.Schweitzer,Jr., E.G.Kessler,Jr., R.D.Deslattes, H.P.Layer, J.R.Whetstone, "Description, Performance and Wavelengths of iodine stabilized lasers", *Appl.Opt.* **12**, (12) 2927-2937 (1973)
- 1.20 Ch.J.Bordé, G.camy, B.Decomps, J.P.Descoubes, J.Vigué, "High precision saturation spectroscopy of  $^{127}\text{I}_2$  with argon lasers at 5145 Å and 5017 Å", *J.Physique*, **42**, 1393-1411 (1981)
- 1.21 M.Gläser, D.Kegung, H.J.Foth, "Hyperfine structure and fluorescence analysis of enriched  $^{129}\text{I}_2$  at the 612 nm wavelength of the He-Ne laser", *Opt.Comm.* **38**, (2) 119-123 (1981)
- 1.22 M.Gläser, "Identification of hyperfine structure components of the iodine molecule at 640 nm wavelength", *Opt.Comm.*, **54**(6) 335-342 (1985)
- 1.23 K.Sugiyama, S.Iwasaki, A.Morinaga, "Hyperfine structure of the P(48) line in the 11-3 band of iodine molecules by FM saturation spectroscopy at 612 nm", *Opt.Lett.*, **13**(7) 556-558 (1988)
- 1.24 A.Morinaga, K.Sugiyama, N.Ito, J.Helmcke, "Hyperfine structure of low-lying vibrational levels in the B electronic state of molecular iodine", *J.Opt.Soc.Am.B*, **6**(9) 1656-1659 (1989)
- 1.25 J.M.Chartier, S.Fredin-Picard, L.Robertsson, "Frequency-stabilized 543 nm HeNe laser systmes: a new candidate for the realization of the metre?", *Opt.Comm.*, **74**(1&2) 87-92 (1989)
- 1.26 S.Fredin-Picard, A.Razet, "On the hyperfine structure of  $^{127}\text{I}_2$  at the 543 nm wavelength of the HeNe laser", *Opt.Comm.*, **78**(2) 149-152 (1990)
- 1.27 H.Simonsen e O.Poulsen, "Frequency stabilization of an internal mirror HeNe laser at 543.5 nm to  $\text{I}_2$ -saturated absorptions", *Appl.Phys.B*, **50**, 7-12 (1990)
- 1.28 L.F.Vitushkin, Yu.G.Zakharenko, I.V.Ivanov, G.I.Leibengardt, V.Shur, "Measurement of the wavelength of a highly stable He-Ne/ $\text{I}_2$  laser ( $\lambda = 0.612 \mu\text{m}$ )", *Opt.Spectrosc.(USSR)* **68**(3) 412-413 (1990)
- 1.29 A. Arie e R.L.Byer, "Laser heterodyne spectroscopy of  $^{127}\text{I}_2$  hyperfine structure near 532 nm", *J.Opt.Soc.Am.B*, **10**(11) 1990-1997 (1993)
- 1.30 J.A.Harrison, M.Zahedi, J.W.Nibler, "Use of seeded Nd:YAG lasers for high-resolution spectroscopy", *Opt.Lett.*, **18**, 149-151 (1993)
- 1.31 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, "Espectroscopia fotoacústica do iodo", *Rev. Bras. Fis. Aplic. Instrum.*, **6**(3), 119-129 (1991)
- 1.32 D.Pereira, E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, "Espectrômetro optoacústico sub-Doppler: aplicações à espectroscopia molecular", *Rev. Bras. Fis. Aplic. Instrum.*, **5**(3), 356-368 (1990)
- 1.33 N.Beverini, S.De Pascalis, E.Maccioni, D.Pereira, F.Strumia, G.Vissani, Y.Z.Wang, C.Novero, "Evidence for laser cooling in a magnesium atomic beam", *Opt.Lett.*, **14**(7) 350-352 (1989); N.Beverini, E.Maccioni, D.Pereira, F.Strumia, G.Vissani, Y.Z.Wang, "Wavelength, Isotopic shift, and transition rate of the Mg I resonance line" *Opt Commun.*, **77**(4), 299-302 (1990); A.Amy-Klein, O.Gorceix, S.Le Boiteux, J.R.Rios Leite, M.Ducloy, "Doppler-free spectroscopy of Mg using uv-visible saturated absorption", *Opt.Comm.* **90**, 265-269 (1992)

- 1.34 V.Bagnato, G.Lafyatis, A.Martin, E.Raab, R.Bitars, D.Pritchard, *Phys.Rev.Lett.* 58, 2596 (1987); V.S.Bagnato, L.G.Marcassa, M.Oriá, G.I.Surdutovich, S.C.Zílio, "Spatial distributions of optically trapped cooled neutral atoms", *Laser Physics*, 2 (2) 1992
- 1.35 M.Kroll, "Hyperfine structure in the visible molecular-iodine absorption spectrum", *Phys.Rev.Lett.*, 23(12), 631-633 (1969)
- 1.36 M.Broyer, J.Vigué, J.C.Lehmann, "Effective hyperfine Hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine", *J.Physique*, 39, 591-599 (1978)
- 1.37 J.L.Hall, L.Holberg, T.Baer, H.G.Robinson, "Optical heterodyne saturation spectroscopy", *Appl. Phys.Lett.*, 39(9), 680-682 (1981)
- 1.38 M.D.Levenson, L.Schawlow, "Hyperfine interactions in molecular iodine", *Phys. Rev.A*, 6(1), 10-20 (1972)
- 1.39 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, "Hyperfine structure of the R(115) 20-1 line of  $^{127}\text{I}_2$  at 570 nm", N.Cimento D, em impressão (1994)
- 1.40 G.R.Hanes, J.Lapierre, P.R.Bunker, K.C.Shotton, "Nuclear Hyperfine Structure in the electronic spectrum of  $^{127}\text{I}_2$  by saturated absorption spectroscopy, and comparison with theory", *J.Mol.Spectrosc.*, 39, 506-515 (1971)
- 1.41 Definidos, por exemplo, em "Numerical recipes in C, The Art of Scientific Computing", William H.Press, Brian P.Flannery, Saul A.Teukolsky, William T.Vetterling, Cambridge University Press (1989), seção 14.3
- 1.42 P.Luc, "Molecular constants and Dunham expansion parameters describing the B-X system of the iodine molecule", *J.Mol.Spectrosc.*, 80, 41-55 (1980)
- 1.43 D.H.Rank, B.S.Rao, "Molecular constants of the ground state of  $\text{I}_2$ " *J.Mol.Spectrosc.*, 13, 34 (1964); J.I.Steinfeld, R.N.Zare, L.Jones, M.Lerk, W.Klemperer, "Spectroscopic constants and vibrational assignment for the  $\text{B}^3\Pi^+_{0u}$  state of iodine" *J.Chem.Phys.*, 42, 25-33 (1965)

## Capítulo 2. Espectroscopia optogalvânica de intermodulação e efeito Hanle não-linear no titânio

Neste capítulo discutiremos resultados de espectroscopia sub-Doppler de alta resolução para o titânio, obtidos pela técnica de espectroscopia optogalvânica de intermodulação (a qual chamaremos simplesmente de IMOGS —do inglês "intermodulated optogalvanic spectroscopy") — e efeito Hanle não-linear (que abreviaremos por NLHE — *Nonlinear Hanle effect*). Como o titânio é metálico, a detecção optogalvânica numa lâmpada de catodo ôco é um meio simples e eficiente para um estudo espectroscópico deste elemento. Neste caso utiliza-se o elemento como sendo o material do catodo da lâmpada. Desta forma ele pode ser evaporado na descarga elétrica, por bombardeamento de íons, comportando-se como um gás imerso no gás "de fundo" (*buffer gas*), que em geral é um gás nobre. Seus níveis de energia passam a ter uma taxa de decaimento colisional determinada pela pressão na lâmpada, que é a pressão do gás *buffer*, uma vez que os átomos do elemento que constituem o catodo sofrem essencialmente colisões com este gás. A baixas pressões a taxa de colisão entre átomos do elemento catódico é desprezível. A natureza de descargas usadas para produzir uma população suficiente de átomos metaestáveis do elemento catódico dita uma pressão relativamente alta (2.1). Nestas condições efeitos de *aprisionamento da radiação* (*radiation trapping*) ou *auto-absorção* (2.1) podem se manifestar. Até onde sabemos o titânio não foi ainda estudado por detecção optogalvânica. Em particular dados sobre desvios isotópicos são de interesse para a separação isotópica a laser deste elemento (seção 2.1.2).

Nós realizamos medidas sub-Doppler para uma transição particular deste elemento, em 592.2 nm, por IMOGS e NLHE, e discutimos e comparamos os resultados obtidos por ambas as técnicas.

A IMOGS é simplesmente a técnica sub-Doppler de intermodulação de frequências, introduzida em 1972 por *Sorem e Schawlow* (1.6), combinada com a detecção optogalvânica numa descarga elétrica. Lâmpadas de catodo ôco, além de apresentarem vantagens em relação a outras configurações de descarga elétrica, como a operação a valores maiores de corrente — o que possibilita maior eficiência de *sputtering* — permitem o uso de feixes contrapropagantes que caracterizam várias técnicas de saturação.

Nossos resultados restringem-se a uma transição entre dois estados eletrônicos excitados do titânio, em 592.2 nm ( $8436.630 \text{ cm}^{-1}$   $(3d^24s^2)^3P_0 \rightarrow (3d^24s4p)^3D_1^0$   $25317.842 \text{ cm}^{-1}$ ), escolhida por ser uma transição do tipo  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , sendo por isso mais simples para uma análise dos resultados de efeito Hanle não-linear, que mencionaremos na seção 2.2. Para esta transição determinamos, pela técnica de intermodulação:

- seu número de onda, com uma precisão de  $3 \cdot 10^{-7}$ ;
- os desvios isotópicos dos isótopos pares do titânio, os quais parecem apresentar uma grande contribuição de *desvio específico de massa*;

- o fator de Landé do nível superior ( $g_J$ ), usando uma variação da técnica onde um campo magnético axial foi acrescentado (*Zeeman IMOGS*);

- as larguras homogênea ( $\gamma_H$ ) e inhomogênea (Doppler) da transição.

As medidas de efeito Hanle não-linear nesta transição do titânio também foram feitas com detecção optogalvânica. A análise dos resultados é simplificada ao escolhermos uma transição do tipo  $J''=0 \rightarrow J'=1$  e, além disto, a transição em 592.2 nm possui boa intensidade na região coberta por um laser de corante operando com R6G.

O NLHE é uma mudança no *coeficiente de absorção saturado* de uma amostra na presença de um campo externo (magnético ou elétrico). A variação deste coeficiente em função do campo externo fornece informações sobre a largura homogênea dos *níveis individuais* da transição (e não apenas sobre a largura homogênea da transição). Neste sentido algumas vezes o efeito é citado como uma técnica que permite obter resolução "sub-natural". O efeito Hanle (linear), descoberto por Hanle em 1923 em um experimento com a linha ressonante do mercúrio, é uma mudança do grau de polarização das componentes da fluorescência de uma amostra, na presença de um campo externo, sendo também conhecido por cruzamento de níveis em campo zero ("zero-field level-crossing spectroscopy"). Na versão não-linear do efeito Hanle (luz com alta intensidade) ocorre uma variação do próprio coeficiente de absorção saturado (ou não-linear) com o campo externo devido à presença da emissão estimulada que então passa a ser importante (em inglês "*nonlinear Hanle effect*" é também conhecido como "*stimulated zero-field level crossing*") e à mudança no número de níveis envolvidos.

Através do NLHE determinamos a largura do nível superior da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio e uma comparação dos resultados obtidos por NLHE e IMOGS será apresentada. Veremos que a espectroscopia optogalvânica representa um meio simples e eficiente para estudar elementos não voláteis como o titânio. Alta resolução pode ser obtida mesmo para uma descarga elétrica, combinando-se técnicas sub-Doppler com detecção optogalvânica. Algumas limitações, entretanto, serão discutidas neste e no próximo capítulo.

A seção 2.1 discute os resultados de IMOGS para o titânio. Os detalhes experimentais são apresentados na seção 2.1.1 e as seções 2.1.2 a 2.1.4 analisam os resultados experimentais. A seção 2.2 discute o NLHE. Um tratamento teórico para este efeito é apresentado na seção 2.2.1. A seção 2.2.2 analisa os resultados experimentais do NLHE e os compara com os obtidos por IMOGS.

## 2.1 Espectroscopia optogalvânica de intermodulação

O efeito optogalvânico é uma mudança da condutividade (ou resistividade) de uma descarga elétrica quando se faz incidir radiação ressonante com alguma espécie atômica ou molecular presente nesta descarga. Embora descoberto em 1928 por *Penning* (2.2), sua utilização prática só ocorreu após o advento dos lasers de corante sintonizáveis. Desde então ele vem sendo utilizado como uma técnica de detecção espectroscópica considerada alternativa à detecção da absorção ou fluorescência. As perturbações das características da descarga, induzidas por um laser, são usualmente pequenas, de forma

que o efeito é considerado proporcional ao número de fótons absorvidos, mesmo a altos níveis de saturação (2.3).

A espectroscopia optogalvânica (EOG), juntamente com a espectroscopia fotoacústica (EFA), são referidas muitas vezes como técnicas "não-convencionais", dentro da espectroscopia a laser (2.4). Por "convencionais" entendam-se as técnicas baseadas na detecção de luz transmitida ou espalhada. Nas técnicas não-convencionais processos microscópicos de interação átomo-luz (ou molécula-luz) se manifestam através de mudanças macroscópicas no sistema. Portanto em vez de medir a luz que interage com o sistema, medimos quantidades como corrente, pressão ou temperatura. Uma grande vantagem da EOG é sua simplicidade instrumental.

Várias técnicas sub-Doppler têm sido combinadas com a detecção optogalvânica (2.3). Entre elas podemos citar a espectroscopia de saturação e intermodulação, espectroscopia de dupla ressonância, de dois fótons, de cruzamento de níveis e de intermodulação de polarização. Nesta seção consideraremos a técnica de intermodulação de frequências, demonstrada pela primeira vez em 1972, pela detecção da fluorescência no iodo (1.6). Ela consiste em modular os feixes laser contrapropagantes de bombeamento e prova em frequências diferentes  $f_1$  e  $f_2$ . O sinal detectado contém termos lineares em  $f_1$  e  $f_2$ , com um perfil Doppler, representando a fluorescência induzida pelo laser, e termos quadráticos com frequência de modulação  $f_1 \pm f_2$ . Estes termos representam o efeito de saturação e a detecção síncrona do sinal nas frequências soma ou diferença permite obter espectros com resolução sub-Doppler, livres do pedestal Doppler inerente ao esquema mais usual de espectroscopia de saturação, como o que utilizamos nas medidas de estrutura hiperfina do iodo, no capítulo 1. Desta forma os espectros obtidos pela técnica de intermodulação geralmente apresentam uma melhor resolução do sinal saturado, pois a presença de um pedestal em espectros saturados usualmente reduz a informação sobre o sinal sub-Doppler.

No caso da IMOGS as formas de linha, entretanto, usualmente apresentam um perfil lorentziano homogêneo sobreposto a um pedestal gaussiano largo que depende da largura Doppler. Este pedestal tem origem em *colisões que mudam a velocidade* (*velocity-changing collisions*) e sua forma e "peso" em relação ao sinal homogêneo dependem dos tempos de vida dos níveis envolvidos na transição, assim como a razão de massas entre os pares que colidem (2.1), (2.3). Embora seja um fator limitante da resolução, este pedestal pode ser de interesse no estudo destas colisões. Voltaremos a este assunto na seção 2.1.4.

Em princípio uma descarga elétrica poderia ser considerada como um meio não ideal para espectroscopia de alta resolução por causa das perturbações devidas a colisões de partículas neutras e carregadas e a campos elétricos (2.5). Apesar disto muitos experimentos mostram que é possível obter alta resolução com técnicas sub-Doppler em descargas elétricas (2.3),(2.5).

### 2.1.1 Detalhes experimentais

As medidas na linha  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  do titânio foram obtidas para diversos valores de corrente na lâmpada e potência do laser. Obtivemos espectros com resolução Doppler, que nos permitem estimar a temperatura do gás na descarga, e sub-Doppler, cujos resultados são apresentados nas próximas seções. Utilizamos lâmpadas com catodo ôco de titânio, preenchidas com argônio (*buffer gas*), a pressões em torno de 1 Torr. Estas lâmpadas foram construídas no IPEN, em São Paulo, pelo Prof. Armando Mirage. Os detalhes de sua construção podem ser encontrados na ref.(2.6). Para a construção da lâmpada foi usado um tubo de vidro de 20 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro. Ela possui anodos duplos e o catodo de titânio tem diâmetro interno de 3 mm. O sinal optogalvânico foi detectado por um resistor de *ballast* em série com um capacitor para bloquear corrente contínua, usando-se um *lock-in* e um *chopper* mecânico. As lâmpadas foram operadas com valores de corrente de até 150 mA.

O esquema de detecção para espectroscopia optogalvânica (linear) está ilustrado na Figura 2.1, juntamente com a lâmpada e os lasers utilizados (apêndice B). Espectros da transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  do titânio, com resolução limitada pelo efeito Doppler, são obtidos com esta montagem e a Figura 2.2 apresenta estes espectros obtidos a diversos valores de corrente na lâmpada, mostrando a variação da magnitude do sinal optogalvânico. Os espectros Doppler foram ajustados a três gaussianas, correspondendo aos isótopos 46, 48 e 50. A largura Doppler obtida para o  ${}^{48}\text{Ti}$  (isótopo mais abundante) foi de 1600 MHz (FWHM), que corresponde a uma temperatura cinética de 930 K. Não observamos uma variação sensível desta largura com a mudança de corrente na lâmpada.

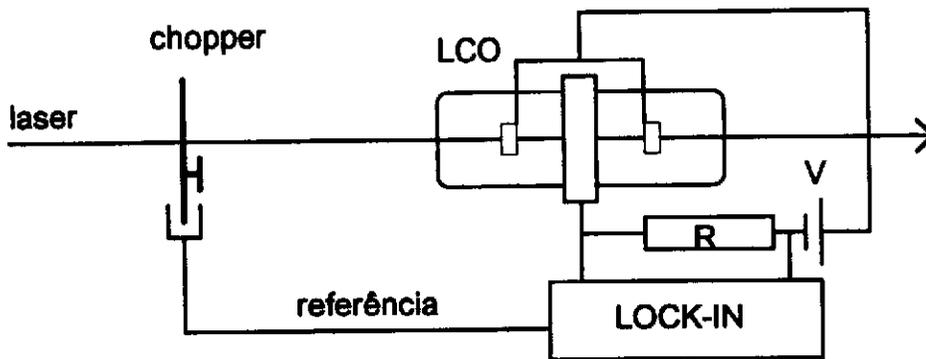


Fig.2.1 Sistema experimental para espectroscopia optogalvânica. Mudanças de impedância na descarga, induzidas pelo laser, são detectadas por um *lock-in* através de mudanças da tensão no resistor R (um capacitor, não indicado, é também usado para "cortar" a componente DC do sinal).

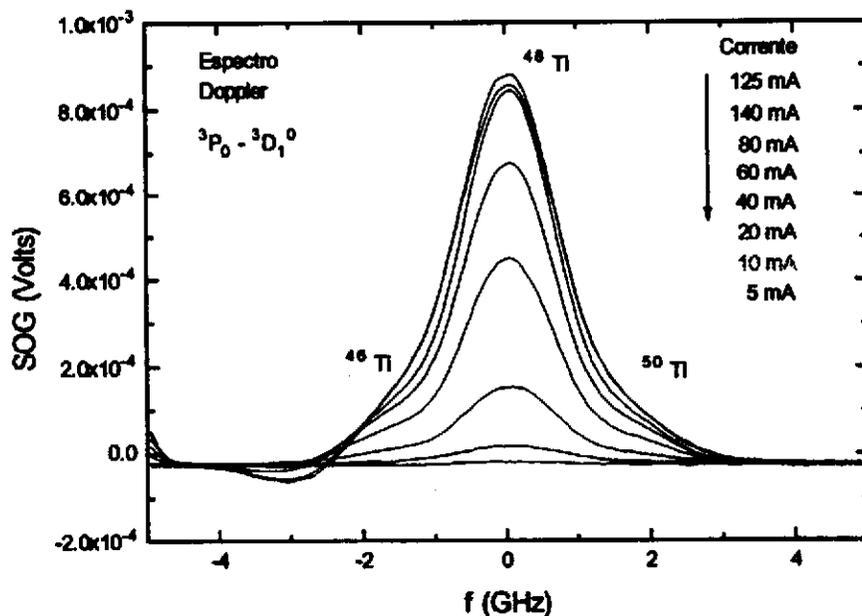


Fig.2.2 Espectros Doppler da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_{1,0}$  do titânio, em 592.2 nm, obtidos com detecção optogalvânica usando a montagem da Fig.2.1. O desvio do perfil de linha da forma gaussiana é devido aos isótopos 46 e 50.

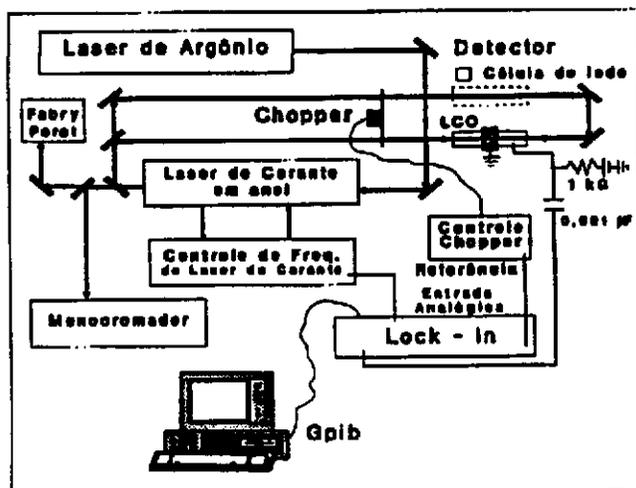


Fig.2.3 Montagem experimental para espectroscopia optogalvânica de intermodulação.

A Figura 2.3 apresenta a montagem experimental para IMOGS, que é portanto análoga à montagem de saturação do Cap.1 (Fig. 1.2). Dois feixes contrapropagantes são modulados por um *chopper* mecânico a frequências  $f_1$  e  $f_2$  e o sinal optogalvânico foi detectado pelo *lock-in* na frequência  $f_1+f_2$ . Os espectros foram gravados simultaneamente com os picos de transmissão do interferômetro de Fabry-Perot com *free-spectral-range* de 75 MHz (apêndice B) e/ou com o espectro Doppler do iodo.

A Figura 2.4 apresenta uma comparação entre os espectros Doppler e sub-Doppler da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio. As escalas verticais não são as mesmas para ambos os espectros, como se pode pensar pela figura. O espectro Doppler é na verdade muito mais intenso do que o espectro intermodulado. Vemos claramente definidos, no espectro sub-Doppler, os picos dos isótopos pares deste elemento. Não foi possível resolver e detectar os picos dos isótopos ímpares, que possuem estrutura hiperfina. Vemos também o pedestal Doppler devido a colisões que mudam a velocidade no espectro intermodulado.

Nas próximas duas seções discutiremos a determinação do número de onda da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio, em relação ao espectro do iodo, os desvios isotópicos e sua estrutura Zeeman. Na seção seguinte discutiremos as formas de linha dos espectros intermodulados e os valores encontrados para as larguras homogêneas.

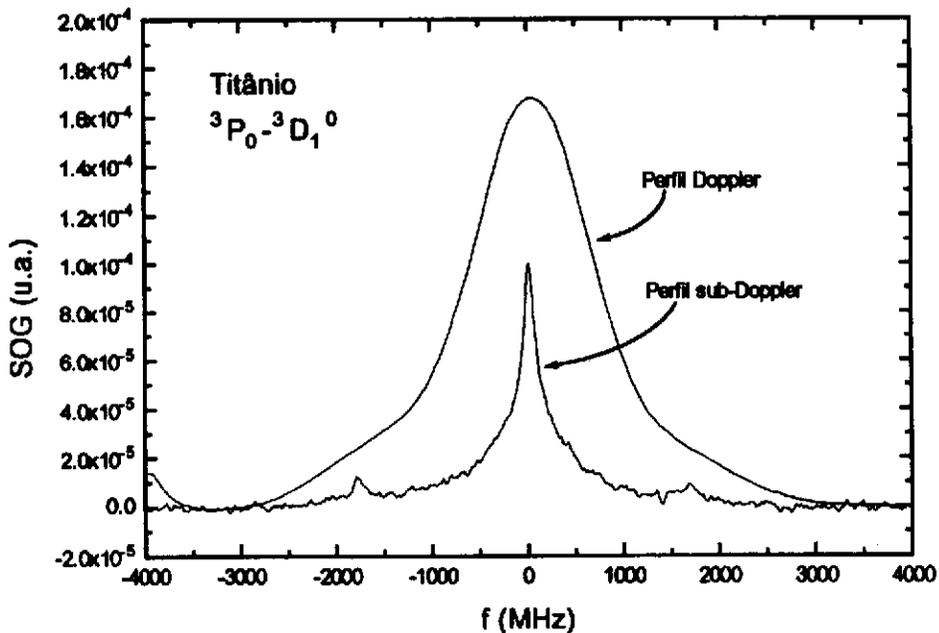


Fig.2.4 Espectro limitado pela largura Doppler e espectro sub-Doppler, obtido por IMOGS, da transição  $^3P_0-^3D_1^0$  do titânio.

## 2.1.2 Desvio isotópico

Pouca informação é atualmente disponível sobre desvios isotópicos (DI) no titânio. Valores obtidos a partir de medidas de raios-x muônicos foram publicados por *Wohlfahrt et al.* (2.7) e, mais recentemente, *Mariyama et al.* (2.8) e *Gianfrani et al.* (2.9) publicaram valores ópticos obtidos respectivamente a partir de um método de fotoionização em dois passos (*two-step photoionization*) e por espectroscopia de excitação de polarização (*polarization excitation spectroscopy*) numa descarga de cátodo ôco. Este elemento é de especial interesse porque seus isótopos são adjacentes ao duplo número mágico do núcleo do  $^{40}\text{Ca}$  e, além disto, a camada neutra do  $^{50}\text{Ti}$  é fechada (2.9). Este isótopo possui ainda baixa seção de choque na região de energia de neutrons rápidos e é proposto como um candidato para materiais estruturais de reatores de fusão (2.8).

Como o nível inferior da transição  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1^0$  do titânio tem a mesma paridade do estado fundamental  $^3\text{F}_2$ , transições de dipolo elétrico do nível  $^3\text{P}_0$  para  $^3\text{F}_2$  são proibidas e portanto o nível  $^3\text{P}_0$  é metaestável. Como uma consequência, os espectros intermodulados apresentam um pedestal Doppler pronunciado, onde situa-se o sinal homogêneo.

O número de onda da transição  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1^0$  foi determinado em relação ao espectro do iodo com uma precisão de  $3 \times 10^{-7}$ , principalmente limitada pelo alargamento Doppler das transições do iodo usadas como referências. Os desvios isotópicos foram medidos para os pares 46-48 e 46-50 com uma precisão de  $1.5 \times 10^{-2}$ , que é determinada pela resolução imposta pelo pedestal Doppler e pela razão sinal-ruído. Os desvios isotópicos encontrados são maiores do que valores determinados para outras transições nas refs. (2.8) e (2.9), incluindo, em particular, uma transição pertencendo à mesma configuração (2.9), onde deveríamos esperar valores similares. Estes desvios podem ser atribuídos possivelmente a uma maior contribuição do desvio de massa específico (*specific mass shift*), mas uma análise teórica, baseada no método de Hartree-Fock, é necessária para confirmar esta hipótese.

As Figuras 2.5 e 2.6 mostram espectros intermodulados da transição  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1^0$  do titânio em 592.2 nm, gravados respectivamente com o espectro do iodo e com os picos do interferômetro de Fabry-Perot de 75 MHz. O número de onda da transição foi medido em relação ao espectro do iodo. As linhas do iodo usadas como referência (Fig.2.5) são tabeladas, no atlas da ref.(1.2), como as linhas P27 (14-4) e R32(14-2) (*blended lines*), e as linhas R103(15-2) e R111 (11-0). Os números de onda correspondentes são  $16881.0867(20) \text{ cm}^{-1}$ ,  $16881.2344(20) \text{ cm}^{-1}$  e  $16881.2717(20) \text{ cm}^{-1}$ . Com relação a estes valores o número de onda encontrado para o  $^{48}\text{Ti}$  foi:

$$^{48}\text{Ti} (^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1^0) = 16881.201 \pm 0.002 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$$

onde o primeiro erro é o erro experimental e o segundo é a incerteza de calibração. Este valor está de acordo como o valor publicado por *Forsberg* (2.10), mas difere do valor obtido da tabela do NBS (2.11).

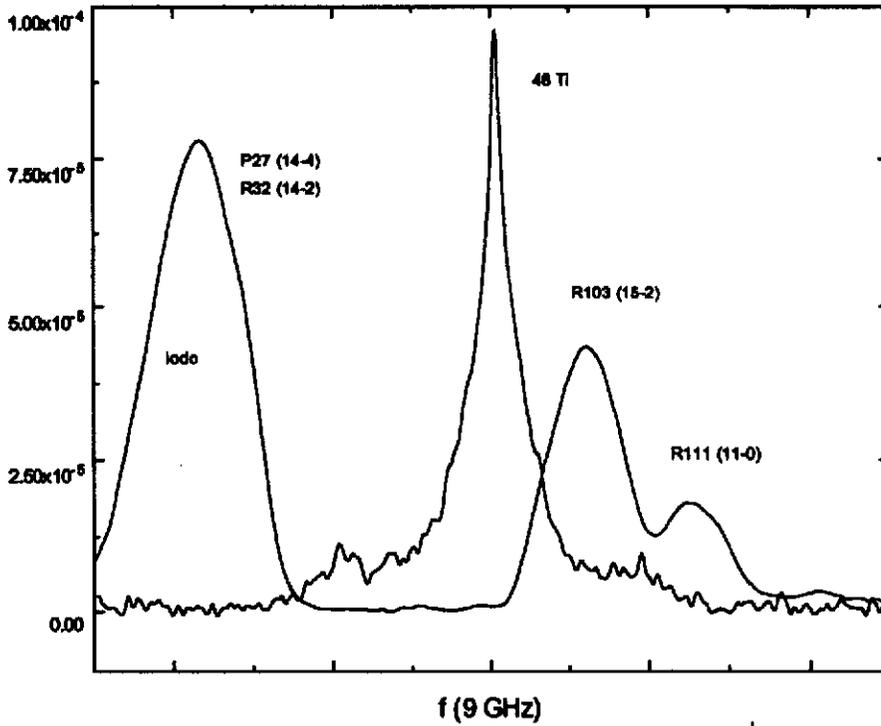


Fig.2.5 Espectro sub-Doppler da transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  do titânio registrado simultaneamente com o espectro Doppler do iodo.

As abundâncias naturais do titânio são 8.0(1) ( ${}^{46}\text{Ti}$ ), 7.3(1) ( ${}^{47}\text{Ti}$ ), 73.8(1) ( ${}^{48}\text{Ti}$ ), 5.5(1) ( ${}^{49}\text{Ti}$ ) e 5.4(1) ( ${}^{50}\text{Ti}$ ) (2.12). Os desvios isotópicos foram medidos em relação aos picos dos três isótopos pares (Fig.2.6). Embora as linhas sejam consideradas simétricas, a presença das componentes hiperfinas não observadas dos isótopos ímpares poderia ocasionar uma certa assimetria e então erros na determinação dos centros das linhas. Uma tentativa de reduzir o desvio padrão, calculando o centro de gravidade, não teve sucesso devido à presença do pedestal Doppler.

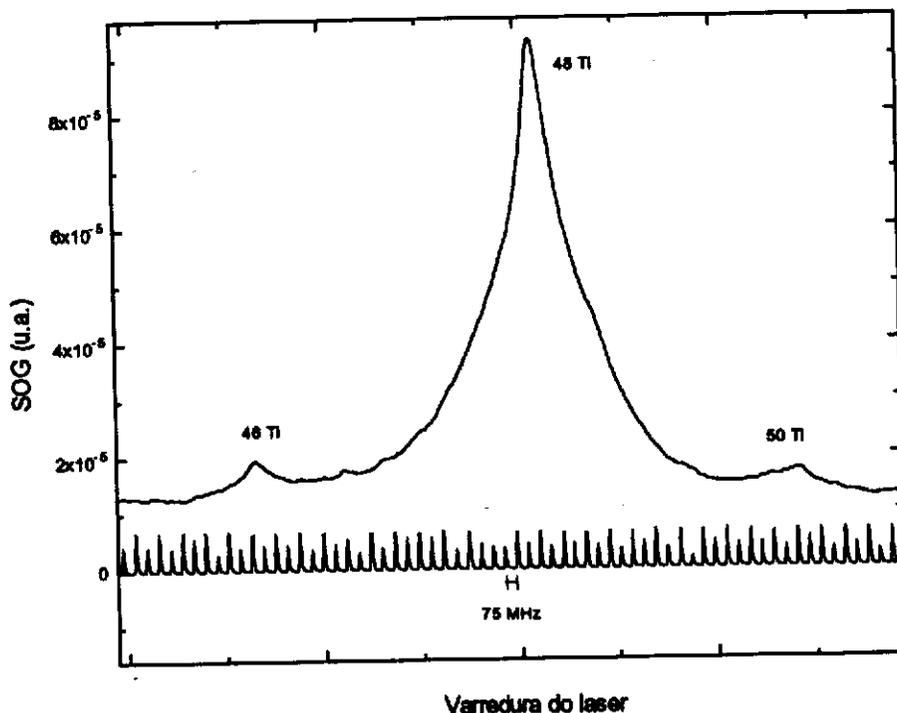


Fig.2.6 Espectro sub-Doppler, obtido por espectroscopia optogalvânica de intermodulação, da linha 592.2 nm do titânio, registrado simultaneamente com os picos de transmissão de um interferômetro de Fabry-Perot com *free-spectral-range* de 75 MHz. Observa-se um largo pedestal Doppler causado por colisões que mudam a velocidade. Os picos correspondentes aos três isótopos pares estão indicados.

Os valores encontrados para os desvios isotópicos estão na Tabela 2.1. O desvio padrão foi obtido de um conjunto de oito medidas. O *desvio de massa normal* (DMN) é facilmente calculado como sendo 250 MHz (46-48) e 480 MHz (46-50). O desvio isotópico menos o desvio de massa normal é chamado *desvio residual*, que é a soma do *desvio de massa específico* (DME) e o *desvio de campo* (DC) (2.13).

**Tabela 2.1**

Valores dos desvios isotópicos para a transição  ${}^3P_0 - {}^3D_1^0$  do Ti I, obtidos por espectroscopia optogalvânica de intermodulação (DI - desvio isotópico, DMN - desvio de massa normal, DR- desvio residual)

Transição	Comp. onda (nm)	Par Isotópico	DI (MHz)	DMN (MHz)	DR (MHz)
$(3d^24s^2)P_0 -$	592.2	46-48	1760(20)	250	1510(20)
$(3d^24s4p)D_1^0$		46-50	3435(25)	480	2955(25)

Os desvios isotópicos são consistentes com um desvio de massa puro, uma vez que o *desvio isotópico relativo* (DIR) (2.13):

$$DIR = \frac{DI^{46-50}}{DI^{46-48}} = \frac{(M_{50} - M_{46})M_{48}}{(M_{48} - M_{46})M_{50}} = 1.9208$$

está de acordo com o valor experimental de  $1.95 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$ . Embora diferenças entre valores calculados e experimentais possam ser indicativas da presença de desvio de campo, na prática este pode não ser um teste sensível porque algumas vezes o desvio de campo pode obedecer a expressão acima (2.13). Contudo um desvio no valor calculado para uma dada linha ou nos valores experimentais do DIR para várias linhas de um elemento indica a presença de DC. A Tabela 2.2 mostra estes valores para algumas transições do titânio. Os valores dados nas refs.(2.8) e (2.9) são os únicos valores publicados de desvios isotópicos ópticos do titânio até onde sabemos. Um maior desvio do valor teórico, e possivelmente um maior DC, é observado para a linha 625.9 nm (Tabela 2.2).

**Tabela 2.2**

Desvios isotópicos relativos (DIR) para algumas transições do Ti I.

Comprimento de onda da transição (nm)	DIR
334.3 Ref.(2.9)	$1.95 \pm 0.02$
501.6 Ref.(2.8)	$2.23 \pm 0.35$
504.1 Ref.(2.8)	$2.37 \pm 0.44$
592.2 Este trabalho	$1.95 \pm 0.04$
625.9 Ref.(2.9)	$2.09 \pm 0.02$

A presença de DC é usualmente desprezível para elementos com  $A < 60$ , mas foi observada em elementos mais leves como o cálcio (2.14) e o oxigênio (2.15). Os desvios apresentados na Tabela 1 são mais de duas vezes maiores que os valores das refs (2.8) e (2.9), que são similares em magnitude. Uma vez que não se espera que o DC seja grande

comparado com os desvios de massa para elementos como o titânio, podemos supor que esta grande diferença seja devida ao DME. Uma das transições medidas na ref.(2.9) pertence à mesma configuração da transição medida por nós, de acordo com as refs.(2.10) e (2.11). Esta última referência dá a configuração como duvidosa, mas a atribuição é confirmada no trabalho mais recente de *Forsberg* (2.10). Espera-se que os desvios de massa específicos sejam mais sensíveis à configuração do que aos termos, embora existam exemplos de uma dependência em J dentro de uma dada configuração para outros elementos ((2.13) e referências incluídas)). Medidas para várias transições de uma dada configuração são necessárias para confirmar esta dependência. Uma estimativa de desvio de massa específico requer o conhecimento de funções de onda e pode ser um problema muito complicado para átomos multieletrônicos (2.14), (2.16). Interação de configuração pode complicar mais ainda a situação e frequentemente o acordo entre desvios de massa específicos observados e calculados não é bom.

A detecção de pares isotópicos para várias transições, com precisão suficiente na determinação dos desvios isotópicos, permite uma análise destes em termos das contribuições de desvios de massa e de campo, através de uma análise baseada no gráfico de King (2.13) (*King plots*). Na ref.(2.9) esta análise é feita para uma transição no ultravioleta e outra no infravermelho, indicando a presença de desvio de campo para o Ti I.

Para realizar uma análise fazendo uso do gráfico de King devemos medir pelo menos três isótopos em duas transições e então plotar os *desvios residuais modificados* uns contra os outros. A inclinação da reta encontrada dá a razão da parte eletrônica dos desvios de campos para as duas transições. O ponto onde a reta intercepta o eixo vertical fornece a diferença entre a parte eletrônica do desvio de massa específico. Podemos plotar os desvios residuais modificados obtidos por nós com aqueles dados na ref.(2.9). Como as incertezas dos valores da ref.(2.8) são maiores, os dados correspondentes não serão usados. Os desvios residuais modificados, tomando o par (46,48) como referência, são mostrados na Tabela 2.3.

Ao nível de precisão de nossas medidas, há uma superposição entre as barras de incerteza dos desvios residuais modificados para a transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  (Tabela 2.3). Portanto os valores determinados a partir dos gráficos de King (inclinação e interseção com o eixo vertical) são imprecisos e não permitem que tiremos conclusões. Fazendo um gráfico dos DRM para a transição em 334.3 nm contra os DRM para a transição em 592.2 nm, obtemos uma reta cuja inclinação é 0.5 que intercepta o eixo vertical em -402 MHz. No mesmo tipo de gráfico, mas para as transições 592.2 nm e 615.9 nm, estes valores são 0.4 e 1297 MHz. Examinando estes valores poderíamos pensar que o DC, para a linha em 592.2 nm, teria a mesma direção dos DC para as linhas 334.3 e 625.9 nm, da ref.(2.9), tornando-se mais pronunciado à medida que o comprimento de onda aumenta. Entretanto as inclinações são afetadas por erros grandes e portanto não podemos concluir sobre a presença de DC. As incertezas em nossas medidas, embora pequenas em termos percentuais, impedem que se consiga separar as contribuições de desvios de massa específicos e desvios de campo, através do gráfico de King.

**Tabela 2.3**

Valores para os desvios residuais modificados (DRM) de algumas transições do Ti I, tomando o par (46, 48) como referência.

Comprimento de onda (nm)		Par Isotópico	DRM (MHz)
334.3	Ref.(2.9)	46-48	408.6(5)
		46-50	423.1(3)
501.6	Ref.(2.8)	46-48	455(60)
		46-50	574(65)
504.1	Ref.(2.8)	46-48	356(70)
		46-50	508(60)
592.2	Este trabalho	46-48	1510(20)
		46-50	1537(13)
625.9	Ref.(2.9)	46-48	548.7(6)
		46-50	618.4(3.5)

Uma outra forma para separar estas contribuições seria usar uma combinação de dados ópticos e de raios-x obtidos de átomos muônicos (2.13). *Wohlfart et al* (2.7) apresentam valores independentes de modelos para o raio médio quadrático da distribuição de carga nuclear,  $\delta\langle r^2 \rangle$ , obtidos medindo as energias de transições de raios-x muônicos. O valor da reta para a qual  $\delta\langle r^2 \rangle = 0$  pode dar uma estimativa do desvio de massa específico da transição óptica (2.13). Mais uma vez este procedimento também não permite a separação das contribuições no nosso caso pois as incertezas na determinação dos desvios deveriam ser ainda menores.

Portanto para se determinarem as contribuições de desvios de massa e de campo deveríamos ser capazes de medir os desvios isotópicos com uma precisão mais alta, talvez uma ou duas ordens de magnitude maior. Uma maneira seria utilizar dois lasers, "travados" nos picos dos isótopos, e medir a separação por técnicas de batimento heteródino. Nossos resultados estimulam o interesse na análise teórica dos desvios isotópicos do titânio assim como numa maior investigação experimental (2.17).

### 2.1.3 Estrutura Zeeman e fator de Landé

Nesta seção consideramos uma variação de técnica de intermodulação, onde um campo magnético é aplicado. Espectroscopia Zeeman pode então ser realizada através de uma técnica sub-Doppler combinada à detecção optogalvânica. A montagem experimental que utilizamos é a mesma da Fig.2.3, com a inclusão de um solenóide construído por nós que produz um campo magnético de até 350 Gauss, para correntes de até 11 Ampéres. A lâmpada foi introduzida no interior deste solenóide e espectros sub-Doppler foram obtidos, para a transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio, em diversos valores de campo magnético. O deslocamento das componentes Zeeman do estado superior  $^3D_1^0$  foi determinado em função do campo e assim determinamos o fator de Landé para este nível. O valor encontrado por nós está de acordo com o valor tabelado (2.11) e possui uma precisão melhor. Este acordo confirma a confiabilidade da calibração do campo magnético, realizada com um gaussímetro (*F.W.Bell, Model 4048*; o campo foi medido na região central do solenóide, onde a lâmpada é colocada, e possui boa homogeneidade).

Observamos que para o valor utilizado de pressão ( $\approx 1$  Torr) o campo magnético não alterava as características de operação da lâmpada. Utilizando porém outras lâmpadas, celadas a pressões maiores ( $\approx 3$  Torr), o campo magnético produzia instabilidades na descarga tornando impossível o registro do sinal optogalvânico. Portanto este tipo de medida, assim como as medidas de efeito Hanle não-linear, não poderia ser realizada em qualquer intervalo de pressão na lâmpada. O valor  $\leq 1$  Torr foi determinado por nós como conveniente para medidas com o campo magnético. Além disto a configuração de anodos duplos também tem um papel importante para esta estabilidade, como observamos experimentalmente por comparação com lâmpadas que possuíam configuração de um único anodo.

A Figura 2.7 apresenta espectros intermodulados obtidos com  $i=100$  mA e  $B=0, 98$  e  $239$  G. Como a polarização do laser é linear (portanto considerada como a superposição de polarizações circulares para a esquerda ( $\sigma^-$ ) e para a direita ( $\sigma^+$ )) somente transições  $\mu=0 \rightarrow m_j'=-1$  e  $\mu=0 \rightarrow m_j'=+1$  são excitadas ( $\mu$  refere-se ao nível inferior). O pico central nos espectros é uma ressonância *crossover* que é típica da técnica de saturação quando duas transições compartilham um nível em comum (1.18). O aumento de intensidade observado para  $B=98$  G, e que também se observa para campos mais baixos, é devido ao efeito Hanle não-linear, que veremos nas próximas seções.

A Figura 2.8 apresenta ainda espectros intermodulados da linha do titânio em  $592.2$  nm obtidos com  $B=0$  G e  $i=100$  mA, e com  $B=222$  e  $236$  G e  $i=130$  mA. A menor intensidade para  $i=130$  mA é uma característica do sinal optogalvânico para esta transição (seção 2.2.3).

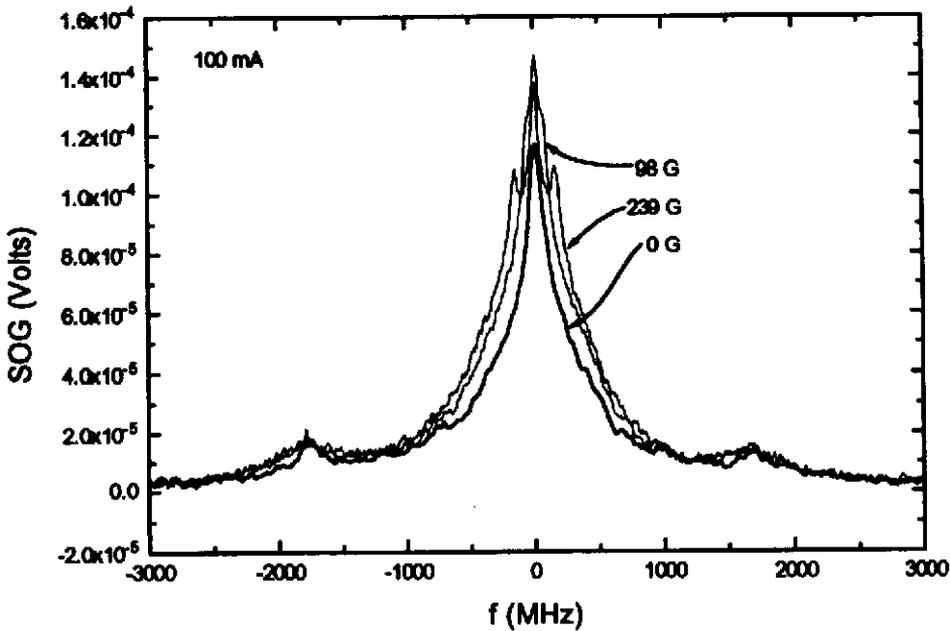


Fig.2.7 Espectros de intermodulação da transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  do titânio, obtidos a 100 mA e em diversos valores de campo magnético.

O aparecimento das ressonâncias na média das frequências das duas transições está ilustrado na Fig.2.9. Consideremos que os átomos possuem duas transições, com frequências de ressonância  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , que compartilham, por exemplo, o nível inferior. Portanto além do sinal homogêneo, que veremos nas frequências  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , quando os feixes interagirem com os átomos com velocidade nula na direção de propagação, devemos ver também um sinal saturado quando os feixes interagirem com os átomos com velocidade  $+\nu$  (e  $-\nu$ ), que sofrem as transições de frequência  $\nu_1$  e  $\nu_2$  (Fig.2.9). Neste caso a frequência  $\nu$  do laser deve satisfazer simultaneamente as duas condições:  $\nu = \nu_1 + k\nu$  e  $\nu = \nu_2 - k\nu$ , o que acontece quando  $\nu = (\nu_1 + \nu_2)/2$ . Quando o nível compartilhado é o superior, o sinal desta ressonância é invertido no espectro (i.e., teremos por exemplo um *dip* em vez de um pico para o sinal *crossover*).

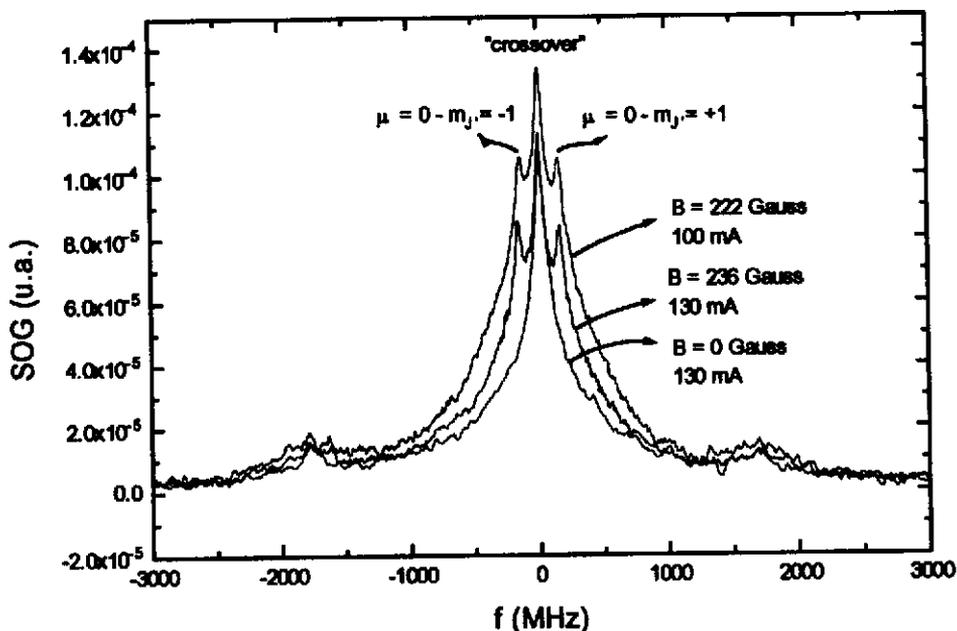


Fig.2.8 Espectros de intermodulação da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio obtidos com os seguintes valores de campo magnético e corrente na lâmpada:  $B = 0$  G e  $i = 130$  mA;  $B = 236$  G e  $i = 130$  mA, e  $B = 222$  G e  $i = 100$  mA.

Em 1982 espectroscopia Zeeman de alta resolução foi aplicada ao cálcio e neônio (2.5), com detecção optogalvânica, e ao hélio, com detecção óptica (2.18). Nós mostramos que pode-se também aplicá-la a um elemento como o titânio que é introduzido na descarga elétrica por *sputtering*. As componentes Zeeman em nossos espectros apresentam uma largura aproximada de 50 MHz.

A Fig.2.10 apresenta espectros intermodulados da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  do titânio, obtidos a diversos valores de campo magnético. Foram feitas varreduras do laser em torno do pico correspondente ao isótopo 48. O gráfico dos deslocamentos Zeeman em função do campo magnético é mostrado na Fig.2.11. A partir dele determinamos o fator de Landé para o nível superior da transição do titânio em 592.2 nm como sendo  $g_J = 0.49 \pm 0.02$ . Este valor concorda com o valor de 0.5 tabelado na ref.(2.11), mas apresenta uma melhor precisão.

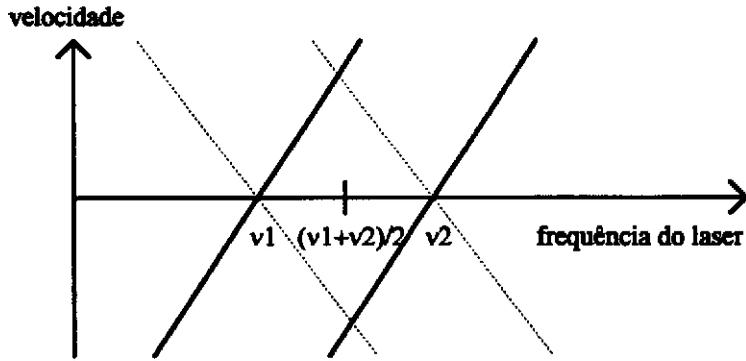


Fig.2.9 Diagrama representando ressonâncias *crossover* em espectros saturados. Linhas cheias e tracejadas referem-se aos feixes contrapropagantes.

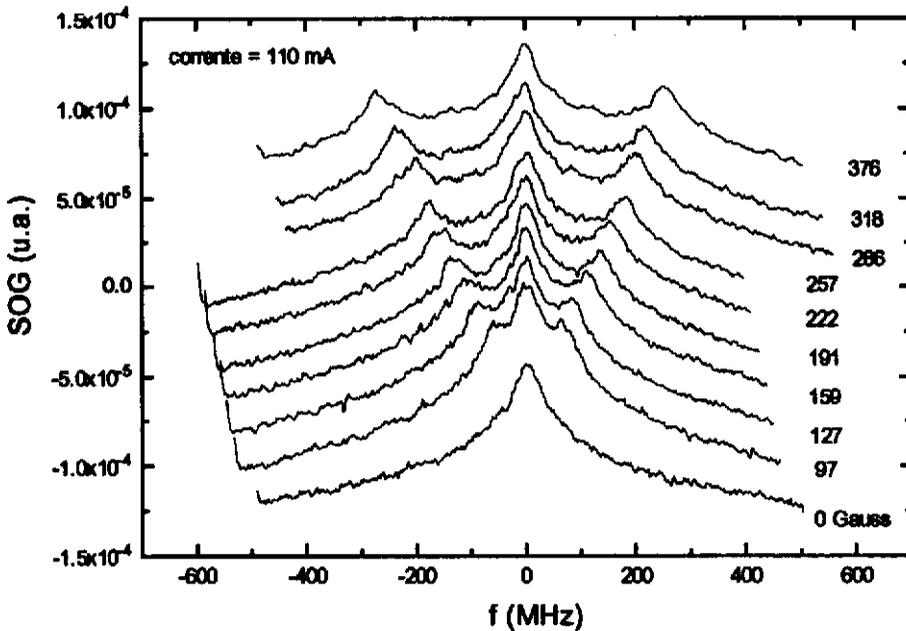


Fig.2.10 Espectros da linha  $^3P_0 \rightarrow ^3D_1^0$  (pico do isótopo 48), obtidos por espectroscopia Zeeman de intermodulação (Zeeman IMOGS), em diversos valores de campo magnético. Os picos laterais correspondem a transições para os subníveis  $m_J = -1$  e  $m_J = +1$  por absorção de luz com polarizações  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$ . O pico central é uma ressonância *crossover* que aparece porque as duas transições compartilham um nível (Fig.2.9).

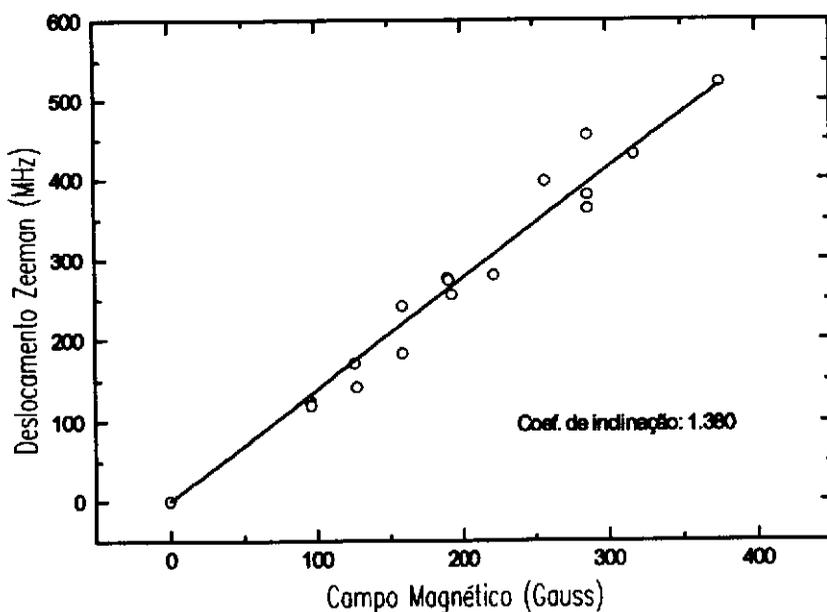


Fig.2.11 Deslocamentos Zeeman em função do campo magnético, determinados pela técnica de espectroscopia optogalvânica Zeeman de intermodulação (Zeeman IMOGS).

Concluindo esta seção podemos citar duas outras aplicações da técnica de Zeeman IMOGS: a possibilidade de medir campos magnéticos baixos em descargas elétricas e a de estudar processos de transferência colisional entre subníveis magnéticos (2.4). Em particular o efeito de colisões que mudam a velocidade pode ser observado na intensidade das ressonâncias *crossover* (2.5). A espectroscopia optogalvânica sub-Doppler pode ser utilizada como uma interessante técnica de diagnóstico para medir campos magnéticos locais, sob condições onde medidas com uma prova não seriam possíveis.

## 2.1.4 Formas de linhas e determinação da largura homogênea

Como vimos, na espectroscopia de intermodulação, dois feixes laser, modulados em diferentes frequências, interagem com átomos com vetores de velocidade opostos. Nesta condição os feixes podem interagir simultaneamente somente com os átomos que têm velocidade nula na direção dos feixes. Monitorando o sinal optogalvânico na soma das frequências de modulação, obtêm-se uma ressonância estreita (sub-Doppler) em torno do centro da linha.

Embora uma das vantagens da técnica de intermodulação seja eliminar o pedestal Doppler que pode aparecer no esquema usual de espectroscopia de saturação, as formas de linhas dos espectros sub-Doppler obtidos por IMOGS caracterizam-se por apresentarem um largo pedestal gaussiano sobre o qual situa-se o sinal homogêneo lorentziano. Este pedestal, que também se relaciona com a largura Doppler da transição, é devido a *colisões que mudam a velocidade (velocity-changing collisions)* com o gás *buffer*, durante o tempo de vida do nível inferior da transição (2.1),(2.3),(2.4). Elas distribuem átomos entre diferentes grupos de velocidades. Assim um sinal saturado pode ser observado mesmo quando o laser está fora de ressonância com um dado grupo, mas ainda dentro do perfil Doppler (2.4). A altura do pedestal em relação ao sinal homogêneo é função dos tempos de vida dos níveis envolvidos na transição, os quais determinam se um átomo, num dado nível, terá ou não "tempo para sofrer colisões". Esta altura é então dependente da pressão ou, ainda, da corrente na descarga. Este pedestal pode ser um fator limitante da resolução para esta técnica sub-Doppler, mas por outro lado pode fornecer informações sobre a natureza das colisões. Uma técnica semelhante à IMOGS, que também pode ser usada com detecção optogalvânica (2.3), e que é livre deste pedestal Doppler é a espectroscopia de intermodulação de polarização (2.19). Esta técnica usa um feixe de bombeamento com polarização circular, que causa uma *orientação* dos átomos. Esta orientação é detectada por um feixe de prova com polarização linear e um polarizador cruzado antes do detector. Qualquer variação da polarização do feixe de prova induzida pelo feixe de bombeamento é detectada. A técnica possibilita, em alguns casos, maior resolução e melhor razão sinal-ruído do que a IMOGS.

Os modelos que descrevem a influência de colisões que mudam a velocidade nas formas de linha dos espectros de absorção saturada usualmente distinguem dois regimes de colisões (2.1). Se  $\langle \Delta v_c \rangle$  é a variação média por colisão da componente de velocidade na direção dos feixes, tem-se:

- Colisões fortes, para as quais  $k \langle \Delta v_c \rangle \geq \Delta v_D$ , ou seja o deslocamento médio de frequência causado por uma colisão é maior ou da mesma ordem da largura Doppler. Neste regime uma só colisão termaliza a distribuição de velocidades dos átomos, ou seja, tende a reproduzir uma distribuição gaussiana (2.1),(2.3);

- Colisões fracas, para as quais  $k \langle \Delta v_c \rangle < \Delta v_D$ . Neste caso o sinal é devido a efeitos de múltiplas colisões. Colisões fracas ocorrem normalmente quando há uma grande razão de massas entre os átomos que colidem, como por exemplo, no caso do Urânio e Hélio (2.1),(2.3).

## 2. IMOGS e NLHE no titânio

Espectros sub-Doppler para o urânio, obtidos por IMOGS em lâmpadas de cátodo ôco preenchidas com argônio e neônio, assim como uma análise das formas de linhas obtidas, supondo um regime de colisões fortes, podem ser encontrados nas refs.(2.1), (2.20) e (2.21) e no Apêndice E.

Os espectros intermodulados para a transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  do titânio, obtidos em diversos valores de corrente da lâmpada e potência dos lasers, foram ajustados a expressões teóricas que descrevem a forma de linha dos espectros saturados, sob influência de colisões que mudam a velocidade (Apêndice D). No caso onde predominam colisões fortes o perfil de linha corresponde a uma lorentziana sobreposta a um pedestal gaussiano e, no caso de colisões fracas, o perfil de linha corresponde a uma exponencial sobreposta a um pedestal gaussiano (Apêndice D).

Os espectros foram melhor ajustados à expressão obtida considerando-se o caso onde predominam colisões fortes (2.1):

$$S(\Delta\nu) = \frac{\sigma_0 \gamma_0 d}{2\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} \left\{ \frac{(\gamma'_0/2)^2}{(\gamma'_0/2)^2 + \Delta\nu^2} + C' \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2] \right\} \times \frac{N \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]}{1 + D' + C' \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]} \quad (2.1)$$

onde  $\sigma_0$  é a seção de choque de absorção ressonante,  $\gamma_0$  é a largura homogênea da transição,  $\Delta\nu_D$  é a largura Doppler,  $C'$  é um parâmetro que especifica a contribuição relativa do termo gaussiano em relação ao sinal homogêneo e  $D'$  dá a dependência não-linear da forma de linha com a intensidade do bombeamento e colisões (Apêndice D e ref.(2.1));  $N$  é a densidade atômica total.

A Figuras 2.12 e 2.13 mostram espectros sub-Doppler intermodulados e as curvas correspondentes aos ajustes da eq.(2.1) às curvas experimentais. Em todos os ajustes de (2.1) às curvas experimentais fixamos  $\Delta\nu_D = 960$  MHz (que corresponde a FWHM=1600 MHz), obtido das curvas da Figura 2.2 Além disto consideramos o caso de bombeamento forte e portanto fixamos  $D'=0$  (Apêndice D). Os parâmetros ajustados foram  $\gamma_0$  e  $C'$ . Os outros parâmetros em (2.1) entram como um fator único de amplitude.

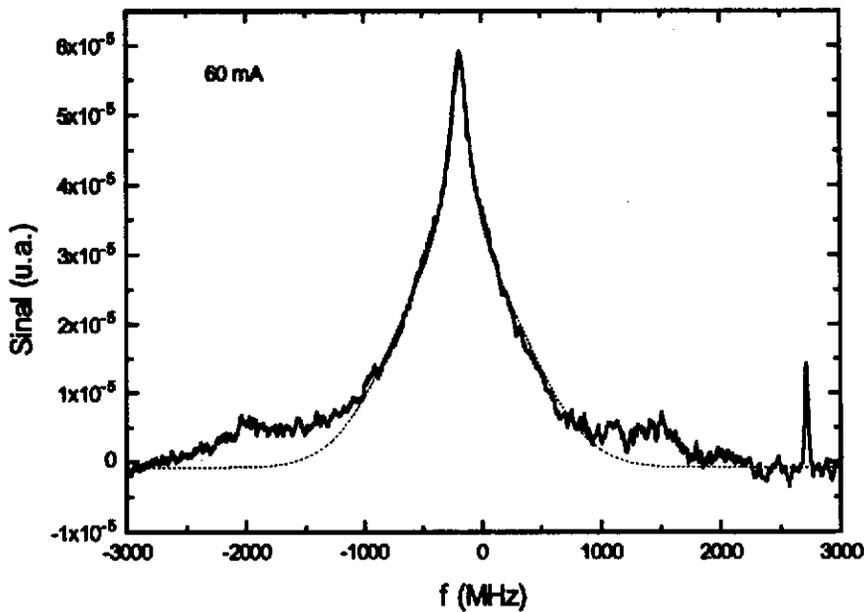


Fig.2.12 Espectro sub-Doppler intermodulado da transição  ${}^3P_0$ - ${}^3D_1^0$  do titânio, obtido com corrente na lâmpada igual a 60 mA. A curva tracejada é o ajuste da eq.(2.1) à curva experimental. Os picos correspondentes aos isótopos não foram incluídos no ajuste.

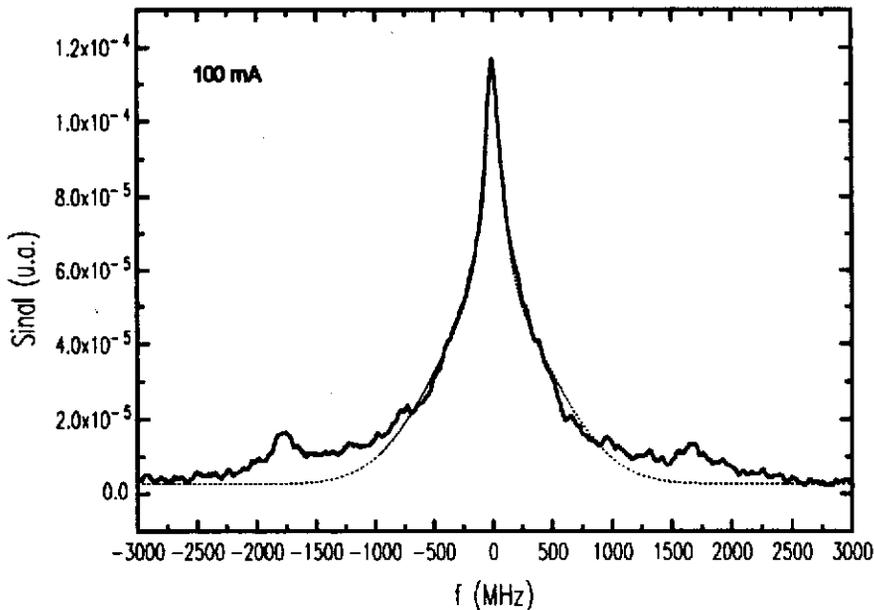


Fig.2.13 Igual à figura anterior, mas com corrente igual a 100 mA. Os picos correspondentes aos isótopos não foram incluídos no ajuste.

Os valores da largura homogênea, obtidos dos ajustes para diferentes potências do laser, variam de 160 a 250 MHz, devido ao alargamento por potência. O valor obtido para esta largura, a partir dos vários registros, e extrapolado para potência nula, foi  $\gamma_0'$  (FWHM)=  $140 \pm 20$  MHz.

A Figura 2.14 mostra espectros sub-Doppler, obtidos a diversos valores de corrente na lâmpada, onde observa-se uma variação da amplitude do pedestal Doppler em relação ao sinal homogêneo. A redução do pedestal com o aumento da corrente é interpretada como um efeito de redução do tempo de vida do nível inferior metaestável e a consequente redução do número de colisões que mudam a velocidade que podem ocorrer durante este tempo (2.4). A variação do parâmetro  $C'$ , na eq.(2.1), com a corrente é ilustrado na Figura 2.15 Esta variação demonstra o papel da desexcitação do nível inferior metaestável por colisões com elétrons (2.22).

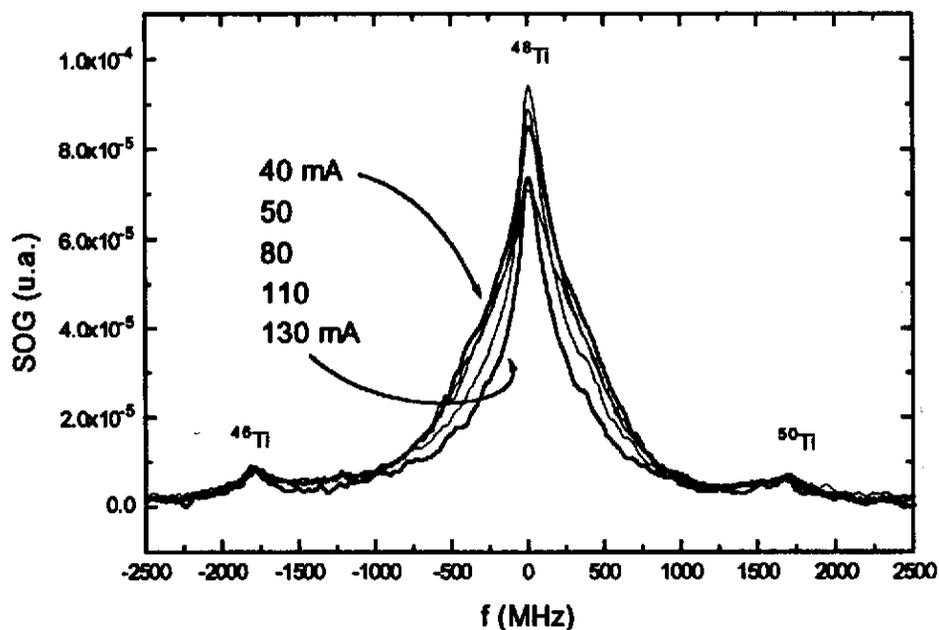


Fig.2.14 Variação do pedestal Doppler, nos espectros intermodulados, com a corrente na lâmpada. A diminuição do parâmetro  $C'$  com a corrente deve-se a uma diminuição do tempo de vida do nível inferior metaestável por colisões com elétrons.

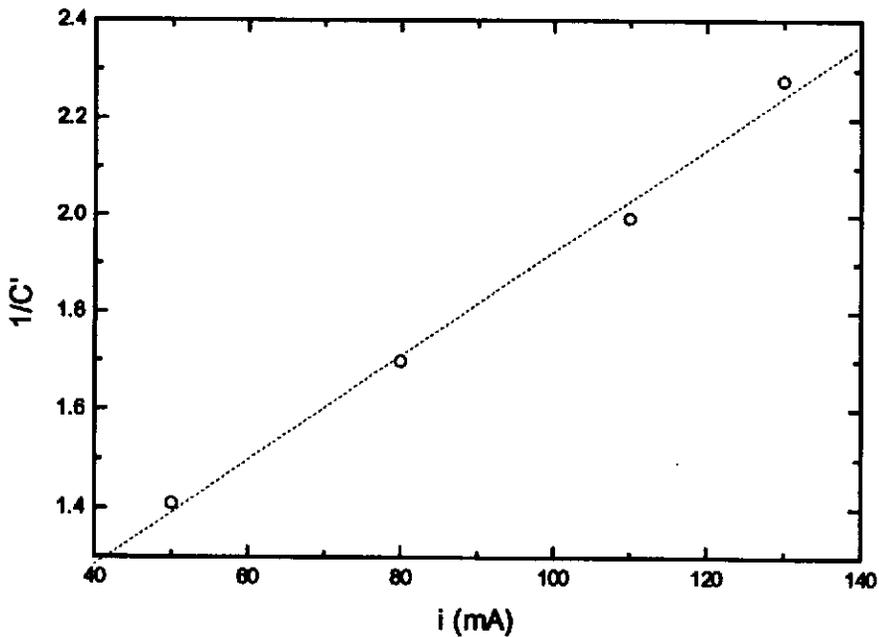


Fig.2.15 Variação do parâmetro  $C'$ , da eq.(2.1), com a corrente da lâmpada, para os espectros da Fig.2.14.

Espectros sub-Doppler foram também obtidos com outra configuração de espectroscopia de saturação, descrita na seção 1.3. Um feixe forte de bombeamento incide na lâmpada, sem modulação, e um feixe de prova fraco é enviado contrapropagante, modulado por um *chopper*. O sinal optogalvânico é então detectado por um *lock-in* na frequência de modulação deste feixe de prova. Deveremos portanto ver o perfil Doppler da linha, com um *dip* na frequência central, devido à saturação causada pelo feixe forte. Neste caso ambos os feixes interagem simultaneamente com os átomos com velocidade nula na direção de propagação, e a absorção do feixe fraco é reduzida.

A Figura 2.16 mostra alguns destes espectros, obtidos a diferentes valores de corrente na lâmpada (80 mA e 35 mA) e potência do laser. Podemos observar claramente os *dips* correspondentes aos isótopos 46 e 50, no espectro obtido a 80 mA. Como mencionado na seção 1.3, a largura do *dip* observado nesta configuração experimental é a largura homogênea da transição e sua profundidade depende da intensidade do feixe forte ou, mais precisamente, do *parâmetro de saturação*.

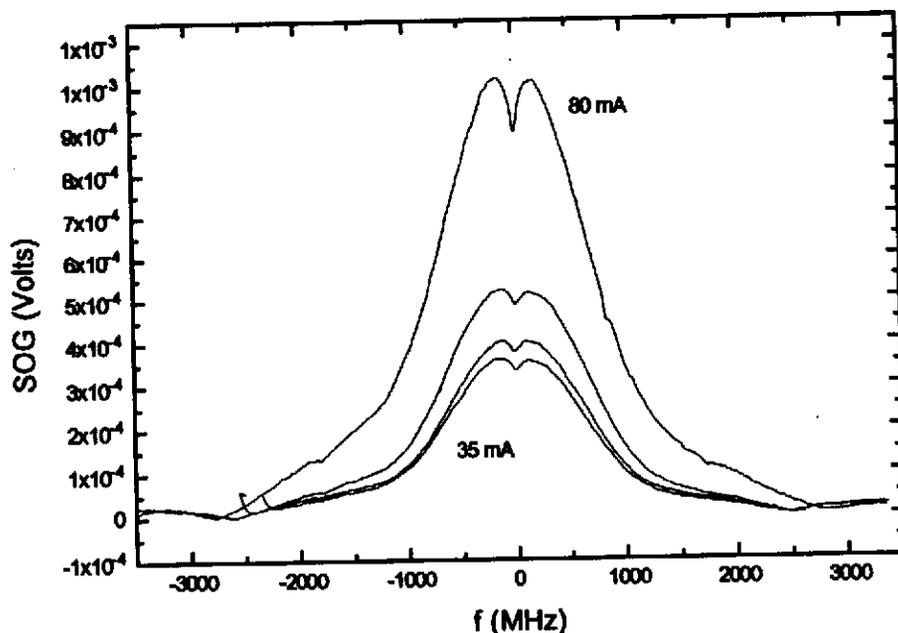


Fig.2.16 Espectros sub-Doppler da transição  ${}^3P_0-{}^3D_0^1$  do titânio. O registro superior foi obtido com  $i=80$  mA e os três registros inferiores correspondem a diferentes potências do laser e  $i=35$  mA.

A Figura 2.17 mostra a derivada de um espectro da Figura 2.16, obtida no computador. Medindo a largura dos *dips*, nos espectros das Figs.2.16 e 2.17, obtivemos  $\gamma = 170 \pm 10$  MHz (FWHM), incluindo a contribuição do alargamento por potência. Comparando os valores de potência do laser usados nestas medidas com os usados nas medidas de intermodulação, e extrapolando o valor encontrado de  $\gamma$  para potência nula, obtemos  $120 \pm 10$  MHz (FWHM) como uma estimativa da largura homogênea sem a contribuição do alargamento por potência. Este valor está de acordo com os valores encontrados por intermodulação. Um espectro em derivada, obtido diretamente com modulação em frequência do laser, é apresentado na Figura 2.18. Neste caso modulamos a frequência da cavidade de referência (Apêndice A), na qual o laser é estabilizado. Utilizamos taxas de modulação de até 400 Hz uma vez que, com este procedimento, o laser não acompanhava taxas de modulação mais altas. Os valores obtidos para as larguras homogênea e inhomogênea, a partir destes espectros, concordam com os da Fig.(2.17), como deveríamos esperar.

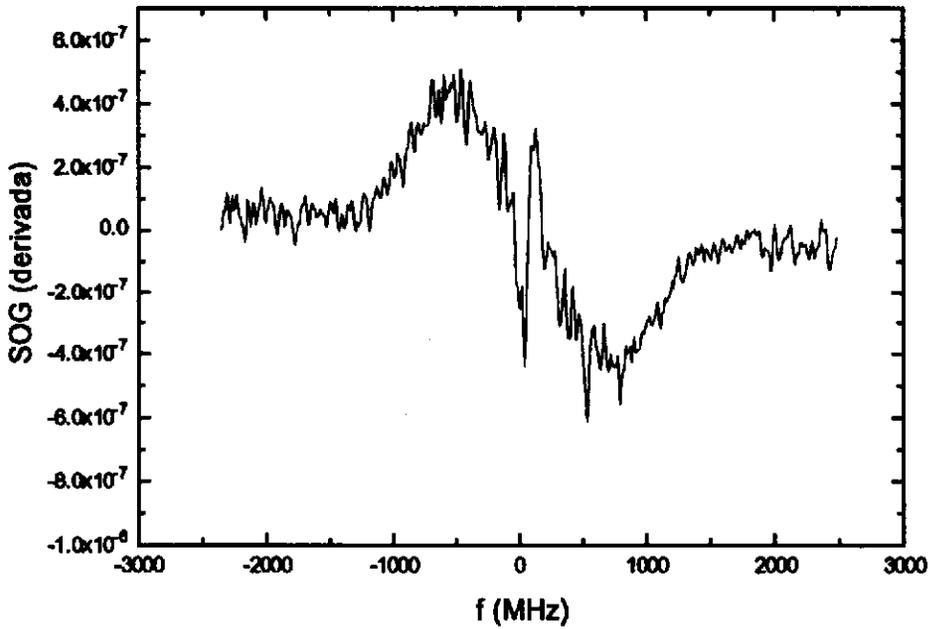


Fig.2.17 Derivada computacional de um dos registros da Fig.2.16.

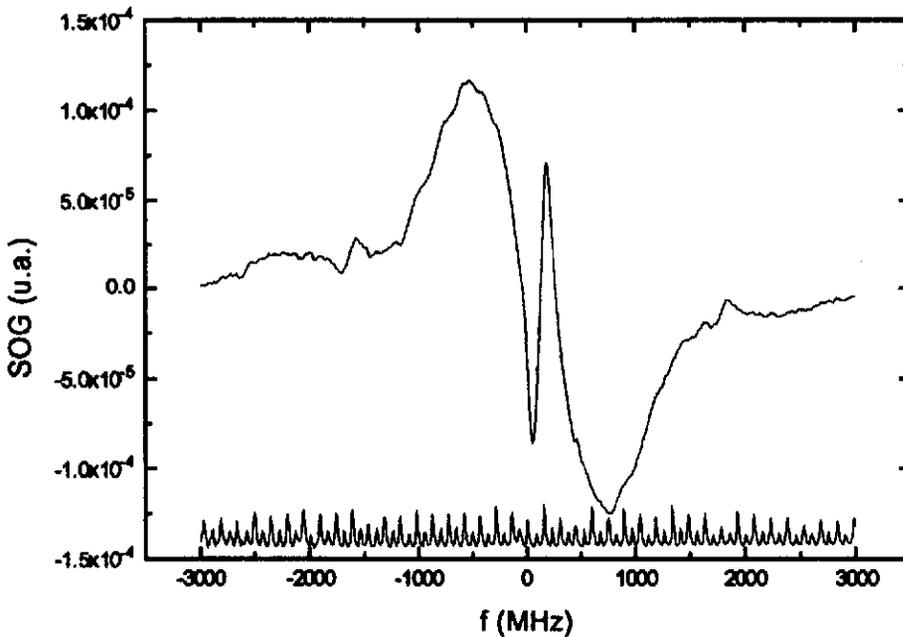


Fig.2.18 Espectro sub-Doppler obtido em derivada com a mesma configuração da Fig.2.16, mas com modulação em frequência do laser, como descrito no texto. Observam-se também os picos correspondentes aos isótopos menos abundantes 46 e 50. O registro inferior mostra os picos do interferômetro de Fabry-Perot de 75 MHz.

A Figura 2.19 mostra que podemos realizar espectroscopia Zeeman intermodulada, com modulação em frequência do laser, numa lâmpada de cátodo ôco e com detecção optogalvânica. Nesta figura vemos claramente os picos correspondentes às transições para os subníveis superiores  $m_J=+1$  e  $m_J=-1$ , além do pico da ressonância *crossover* (ver figs. 2.7, 2.8 e 2.10). A detecção de derivadas de ressonâncias atômicas ou moleculares estreitas é aplicada em vários esquemas de estabilização de lasers, sendo, em particular, bastante empregada na estabilização de lasers de  $\text{CO}_2$  (2.3).

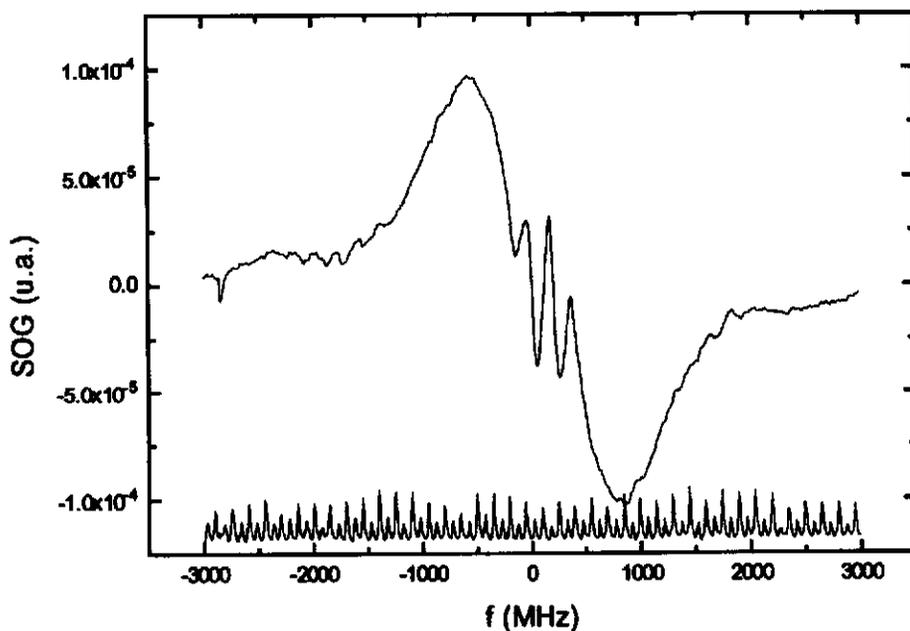


Fig.2.19 Espectro sub-Doppler  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio obtido como na Figura 2.18, mas com aplicação de um campo magnético longitudinal de 286 Gauss. Observam-se três picos centrais (em derivada) correspondentes aos da Figura 2.10 (destes, o central é a ressonância *crossover*).

## 2.2 Efeito Hanle não-linear

O efeito Hanle não-linear, também conhecido por "cruzamento estimulado de níveis em campos nulos" (*stimulated zero-field level-crossing*), é uma mudança do coeficiente de absorção saturado de uma amostra quando se aplica um campo externo (magnético ou elétrico).

O efeito Hanle (linear), observado pela primeira vez por Hanle em 1923 em um experimento com a transição ressonante do mercúrio, em 253.7 nm, é uma mudança no grau de polarização da fluorescência ressonante de uma amostra quando se aplica um campo externo. Ele teve um papel importante no desenvolvimento da física quântica na época, especialmente por esclarecer o conceito de superposição coerente de estados (1.8), e durante muito tempo foi empregado como uma técnica de espectroscopia sub-Doppler, mesmo antes do advento dos lasers.

O efeito Hanle encontra várias aplicações, particularmente em Física Atômica e Molecular. Entre as mais gerais podemos destacar aquelas em espectroscopia (determinação de constantes atômicas e moleculares, maior resolução, etc), no estudo de colisões, em óptica não-linear e óptica quântica (*squeezing*), em física de estado sólido, magnetometria e física solar (1.8) (2.23). Talvez sua mais difundida aplicação, principalmente antes do laser, tenha sido a determinação de tempos de vida de estados atômicos e moleculares.

Na versão não-linear do efeito Hanle a emissão estimulada, ou a saturação, passa a ter um papel importante na absorção global da amostra, quando se muda o número de níveis envolvidos ao se aplicar um campo externo (consideraremos daqui por diante o caso de campo magnético). O efeito caracteriza-se por um aumento de absorção, ao contrário da maioria das técnicas de saturação a laser. Entre suas aplicações, destacamos a determinação de tempos de vida e aplicações em física de lasers.

Entre nossos interesses no NLHE está sua aplicação como uma técnica de espectroscopia sub-Doppler com a qual podemos obter a largura individual dos níveis, e não apenas a largura homogênea das transições.

### 2.2.1 Tratamento teórico: matriz densidade para transição $J''=0 \rightarrow J'=1$

Nesta seção consideraremos o tratamento teórico do efeito Hanle não-linear através do formalismo de matriz (ou operador) densidade. O uso deste formalismo é particularmente conveniente quando se deseja descrever uma mistura estatística de estados (2.24). No caso do efeito Hanle, onde a superposição coerente de estados é a base para sua observação, podemos usar este tratamento para calcular as formas das curvas experimentais, isto é, a variação com o campo externo aplicado (magnético ou elétrico) da grandeza espectroscópica observada numa configuração experimental particular

(intensidade de fluorescência, absorção, sinal optogalvânico, sinal fotoacústico, etc). O método consiste em resolver a equação de Liouville para o sistema de níveis em questão com a inclusão dos diversos Hamiltonianos relevantes. Ele apresenta a desvantagem de poder ser aplicado, na prática, apenas para transições com baixos valores de  $J$ , uma vez que a complexidade do cálculo cresce rapidamente com o número de subníveis envolvidos. Para baixos valores de potência do laser uma solução por teoria de perturbação é possível para valores arbitrários de  $J$  (2.25). No entanto, se o interesse na observação do efeito Hanle não-linear está apenas no aumento do coeficiente de absorção, ou de ganho, com o campo externo, como muitas vezes acontece para transições laser, podemos usar equações de taxa para prever este aumento, sem nos preocuparmos em obter a forma das curvas. O cálculo do aumento através de equações de taxa pode ser feito sem dificuldades para transições com quaisquer valores de número quântico  $J$ , como descrito nas refs. (2.26) e (1.8).

Nas próximas duas seções apresentamos o tratamento de matriz densidade para o caso de uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ . Este é o caso de análise mais simples onde se observa efeito Hanle não-linear e frequentemente é usado como exemplo no tratamento de outros efeitos como, por exemplo, a rotação de Faraday não-linear (2.27), (2.28), experimentos de *forward-scattering* (2.29), etc. O caso de uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  contém todos os aspectos físicos importantes no problema e, portanto, não representa nenhuma perda de generalidade. Considerando o caso de polarização linear do laser e campo magnético longitudinal, teremos apenas três subníveis envolvidos como está ilustrado na figura 2.20. O subnível superior  $m=0$  não participa do processo e será desprezado (1.8). Teremos então um sistema de níveis tipo-V e as matrizes na equação de Liouville serão todas  $3 \times 3$ . O número de equações algébricas simultâneas que será resolvido é portanto igual a nove.

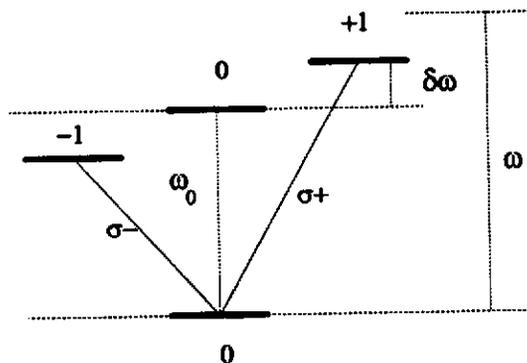


Fig.2.20 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  na presença de um campo magnético longitudinal e luz com polarização linear propagando-se ao longo do campo ( $\omega_0$  é a frequência de ressonância, na ausência do campo;  $\omega$  é a frequência do laser;  $\delta\omega$  é a frequência de Larmour).

As soluções obtidas são analíticas e não perturbativas para o efeito Hanle não-linear em uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , nos casos de alargamento de linha homogêneo e

inomogêneo. Os resultados da seção 2.2.1.1 são para um sistema de três níveis "fechado" onde o nível inferior pode ser considerado o fundamental. Os átomos sofrem transições deste nível para os subníveis superiores  $| -1 \rangle$  e  $| +1 \rangle$ , através de absorção de luz com polarização  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$ , respectivamente, e sofrem decaimento radiativo para o nível inferior novamente. O número total de átomos mantém-se constante. Os resultados considerados na seção 2.2.1.1. podem ser encontrados na ref.(1.8) e os apresentamos aqui para uma discussão dos aspectos principais das formas de curvas obtidas no efeito Hanle não-linear. Na seção 2.2.1.2 incluímos neste formalismo taxas de excitação colisional (pela descarga) para os três níveis e a possibilidade de que eles decaiam para outros níveis, de forma radiativa ou colisional. O nível  $J=0$  é agora um nível excitado e não mais o fundamental. O sistema passa então a ser "aberto". Os cálculos da seção 2.2.1.2 foram feitos usando-se o programa *Mathematica* (2.30). No final desta seção resumimos o tratamento por equações de taxa para prever o aumento R no efeito Hanle não-linear — ou seja, a razão entre os coeficientes de absorção para  $B=0$  e  $B$  suficientemente alto — de transições com qualquer valor de  $J$ . Este tratamento pode ser encontrado nas refs.(1.8) e (2.26).

### 2.2.1.1 Sistema fechado — transições com alargamento homogêneo e inomogêneo

Consideraremos primeiro o caso de uma transição  $J=0 \rightarrow J=1$  com alargamento homogêneo. Numa linha com alargamento homogêneo todos os átomos possuem a mesma frequência de ressonância. A evolução temporal da matriz densidade é descrita pela equação de Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \Gamma\rho \quad (2.2)$$

onde o Hamiltoniano  $H$  é a soma de apenas dois termos: o termo de interação Zeeman  $H_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , que levanta a degenerescência do nível superior  $J=1$  e o termo de interação do átomo com a radiação  $V = -\vec{E} \cdot \vec{P}$  ( $\vec{\mu}$  é momento de dipolo magnético,  $\vec{B}$  é o campo magnético aplicado,  $\vec{E}$  é o campo elétrico do laser e  $\vec{P}$  é momento de dipolo elétrico). O termo  $\Gamma\rho$  é um termo fenomenológico que descreve o decaimento que, por enquanto, será considerado como puramente radiativo.

O campo elétrico pode ser escrito da seguinte forma, para uma onda plana:

$$\vec{E} = E_0 \hat{x} \cos(kz - \omega t) = E_0 \hat{x} \frac{1}{2} [e^{i(kz - \omega t)} + e^{-i(kz - \omega t)}] \quad (2.3)$$

onde  $\hat{x}$  é o vetor unitário de polarização e  $\vec{k} = \hat{z}(\frac{2\pi}{\lambda})$  é o vetor de onda. A dependência espacial pode ser desprezada, como usual, se as dimensões atômicas são muito menores do que o comprimento de onda da radiação. Podemos então reescrever (2.3) como:

$$\vec{E} = E_0 \hat{x} \frac{1}{2} [e^{i\alpha x} + e^{-i\alpha x}] \quad (2.4)$$

Uma onda com polarização circular  $\sigma^+$  pode ser escrita na forma:

$$\vec{E} = E_0 [\hat{x} \cos(\alpha x) + \hat{y} \sin(\alpha x)] \quad (2.5)$$

ou ainda,

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) e^{-i\alpha x} + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) e^{+i\alpha x} \right] \quad (2.6)$$

As equações (2.4) e (2.6) para uma onda com polarização linear e circular, respectivamente, podem ser escritas numa forma comum:

$$\vec{E} = \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{2c\epsilon_0}} (\vec{e} e^{-i\alpha x} + \vec{e}^* e^{i\alpha x}) \quad (2.7)$$

onde  $I$  é a intensidade associada a cada uma delas e  $\vec{e}$  é o vetor de polarização unitário apropriado. Para a onda plana da eq.(2.4),  $I = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2$ , enquanto para a onda com polarização  $\sigma^+$  da eq.(2.6),  $I = c\epsilon_0 E_0^2$ . O fator 2 deve-se ao diferente significado de  $E_0$  nas equações (2.4) e (2.6) (1.8). Para uma onda  $\sigma^+$  o módulo do campo elétrico é constante e portanto o campo médio quadrático (rms) é igual a  $E_0$ . Para uma onda linearmente polarizada o campo elétrico varia e o campo quadrático médio é, portanto,  $\frac{E_0}{\sqrt{2}}$  (1.8). Os elementos de matriz do Hamiltoniano de interação podem, então, ser escritos como:

$$V_{ik} = \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{2c\epsilon_0}} \langle i | (\vec{e} e^{-i\alpha x} + \vec{e}^* e^{i\alpha x}) \cdot \vec{P} | k \rangle \quad (2.8)$$

Considerando a Fig.2.20 e tomando a energia do nível inferior como o "nível zero", as matrizes que aparecem na eq.(2.2) podem ser escritas explicitamente da seguinte forma, considerando a ordem  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  e  $|-1\rangle$  para os subníveis, :

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{++} & \rho_{+0} & \rho_{+-} \\ \rho_{0+} & \rho_{00} & \rho_{0-} \\ \rho_{-+} & \rho_{-0} & \rho_{--} \end{bmatrix}, \quad H_{Zeeman} = \begin{bmatrix} \hbar(\omega_0 + \delta\omega) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar(\omega_0 - \delta\omega) \end{bmatrix},$$

$$V = \begin{bmatrix} 0 & \hbar W e^{-i\omega t} & 0 \\ \hbar W e^{i\omega t} & 0 & \hbar W e^{i\omega t} \\ 0 & \hbar W e^{-i\omega t} & 0 \end{bmatrix}, \quad \Gamma\rho = \begin{bmatrix} -2\gamma\rho_{++} & -\gamma\rho_{+0} & -2\gamma\rho_{+-} \\ -\gamma\rho_{0+} & 2\gamma(\rho_{++} + \rho_{--}) & -\gamma\rho_{0-} \\ -2\gamma\rho_{-+} & -\gamma\rho_{-0} & -2\gamma\rho_{--} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de ressonância da transição,  $\delta\omega$  é a frequência de Larmor,  $\omega$  é a frequência do laser,  $W = -\frac{\sqrt{I}}{\hbar\sqrt{2c\epsilon_0}} \langle +|\hat{e} \cdot \vec{P}|0\rangle = -\frac{\sqrt{I}}{\hbar\sqrt{2c\epsilon_0}} \langle -|\hat{e} \cdot \vec{P}|0\rangle$  é a frequência de Rabi e  $\gamma$  é a taxa de decaimento das populações e das coerências ópticas e Zeeman, supostas iguais. Supondo que o decaimento é apenas radiativo, esta é a taxa de emissão espontânea.

Um procedimento geral para se obter as soluções de estado estacionário da eq.(2.2), para intensidades arbitrárias do laser, consiste em expandir os elementos de matriz de  $\rho$  em séries de Fourier em  $\exp(\pm i n \omega t)$ . Uma vez que transições múltiplas são desprezíveis na região óptica mesmo a altas intensidades (1.8), consideramos o caso em que os elementos de matriz de estado estacionário oscilam apenas na frequência do laser  $\omega$  (e não nas frequências múltiplas  $n\omega$ ). Sendo assim, soluções da eq.(2.2) são da forma:

$$\begin{aligned} \rho_{++} &= \sigma_{++}; & \rho_{--} &= \sigma_{--}; & \rho_{00} &= 1 - (\sigma_{++} + \sigma_{--}); \\ \rho_{+0} &= \sigma_{+0} \exp(-i\omega t); & \rho_{0-} &= \sigma_{0-} \exp(+i\omega t); & \rho_{+-} &= \sigma_{+-}; \\ \rho_{0+} &= \sigma_{0+}^* \exp(+i\omega t); & \rho_{-0} &= \sigma_{-0}^* \exp(-i\omega t); & \rho_{-+} &= \sigma_{-+}^* \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde  $\sigma$  é uma matriz Hermitiana constante. Portanto no estado estacionário as populações ( $\rho_{++}$ ,  $\rho_{--}$  e  $\rho_{00}$ ) e coerências Zeeman ( $\rho_{+-}$  e  $\rho_{-+}$ ) são constantes, enquanto as coerências ópticas ( $\rho_{+0}$ ,  $\rho_{0+}$ ,  $\rho_{0-}$  e  $\rho_{-0}$ ), que acoplam os subníveis dos estados inferior e superior, oscilam na frequência do laser.

O coeficiente de ganho de estado estacionário é obtido da condição de que o número de fótons absorvidos no equilíbrio é igual ao número de fótons emitidos por emissão espontânea, ou seja:

$$-\frac{dI}{\hbar\omega} = 2\gamma N(\rho_{++} + \rho_{--}) \quad (2.11)$$

onde  $N$  é o número total de átomos por unidade de volume.

A substituição das eqs.(2.9) e (2.10) na eq.(2.2) leva a um conjunto de nove equações algébricas acopladas (uma para cada elemento de matriz de  $\rho$ ). O cálculo é matematicamente simples porém muito trabalhoso. Utilizando porém o programa

*Mathematica* (2.30) para executar os cálculos, fica fácil obter as soluções analíticas, que possibilitam em geral uma melhor discussão do que soluções numéricas.

A solução para  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  pode ser escrita na forma:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2W^2 \frac{A\Delta\omega^2 + B}{A\Delta\omega^4 + C\Delta\omega^2 + D} \quad (2.12)$$

onde  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  é o *detuning* do laser em relação à frequência de ressonância e os coeficientes A, B, C e D são funções de  $\delta\omega$ ,  $\gamma$ , e W, que não escreveremos aqui, mas que podem ser encontradas na ref.(1.8) e no apêndice F. A expressão (2.12), onde  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  é escrita agrupando-se os termos em potências do *detuning*, será útil quando considerarmos o caso de uma linha com alargamento inhomogêneo (Doppler).

Três casos especiais da eq.(2.12) podem ser considerados:

(1)  $\delta\omega=0$ , ou seja, não há campo magnético aplicado e os níveis superiores são completamente degenerados. Neste caso a eq.(2.12) reduz-se a:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = \frac{2W^2}{\Delta\omega^2 + \gamma^2 + 4W^2} \quad (2.13)$$

que é uma Lorentziana centrada em  $\omega_0$ . Neste limite temos simplesmente um sistema de dois níveis e a eq.(2.13) descreve a forma de linha para uma transição com alargamento homogêneo.

(2)  $|\delta\omega|^2 \gg \gamma^2$ ,  $|\delta\omega|^2 \gg W^2$ . Nesta condição o campo magnético já é alto o suficiente para que não haja mais coerência entre os subníveis. Se desprezarmos, no numerador e denominador da eq.(2.12), os termos cuja ordem de magnitude seja menor do que  $\delta\omega^4$ , e considerarmos o caso onde  $|\Delta\omega| \cong |\delta\omega|$ , a eq.(2.12) fica (1.8):

$$\begin{aligned} \rho_{++} + \rho_{--} &\approx \frac{4W^2\delta\omega^2}{(\Delta\omega^2 - \delta\omega^2)^2 + 4\delta\omega^2(\gamma^2 + 2W^2)} \\ &\approx \frac{W^2}{(\Delta\omega - \delta\omega)^2 + \gamma^2 + 2W^2} + \frac{W^2}{(\Delta\omega + \delta\omega)^2 + \gamma^2 + 2W^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

que é aproximadamente a soma de duas Lorentzianas, que praticamente não se superpõem, centradas em  $\omega_+$  e  $\omega_-$ .

(3)  $\Delta\omega=0$ , qualquer valor de  $\delta\omega$ . A frequência de Rabi W pode ser escrita em termos do parâmetro de saturação como  $S = \frac{W^2}{\gamma^2}$ , onde S é definido como a razão entre a

intensidade incidente do laser, I, e a intensidade de saturação,  $I_s = \frac{2\hbar^2 c \epsilon_0 \gamma^2}{| \langle + | \vec{e} \cdot \vec{P} | 0 \rangle |^2}$ .

A Figura 2.21 mostra um gráfico de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , para o caso (3), em função de  $\delta\omega/\gamma$ , ou seja, a população do estado excitado em função do deslocamento Zeeman

provocado pelo campo magnético (em unidades de largura homogênea). Estas curvas prevêm a variação do coeficiente de absorção com o campo magnético externo para uma linha com alargamento homogêneo e *detuning* do laser igual a zero.

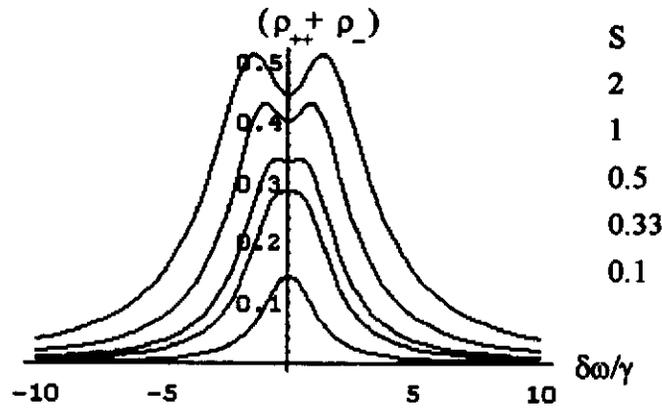


Fig.2.21 População do estado excitado,  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , em função do campo magnético,  $(\delta\omega/\gamma)$ , para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , alargada homogêneo. De baixo para cima as curvas correspondem a valores de  $S$  iguais a 0.1, 0.33, 0.5, 1 e 2.

Vemos da figura acima que, para uma transição alargada homogêneo, ocorre inicialmente um aumento do coeficiente de absorção não-linear com o campo magnético. Para valores maiores do campo magnético a absorção passa a diminuir até cair a zero, simplesmente porque o campo está tirando os átomos de sintonia com o laser, cuja frequência é mantida fixa em  $\omega_0$ . Como consideramos um sistema fechado, onde os níveis superiores são populados apenas pelo laser a partir do nível inferior, a população  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  cai a zero, para campos suficientemente intensos. O aumento do coeficiente de absorção corresponde ao efeito Hanle não-linear e ocorre num intervalo de campo onde os subníveis  $| -1 \rangle$  e  $| +1 \rangle$  estão ainda superpostos. Este intervalo aumenta com o parâmetro de saturação porque os subníveis sofrem um alargamento por potência. Da mesma forma, o fator de aumento entre a absorção máxima e a absorção para campo zero também depende da potência do laser. O alargamento por potência também é a causa do decréscimo mais lento para intensidades maiores. Vemos que estas curvas nos dão informações sobre a largura da transição, que se relaciona com o tempo de vida dos níveis, e sobre o parâmetro de saturação. Este pode ser obtido da posição dos dois máximos numa dada curva, a partir da expressão (1.8):

$$\delta\omega_{\max} = \pm \gamma \left[ 2\sqrt{S(1+S)} - (1+S) \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

Sabendo o parâmetro de saturação podemos obter a contribuição do alargamento por potência para a largura homogênea, a partir da expressão  $\gamma = \gamma_s / (1+S)^{1/2}$ , onde  $\gamma_s$  é a largura homogênea com a contribuição do alargamento por potência e  $\gamma$  é a largura sem

esta contribuição. A Figura 2.22 mostra curvas para parâmetros de saturação maiores. Observa-se que para  $S > 20$  a população dos estados superiores praticamente já atingiu o limite teórico de 0.5, para  $\delta\omega = 0$ , e  $2/3$  para  $\delta\omega = \delta\omega_{\max}$  (1.8).

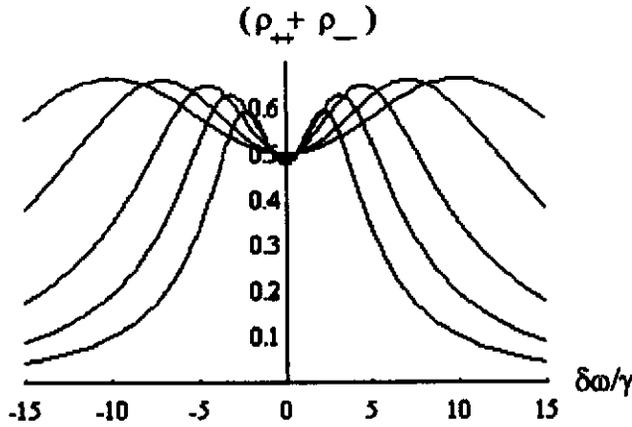


Fig.2.22 Como na Fig.2.21, mas para  $S=5, 10, 20, 50$  e  $100$ .

O tratamento para transições com alargamento inhomogêneo ou, especificamente no caso de gases, alargamento Doppler, pode ser feito considerando que os átomos num intervalo entre  $z$  e  $z+dz$  e que possuem velocidades entre  $v$  e  $v+dv$  na direção de  $z$  podem ser descritos por uma matriz densidade média  $\rho(v)dv$ . Numa linha com alargamento inhomogêneo, diferentes grupos de átomos podem ter frequências de ressonância diferentes. No caso específico de alargamento inhomogêneo em gases a frequência de ressonância depende da velocidade do átomo porque é deslocada por efeito Doppler. Então diferentes grupos de átomos, com diferentes velocidades, terão frequências de ressonância diferentes. Usando a eq.(2.12) podemos escrever, numa aproximação não-relativística (1.8):

$$\rho_{++}(v) + \rho_{--}(v) = \frac{2W^2 \left\{ A[\omega - \omega_0(1 + v/c)]^2 + B \right\} e^{-(v/v_D)^2}}{A[\omega - \omega_0(1 + v/c)]^4 + C[\omega - \omega_0(1 + v/c)]^2 + D} \frac{1}{v_D \sqrt{\pi}} \quad (2.16)$$

A expressão acima nada mais é do que a eq.(2.12), solução do caso homogêneo, onde o *detuning*  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  agora depende da velocidade dos átomos, através da dependência de  $\omega_0$ . A eq.(2.12) foi também multiplicada por uma gaussiana para levar em conta a distribuição Maxwelliana de velocidades dos átomos. Em (2.16)  $v_D = \sqrt{2kT/m}$  e A,B,C e D são os mesmos da eq.(2.12). Para obtermos  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  no caso inhomogêneo devemos integrar (2.16) em velocidades, no intervalo de  $-\infty$  a  $+\infty$ . Esta integração no caso geral é muito complicada e não possui forma analítica (1.8). Consideraremos então uma aproximação usual que é satisfeita em grande parte das situações experimentais. Ela consiste em considerar casos onde a largura Doppler é muito maior do que a largura homogênea, aproximação chamada algumas vezes de *limite Doppler*. Nestas condições a

exponencial pode ser considerada praticamente constante comparada com o termo que a multiplica em (2.16). Isto significa que podemos desconsiderá-la na integral em velocidades (ou seja colocá-la igual a um). Além disso consideremos o caso de *detuning* zero, ou seja,  $\omega = \omega_0$ . Fazendo a mudança de variáveis  $\xi = \omega_0 v/c$ , temos :

$$\rho_{++} + \rho_{--} = \frac{2W^2 c}{\omega_0 v_D \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A \xi^2 + B}{A \xi^4 + C \xi^2 + D} d\xi \quad (2.17)$$

A integral acima pode ser avaliada pelo teorema dos resíduos (1.8) ou encontrada em tabelas (2.31). A solução é:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2W^2 \frac{\sqrt{\pi \log 2}}{\Delta \omega_D} \frac{A\sqrt{D} + B\sqrt{A}}{\sqrt{ACD + 2(AD)^{3/2}}} \quad (2.18)$$

onde  $\Delta \omega_D = \frac{\omega_0 v_D}{c} \sqrt{\log 2}$  é a largura Doppler. Por último, ao inserir (2.18) em (2.11), obtemos o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{2\gamma N \omega_0 |\langle + | \hat{e} \cdot \vec{P} | 0 \rangle|^2}{c \epsilon_0 \hbar} \frac{\sqrt{\pi \log 2}}{\Delta \omega_D} \frac{A\sqrt{D} + B\sqrt{A}}{\sqrt{ACD + 2(AD)^{3/2}}} \quad (2.19)$$

Mais uma vez, lembramos que A, B, C e D são funções polinomiais do *detuning*,  $\delta\omega$ , da frequência de Rabi, W (ou equivalentemente do parâmetro de saturação S), e da taxa de decaimento radiativo  $\gamma$ . Sem nos preocuparmos com a forma explícita destas funções, vamos analisar gráficos de (2.19), ou (2.18), em função de  $\delta\omega/\gamma$ , ou seja, do campo magnético. Alguns deles são dados na Figura 2.23, para diferentes parâmetros de saturação.

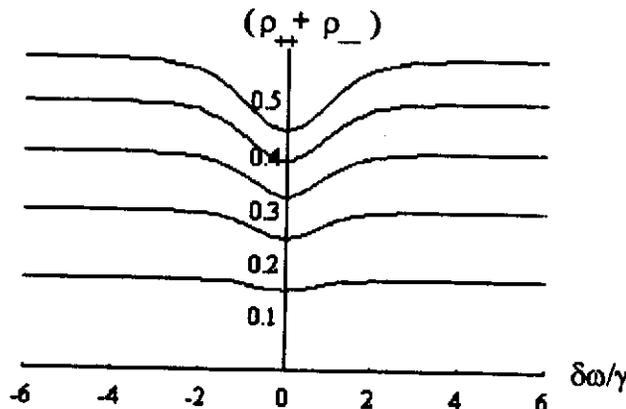


Fig.2.23 População do estado excitado em função do campo magnético, para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , com alargamento inhomogêneo. De baixo para cima as curvas correspondem a valores de S iguais a 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0.

As formas das curvas para o caso inhomogêneo, obtidas no limite Doppler, são aparentemente mais simples do que para o caso homogêneo. A interpretação das curvas da Figura 2.23 é a seguinte: o aumento da população dos estados excitados, ou seja, o aumento de absorção ocorre numa região de campo magnético que provoca um desdobramento dos subníveis Zeeman menor do que suas larguras homogêneas. Nesta condição existe coerência entre os subníveis  $|+1\rangle$  e  $|-1\rangle$ . O parâmetro de saturação diminui e com isso o coeficiente de absorção não-linear aumenta. Intensidades maiores do laser (maiores valores de  $S$ ) causam uma saturação maior e alargam os subníveis. Por isto o fator de aumento é maior para  $S$  maior. Além disto, os *dips* se alargam com o aumento de  $S$ . Para valores maiores de campo magnético, os subníveis são completamente separados e não mais se superpõem. Como a frequência do laser é mantida fixa (em  $\omega_0$ ) os átomos então saem de ressonância com o laser e o sinal deveria cair. Mas como a transição agora é alargada inhomogeneamente, o laser passa então a interagir com átomos em grupos de velocidades opostos na curva de distribuição Maxwelliana, e que antes (quando  $B=0$  ou  $B$  pequeno) não estavam em ressonância com o laser. A absorção passa então a ser constante para campos maiores, na suposição de limite Doppler da Figura 2.23. No caso real, onde a largura Doppler não é "infinitamente" maior do que a largura homogênea, a absorção passa então a cair seguindo o perfil gaussiano da distribuição de velocidades. O aspecto geral da curva obtida numa medida real é ilustrado abaixo (Figura 2.24), para  $S=1$  e  $\Delta v_{\text{Doppler}}=15\gamma$ :

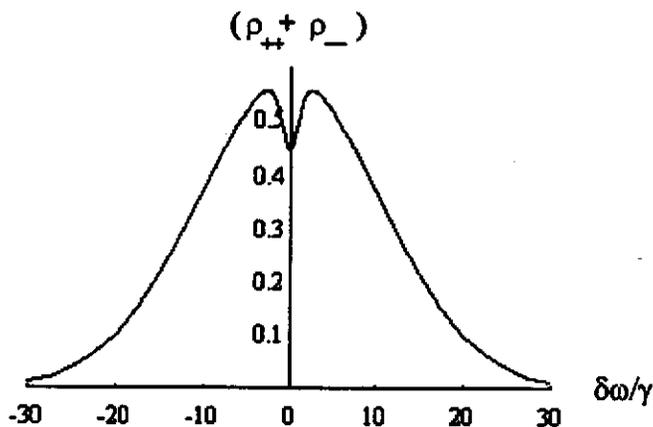


Fig.2.24 Aspecto de uma medida típica de efeito Hanle não-linear, para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  com alargamento inhomogêneo. O *dip* central, em torno de  $B=0$ , corresponde ao efeito Hanle não-linear no nível superior. O decréscimo para campos maiores corresponde à varredura do perfil Doppler da transição.

Se medirmos a largura deste decréscimo com o campo devemos esperar obter a largura Doppler da transição. Vemos então que de um experimento de efeito Hanle não-linear podemos obter a largura homogênea da transição, medindo o intervalo de  $B$  para o qual há um aumento da absorção, e a largura Doppler, medindo a queda da absorção para campos maiores. Além disto podemos obter o parâmetro de saturação, medindo o fator de

aumento do coeficiente de absorção, e com isto avaliar a contribuição do alargamento por potência para a largura homogênea. Verifica-se que a curva de aumento da absorção é bem ajustada por uma lorentziana e o decréscimo, como vimos, deve ser gaussiano. Para o caso de uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , se medirmos o valor  $B_{HM}$  do campo magnético, para o qual a absorção atinge metade de seu valor máximo, podemos obter a largura homogênea da transição por  $\Delta\nu_{\text{homog}}(\text{FWHM})=2g_J\mu B_{HM}$ , onde  $g_J$  é o fator de Landé do nível superior e  $\mu$  é o magneton de Bohr. A largura Doppler pode ser obtida pelo ajuste de uma gaussiana ao decréscimo da curva experimental obtida.

### 2.2.1.2 Sistema aberto

Consideremos agora que os subníveis  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  e  $|-1\rangle$  (Fig.2.20) são estados excitados do átomo ou molécula e portanto podem decair para outros níveis, de forma radiativa e/ou colisional, com taxas de decaimento  $\gamma_u$  (para  $|+1\rangle$  e  $|-1\rangle$ ) e  $\gamma_l$  (para  $|0\rangle$ ) (Figura 2.25). Além disto consideremos que pode haver excitação colisional (por uma descarga elétrica, por exemplo) para os três subníveis, com taxas constantes  $\gamma_{exu}$  e  $\gamma_{exl}$  (Fig.2.25). O nível  $|0\rangle$  é populado também a partir dos níveis superiores  $|+1\rangle$  e  $|-1\rangle$ , através de decaimento colisional e da emissão espontânea, mas vamos supor que esta taxa seja desprezível comparada com  $\gamma_{exl}$ .

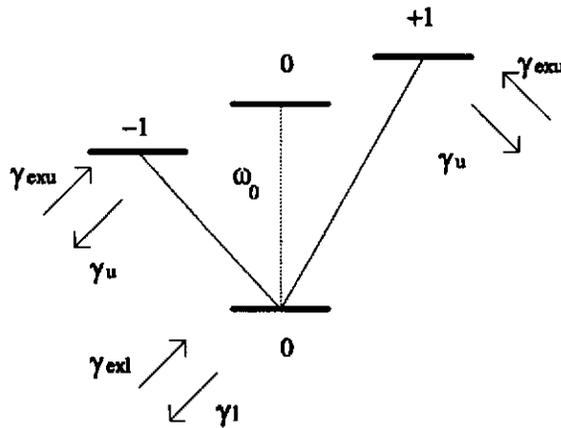


Fig.2.25 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  (tipo-V) aberta.

Para incluir estas considerações no tratamento da seção anterior, basta modificar a matriz de decaimento  $\Gamma\rho$ , dada na eq.(2.9). Considerando agora que as *coerências ópticas*, *coerências Zeeman* e *populações* podem decair com taxas  $\gamma_0$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_u$  (para os subníveis superiores) e  $\gamma_l$  (para o subnível inferior), temos:

$$\Gamma\rho = \begin{bmatrix} -\gamma_u\rho_{++} & -\gamma_0\rho_{+0} & -\gamma\rho_{+-} \\ -\gamma_0\rho_{0+} & -\gamma_l\rho_{00} & -\gamma_0\rho_{0-} \\ -\gamma\rho_{-+} & -\gamma_0\rho_{-0} & -\gamma_u\rho_{--} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Devemos também incluir a matriz de excitação colisional, que é diagonal, já que colisões não induzem coerências entre os subníveis:

$$\Gamma_{exc} = \begin{bmatrix} \gamma_{exu} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{exl} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{exu} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Na eq.(2.20) consideraremos, como usual, que  $\gamma_0 = (\gamma_u + \gamma_l)/2$ , ou seja, a taxa de decaimento das coerências ópticas é a média das taxas de decaimento das populações, e  $\gamma = \gamma_u$ , isto é, a taxa de decaimento das populações e das coerências Zeeman dos níveis superiores são iguais. Além disto usaremos  $W^2 = \gamma_u \gamma_l S$ , em analogia com a seção anterior (pg.58). As equações acima são reduzidas às da seção anterior quando  $\gamma_{exu} \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{exl} \rightarrow 0$ ,  $\gamma_l \rightarrow 0$  e um termo  $\alpha \gamma_u (\rho_{++} + \rho_{--})$  (com  $\alpha < 1$ ), que foi considerado pequeno em relação a  $\gamma_{exl}$ , é acrescentado como o elemento central da matriz  $\Gamma \rho$ .

Consideremos antes o caso de uma transição com alargamento homogêneo. Resolvendo a equação de evolução temporal da matriz densidade, eq.(2.2), com a inclusão de (2.21) no lado direito, e com as matrizes dadas em (2.9) e (2.20), estaremos interessados na variação da população do estado superior ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) com o campo magnético, ou seja, com  $\delta\omega/\gamma_0$ .

A expressão obtida para ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) pode ser escrita da seguinte forma, que se tornará conveniente para a integração no limite Doppler (caso inomogêneo):

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{exu}}{\gamma_u} \frac{A' \Delta\omega^4 + D' \Delta\omega^2 + E'}{A' \Delta\omega^4 + B' \Delta\omega^2 + C'} \quad (2.22)$$

onde os coeficientes A', B', C', D' e E' são novamente funções polinomiais de  $\delta\omega$ , W e das taxas de decaimento e excitação (Apêndice F). Vemos que a amplitude de ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) é proporcional à razão entre a taxa de excitação colisional e a taxa de decaimento para os respectivos subníveis. Em particular quando a taxa de excitação colisional (na ausência de uma descarga por exemplo) é zero a população dos subníveis é nula. Este é o caso da transição do titânio estudada por nós. O nível superior da transição  ${}^3P_0 - {}^3D_1^0$  está a  $\sim 25300 \text{ cm}^{-1}$  do fundamental e o inferior a  $\sim 8400 \text{ cm}^{-1}$ . Mesmo este não seria populado termicamente sem a descarga elétrica. A descarga é necessária para, além de vaporizar o titânio, popular os estados excitados estudados.

Consideremos agora o comportamento da população do estado excitado ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) com o campo magnético, variando o parâmetro de saturação e as várias taxas envolvidas, no caso de *detuning* igual zero, ou seja,  $\Delta\omega = \omega - \omega_0 = 0$ . Tomemos três casos para a razão entre as taxas de *decaimento* dos níveis superiores e inferior:

1)  $\gamma_u = \gamma_l$ . Este exemplo ilustra casos onde os níveis possuem taxas de decaimento (ou tempos de vida) aproximadamente iguais (o que acontece quando a taxa de decaimento colisional, determinada pela pressão, é muito maior do que a taxa de decaimento por emissão espontânea). A Figura 2.26 mostra resultados obtidos para alguns valores de S, e considerando  $\gamma_{exu}/\gamma_u = 0.1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l = 1$ .

Vemos que a Fig.2.26 é semelhante à Fig.2.21, para um sistema de níveis fechado (seção 2.2.1.1), mas para campos suficientemente altos ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) tende a  $2\gamma_{exu}/\gamma_u$  que, neste caso, é igual a 0.2.

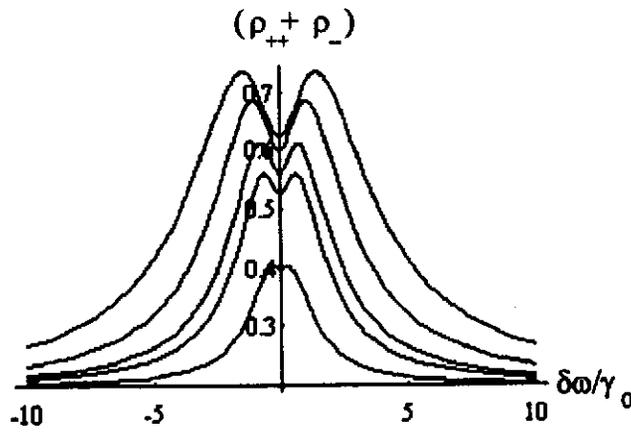


Fig.2.26 População total do estado excitado de um sistema de três níveis,  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , (Fig.2.25) em função de  $\delta\omega/\gamma_0$ , com  $\gamma_u/\gamma_l=1$ ,  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ . De baixo para cima as curvas correspondem a  $S=0.1, 0.33, 0.5, 1$  e  $2$ .

A Figura 2.27 mostra o comportamento de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , fixando  $S=1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ , e variando a razão  $\gamma_{exu}/\gamma_u$ . Vemos que a variação de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  com o campo torna-se cada vez menor à medida que as taxas de excitação dos níveis superiores se aproxima da taxa de excitação do nível inferior. Nesta condição todos os níveis possuem a mesma população, na ausência do laser e do campo magnético. Não se observa nenhuma mudança de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  com o campo.

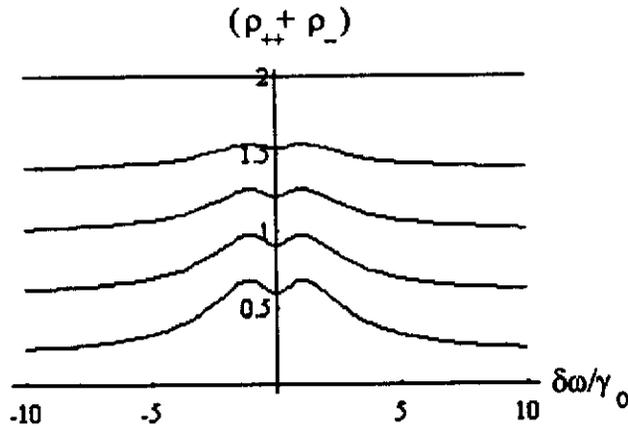


Fig.2.27 População total do estado excitado de um sistema de três níveis em função de  $\delta\omega/\gamma_0$ , para  $\gamma_u/\gamma_l=1$ ,  $S=1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ . De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{exu}/\gamma_u = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  e  $1$ .

Para valores da razão  $\gamma_{exu}/\gamma_{exl}$  maiores do que um (i.e., com os níveis superiores sendo populados a uma taxa maior do que o inferior), teremos uma situação de inversão

de população e as formas das curvas serão modificadas, como vemos na Figura 2.28 e 2.29.

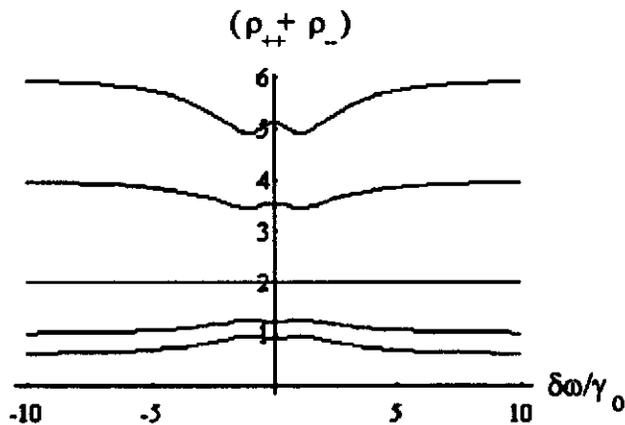


Fig.2.28 População total do estado excitado de um sistema de três níveis em função de  $\delta\omega/\gamma_0$ , para  $\gamma_u/\gamma_l=1$ ,  $S=1$ ,  $\gamma_l/\gamma_u=1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ . De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{exu}/\gamma_u = 0.3, 0.5, 1, 2$  e  $3$ . Para  $\gamma_{exu}/\gamma_u > 1$  teremos inversão de população.

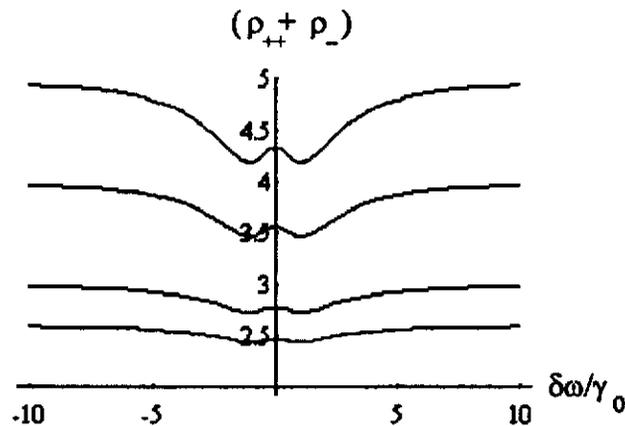


Fig.2.29 Como na Fig.2.28, mas com valores de  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  tais que tenhamos inversão de população. De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{exu}/\gamma_u = 1, 1.3, 1.5, 2$  e  $2.5$ .

As Figuras 2.30 e 2.31 mostram o comportamento de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , fixando  $S=1$  e  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$ , e variando a razão  $\gamma_{exl}/\gamma_l$ . Vemos novamente a influência da razão entre as taxas de excitação nas curvas para  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , para um valor fixo do parâmetro de saturação.

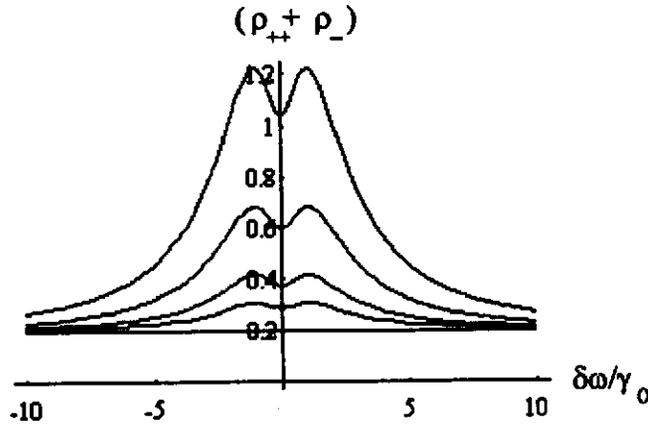


Fig.2.30 População total do estado excitado de um sistema de três níveis em função de  $\delta\omega/\gamma_0$ , para  $S=1$  e  $\gamma_{\text{exu}}/\gamma_u=0.1$ . De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{\text{exl}}/\gamma_l = 0.1, 0.3, 0.5, 1$  e  $2$ .

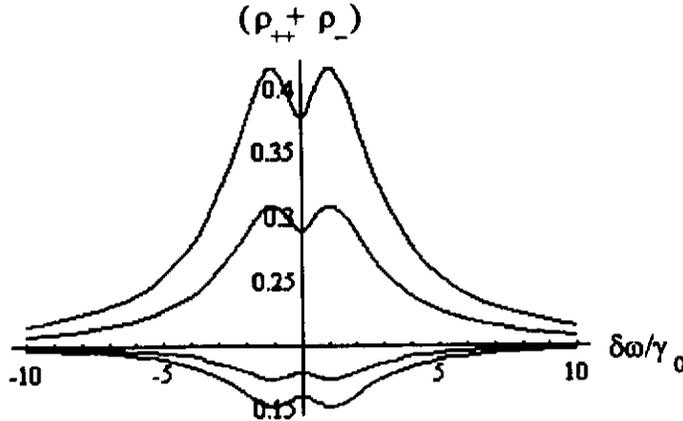


Fig.2.31 Como na Fig.2.30. De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{\text{exl}}/\gamma_l = 0.01, 0.05, 0.1, 0.3$  e  $0.5$ . Para  $\gamma_{\text{exl}}/\gamma_l > 1$  temos inversão de população.

A Figura 2.32 mostra curvas obtidas para  $S=1$ ,  $\gamma_{\text{exu}}/\gamma_u=0.1$  e  $\gamma_{\text{exl}}/\gamma_l=1$  e valores do *detuning*,  $\Delta\omega$ , variando de 0 a 15. Para casos onde  $\Delta\omega \gg \gamma_0$  temos simplesmente duas lorentzianas, separadas por  $2\Delta\omega$ , correspondentes às transições entre o nível inferior e os subníveis  $|+1\rangle$  e  $|-1\rangle$  do nível superior.

2)  $\gamma_u=10\gamma_l$ . Utilizamos este exemplo, onde a taxa de decaimento do nível superior é dez vezes maior do que a do nível inferior, para representar casos onde o nível inferior é metaestável e portanto possui uma taxa de decaimento bem menor do que a do nível superior.

A Figura 2.33 ilustra o comportamento das curvas, fixando  $\gamma_{\text{exu}}/\gamma_u=0.1$ ,  $\gamma_{\text{exl}}/\gamma_l=1$  e variando o valor de  $S$ . Neste caso nota-se uma mudança na forma das curvas em relação à

Fig.2.26, sendo muito menor a variação relativa de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  com o campo magnético, em torno de  $B=0$ .

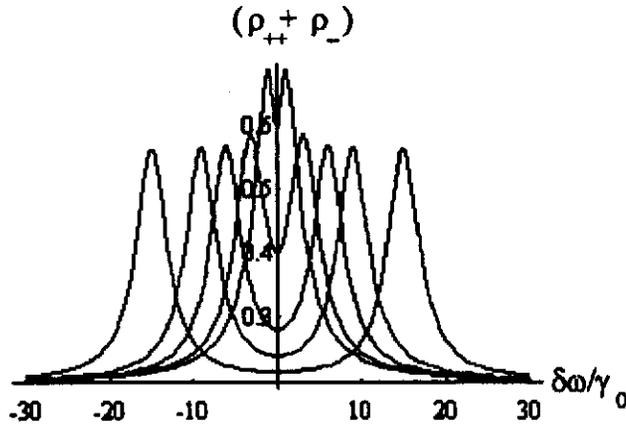


Fig.2.32 Curvas de  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  versus  $\delta\omega/\gamma_0$  para  $\gamma_u/\gamma_l=1$ ,  $S=1$ ,  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ ,  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$  e  $\Delta\omega$  igual a 0, 3, 6, 9 e 15.

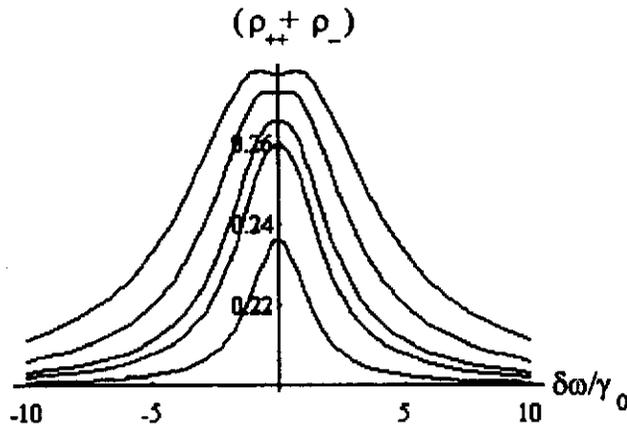


Fig.2.33 Gráficos obtidos com os mesmos parâmetros da Fig.2.26, mas com  $\gamma_u/\gamma_l=10$ . De baixo para cima as curvas correspondem a  $S = 0.1, 0.33, 0.5, 1$  e  $2$ .

As curvas análogas às das Figs.2.27 a 2.31 para o caso  $\gamma_u=10\gamma_l$  (ou seja, obtidas variando  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l$ ) apresentam apenas um pequeno aumento da população  $(\rho_{++} + \rho_{--})$  em torno de  $B=0$  (muito menor do que para  $\gamma_u=\gamma_l$ ).

Para este caso (caso 2) inversão de população só ocorreria para valores de  $\gamma_{exu}/\gamma_{exl}$  maiores do que 10, portanto numa situação muito improvável, uma vez que espera-se que os níveis inferiores sejam mais populados por colisões do que os superiores.

3)  $\gamma_u=0.1\gamma_l$ . Este exemplo ilustra casos de uma transição laser, onde o nível superior é metaestável e, portanto, possui taxa de decaimento bem menor do que a do nível inferior. A razão escolhida é aproximadamente igual ao caso de transições laser do

$Ar^+$ , que veremos no próximo capítulo, onde o tempo de vida do nível inferior é da ordem de  $10^{-9}$  segundos e o do nível superior é menor do que  $10^{-8}$  segundos (Capítulo 3).

As Figuras 2.34, 2.35 e 2.37 abaixo correspondem às mesmas condições das Figuras 2.26, 2.27 e 2.30. Vemos que o aumento de  $(\rho_{++} + \rho_-)$  para campos baixos é maior e, além disto, a ressonância é mais estreita devido à menor taxa de decaimento dos subníveis superiores. A Figura 2.36 é análoga à Figura 2.28, mostrando também as curvas quando há inversão de população. No caso onde a taxa de decaimento dos níveis superiores é dez menor do que a do inferior, a inversão de população é obtida para valores de  $\gamma_{exu}/\gamma_{exl}$  maiores do que 0.1.

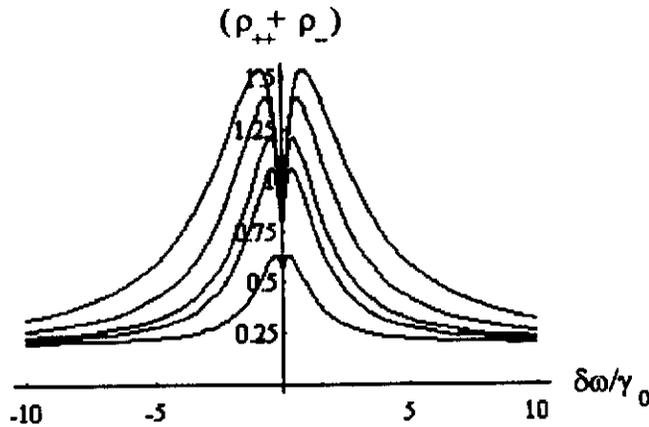


Fig.2.34 Gráficos obtidos com os mesmos parâmetros da Fig.2.26, mas com  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ .

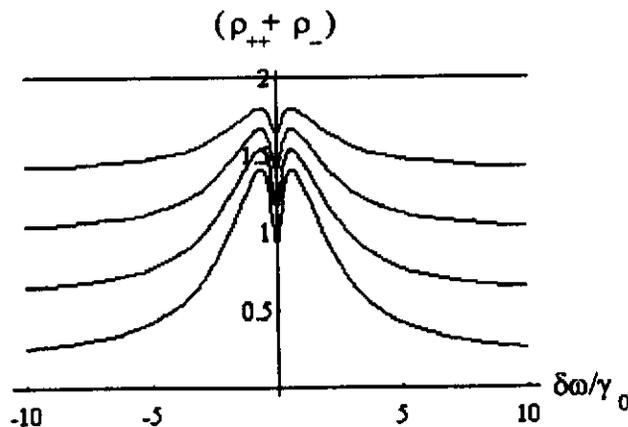


Fig.2.35 Gráficos obtidos com os mesmos parâmetros da Fig.2.27, mas com  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ .

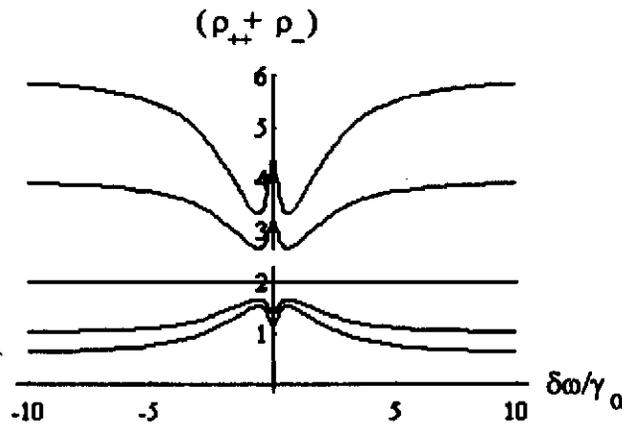


Fig.2.36 Como na Fig.2.35. De baixo para cima as curvas correspondem a  $\gamma_{\text{exu}}/\gamma_{\text{u}} = 0.3, 0.5, 1, 2$  e  $3$  (como na Fig.2.28).

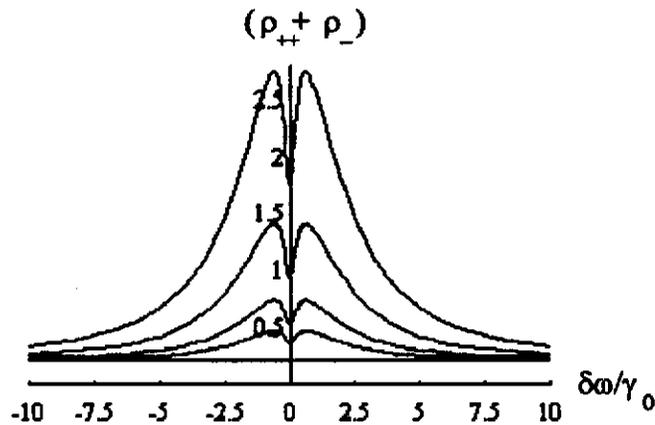


Fig.2.37 Gráficos obtidos com os mesmos parâmetros da Fig.2.30, mas com  $\gamma_{\text{u}}/\gamma_{\text{i}}=0.1$ .

Como conclusão do caso de transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  (tipo-V) aberto, com alargamento homogêneo, vemos que as formas das curvas para a população do estado excitado são modificadas, em relação às do caso fechado, de uma forma que depende das razões entre as taxas de excitação colisional e as taxas de decaimento dos três níveis considerados.

Como vimos na seção anterior, para o caso *fechado* temos inicialmente, na ausência de laser e campo magnético, todos os átomos no nível fundamental. O laser então excita átomos do nível inferior para o superior, quando então observamos a fluorescência (emissão espontânea) deste nível. Aplicando um campo magnético, este sistema de dois níveis sofre uma transição para um sistema de três níveis (tipo-V). Esta transição ocorre numa região de campo onde existe superposição entre os subníveis superiores, quando então observamos, na presença de saturação, uma mudança da população total que interage com o laser (ou ainda, uma mudança da fluorescência). Para campos mais altos, o

laser, mantido fixo em frequência, sai de sintonia com os átomos e a fluorescência tenderá a zero.

No caso *aberto* temos inicialmente um sistema de dois níveis, com átomos no nível superior, já populado colisionalmente pela descarga elétrica. Para campos magnéticos suficientemente altos teremos um sistema de três níveis, com o laser não mais em sintonia com os átomos. A população dos subníveis superiores (cuja fluorescência é proporcional) é determinada pela razão entre as taxas de excitação colisional e de decaimento (supostas iguais para estes subníveis). Na região intermediária de campo, quando existe superposição entre os subníveis superiores, observa-se também a variação da população, mas esta variação depende, além do parâmetro de saturação, da diferença inicial de população entre os subníveis superiores e inferior. Quando as taxas de excitação e decaimento são tais que determinam populações inicialmente iguais (na ausência de laser e de campo magnético) não se observa qualquer variação nas curvas. Quando há inversão de população as curvas são diferentes, sendo simétricas em relação às curvas no caso de absorção (Figs.2.28 e 2.36). Observa-se neste caso um decréscimo da população do estado excitado em torno de  $B=0$ . Para campos maiores ela volta a crescer até um valor limite, quando os átomos saem de sintonia com o laser.

Nos gráficos desta seção analisamos a variação da população do estado superior ( $N(\rho_{++} + \rho_{--})$  onde  $N$  é a densidade atômica total) em função do campo magnético. Devemos notar que o coeficiente de ganho de estado estacionário é obtido, em analogia com a eq.(2.11), da condição de que a população total do estado superior se mantém constante:

$$\frac{dI}{\hbar\omega} + 2\gamma_{\text{exc}}N = \gamma_u N(\rho_{++} + \rho_{--}), \quad \text{ou seja,}$$

$$\alpha = \frac{N\hbar\omega}{I} \gamma_u \left[ (\rho_{++} + \rho_{--}) - \frac{2\gamma_{\text{exc}}}{\gamma_u} \right]$$

Portanto o coeficiente de ganho é proporcional ao termo entre colchetes, ou seja, a população do estado superior ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) subtraída do termo  $2\gamma_{\text{exc}}/\gamma_u$ , que é simplesmente a população na ausência de laser e de campo magnético e que é determinada pela razão entre a taxa de excitação colisional e de decaimento. Este é justamente o valor assintótico das curvas das figuras anteriores (2.26-2.37), quando  $\delta\omega/\gamma_0 \rightarrow \infty$ . Portanto a variação do coeficiente de ganho com o campo magnético é simplesmente a variação de ( $\rho_{++} + \rho_{--}$ ) em relação ao seu valor constante quando o campo magnético tende a infinito (Figs.2.26-2.37). Este é o valor da população quando o laser não mais interage com os átomos.

Assim o coeficiente de ganho é positivo quando a população não está invertida e negativo quando ela inverte.

Consideremos agora o caso de uma transição com alargamento inhomogêneo. Obtem-se a solução de forma análoga à da seção anterior, integrando a solução do caso homogêneo, eq.(2.22), em todo o perfil Doppler de velocidades. A integração em velocidades é equivalente a uma integração em *detuning*, onde  $\Delta\omega = (\omega - \omega_0)$  é substituído por  $\Delta\omega = \{\omega - \omega_0(1+v/c)\}^2$ . Então podemos escrever:

$$(\rho_{++} + \rho_{--})_{incom} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\rho_{++} + \rho_{--})_{homog} \frac{e^{-(v/v_D)^2}}{v_D \sqrt{\pi}} dv \quad (2.23)$$

onde  $(\rho_{++} + \rho_{--})_{homog}$  é dado pela eq.(2.22). Omitindo os índices e fazendo  $\xi = \omega_0 v/c$ , temos:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{aux}}{\gamma_u} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{A' \xi^4 + D' \xi^2 + E'}{A' \xi^4 + B' \xi^2 + C'} \right) \frac{e^{-(\xi/\xi_D)^2}}{v_D \sqrt{\pi}} \frac{c}{\omega_0} d\xi \quad (2.24)$$

A eq.(2.22) pode ser reescrita como:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 1 + \frac{K \xi^2 + K'}{A' \xi^4 + B' \xi^2 + C'} \quad (2.25)$$

$$\text{onde } \begin{cases} K = D' - B' \\ K' = E' - C' \end{cases} \quad (2.26)$$

Portanto a eq.(2.24) pode ser reescrita como:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{aux}}{\gamma_u} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( 1 + \frac{K \xi^2 + K'}{A' \xi^4 + B' \xi^2 + C'} \right) \frac{e^{-(\xi/\xi_D)^2}}{v_D \sqrt{\pi}} \frac{c}{\omega_0} d\xi \quad (2.27)$$

ou ainda:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{aux}}{\gamma_u} \frac{c}{v_D \sqrt{\pi} \omega_0} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi/\xi_D)^2} d\xi + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K \xi^2 + K'}{A' \xi^4 + B' \xi^2 + C'} e^{-(\xi/\xi_D)^2} d\xi \right] \quad (2.28)$$

A primeira integral é igual a  $\xi_D \sqrt{\pi}$ , onde  $\xi_D = \frac{\omega_0 v_D}{c}$ . Substituindo  $\Delta \omega_D = \frac{\omega_0 v_D}{c} \sqrt{\log 2}$ , então temos:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{aux}}{\gamma_u} \left\{ 1 + \frac{\sqrt{\log 2}}{\Delta \omega_D \sqrt{\pi}} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K \xi^2 + K'}{A' \xi^4 + B' \xi^2 + C'} e^{-(\xi/\xi_D)^2} d\xi \right] \right\} \quad (2.29)$$

O segundo termo entre chaves é formalmente idêntico à eq.(2.17) da seção anterior e será resolvido no limite Doppler, quando  $\Delta v_D \gg \gamma_0$ . A exponencial é então considerada constante (igual a 1) e a integral pode ser novamente resolvida pelo teorema dos resíduos, ou encontrada em tabelas (2.32). A eq.(2.29) torna-se:

$$\rho_{++} + \rho_{--} = 2 \frac{\gamma_{aux}}{\gamma_u} \left\{ 1 + \frac{\sqrt{\log 2}}{\Delta \omega_D \sqrt{\pi}} \left[ \sqrt{2} \frac{K \sqrt{C'} + K' \sqrt{A'}}{\sqrt{A' B' C'} + 2(A' C')^{3/2}} \right] \right\} \quad (2.30)$$

que é a solução procurada. Mais uma vez, como no caso homogêneo, temos a proporcionalidade da população dos níveis superiores com a razão entre as taxas de excitação colisional e decaimento destes níveis.

Vamos considerar o caso de uma transição laser com  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$  correspondendo ao caso 3) para uma transição homogênea (pg.69), pois ilustra melhor a forma das curvas para o caso de alargamento inhomogêneo. Estaremos interessados na variação da população do estado excitado quando variamos as taxas de excitação colisional dos níveis superiores e inferior ( $\gamma_{exu}$  e  $\gamma_{exl}$ ). A Figura 2.38 mostra gráficos da eq.(2.30), obtidos para  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$ ,  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ ,  $\Delta\omega_D=15\gamma_u$  e para alguns valores de S (portanto correspondentes às curvas da Fig.2.34). As curvas são qualitativamente iguais às curvas da Figura 2.23. A altura e a largura dos *dips* são proporcionais ao parâmetro de saturação como eram para o caso fechado.

A Figura 2.39 mostra gráficos obtidos para  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $S=1$ ,  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$  e  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  variando de 0.1 a 1 (correspondentes à Fig.2.35) e a Figura 2.40 mostra gráficos obtidos para  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $S=1$ ,  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$  e  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  variando de 0.3 a 3 (correspondentes à Fig.2.36). Temos nestas duas figuras a mesma situação do caso fechado: para  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  maior do que um ocorre inversão de população e a forma da curva muda. Em vez de um aumento em torno de  $B=0$ , observa-se um decréscimo. O decréscimo no caso de inversão de população ou o aumento, no caso contrário, são maiores quanto maior for a diferença de população entre os subníveis superiores e inferior. A Figura 2.41 mostra mais alguns gráficos para o caso de população invertida.

A Figura 2.42 mostra gráficos obtidos com  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $S=1$ ,  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l$  variando de 0.01 a 0.3. Novamente o *dip* nas curvas para  $(\rho_{++} - \rho_{--})$  inverte o sentido quando  $\gamma_{exl}/\gamma_l$  é menor do que 0.1. Neste caso temos ainda  $\gamma_{exl}=10\gamma_{exu}$ .

Para os casos onde  $\gamma_u/\gamma_l=1$  e  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$  as curvas para  $(\rho_{++} - \rho_{--})$  são análogas às das figuras abaixo, exceto por um fator de amplitude, proporcional a  $\gamma_u/\gamma_l$ , e pela largura dos *dips*, proporcional a  $\gamma_u$ .

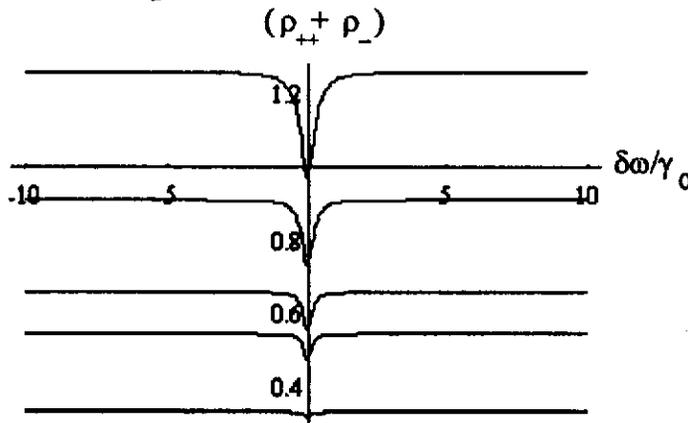


Fig.2.38 População total do estado excitado de um sistema de três níveis para uma transição com alargamento Doppler onde  $\Delta\omega_D=15\gamma_u$ ,  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $\gamma_{exu}/\gamma_u=0.1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ . De baixo para cima as curvas correspondem a valores de S iguais a 0.1, 0.33, 0.5, 1 e 2.

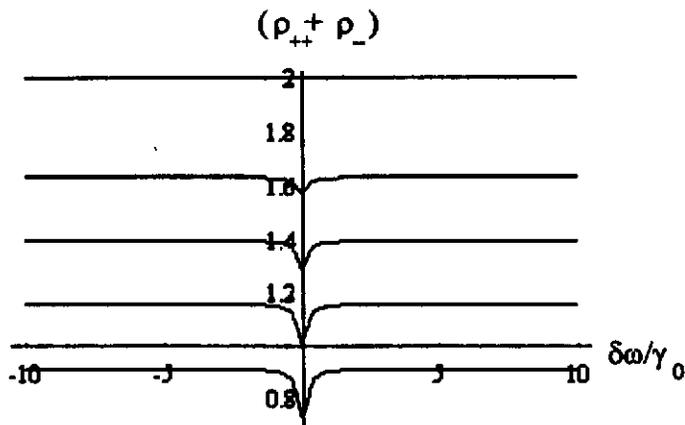


Fig.2.39 População total do estado excitado de um sistema de três níveis para uma transição com alargamento Doppler onde  $\Delta\omega_D=15\gamma_u$ ,  $\gamma_u/\gamma_l=0.1$ ,  $S=1$  e  $\gamma_{exl}/\gamma_l=1$ . De cima para baixo temos  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  igual a 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 e 1. Nota-se um decréscimo da altura do *dip* quando  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  aumenta.

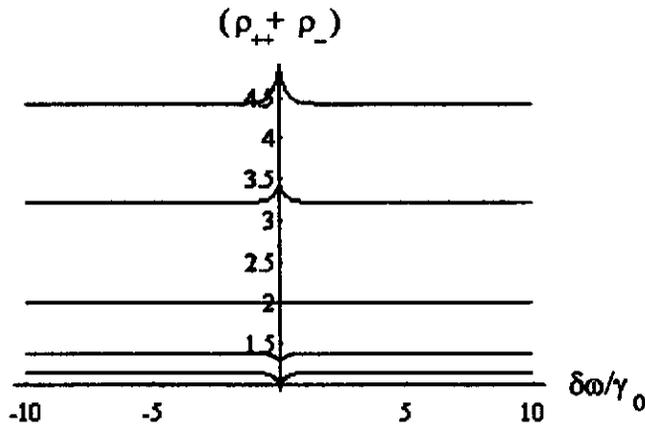


Fig.2.40 Como na Fig.2.39. De baixo para cima as curvas correspondem a valores de  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  iguais a 0.3, 0.5, 1, 2 e 3.

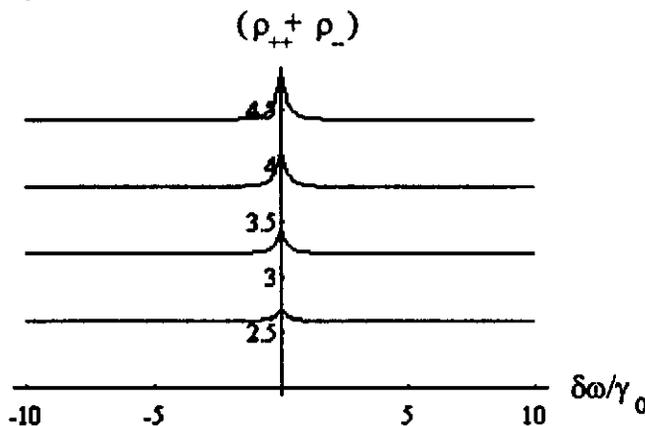


Fig.2.41 Como na Fig.2.40. De baixo para cima temos  $\gamma_{exu}/\gamma_u$  igual a 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 (para  $\gamma_{exu}/\gamma_u=1$  tem-se  $(\rho_{++} + \rho_{--}) = 2$  para todo valor de B)

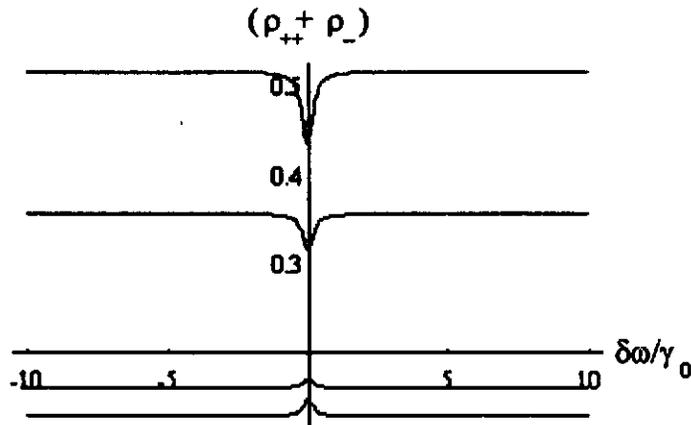


Fig.2.42 Como na Fig.2.40, mas com  $\gamma_{exu}/\gamma_u = 0.1$  e  $S=1$ . De cima para baixo as curvas correspondem a valores de  $\gamma_{exl}/\gamma_l$  iguais a 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 e 0.5.

Observando as Figs.2.38-2.42 vemos que as formas das curvas de variação da população dos estados superiores para o caso inomogêneo aberto são qualitativamente iguais às do caso fechado da seção anterior, quando a população do nível inferior é muito maior do que a do nível superior. Entretanto a altura dos *dips* observados em torno de  $B=0$  depende, além do parâmetro de saturação, das populações iniciais determinadas pelas taxas de excitação colisional e decaimento, como no caso homogêneo.

Novamente como no caso homogêneo o coeficiente de ganho é obtido da condição de que a população dos estados superiores se mantém constante:

$$\frac{\alpha I}{\hbar \omega} + 2\gamma_{exu} N = \gamma_u N(\rho_{++} + \rho_{--}) \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \frac{N\hbar\omega}{I} \gamma_u \left[ (\rho_{++} + \rho_{--}) - \frac{2\gamma_{exu}}{\gamma_u} \right]$$

Então o coeficiente de ganho é proporcional ao termo entre colchetes. Subtraindo o termo  $2\gamma_{exu}/\gamma_u$  da expressão para  $(\rho_{++} + \rho_{--})$ , eq.(2.30), obtemos gráficos cujas formas são semelhantes aos das Figs.2.38-2.42. Embora a magnitude deste coeficiente dependa das diferenças de população iniciais dos níveis superiores e inferior, a altura relativa e a largura dos *dips* associados ao NLHE dependem apenas do parâmetro de saturação. Novamente temos o coeficiente de ganho positivo se as populações não estão invertidas e negativo se elas invertem. Entretanto nas medidas que realizamos para o titânio, que serão discutidas na próxima seção, observamos um grande dependência da altura dos *dips* com a corrente da lâmpada (portanto com  $\gamma_{exl}$  e  $\gamma_{exu}$ ) e não só com a potência do laser.

Para transições entre níveis com valores de  $J$  maiores do que um o tratamento por matriz densidade torna-se impraticável matematicamente. Neste caso embora não possamos calcular as formas das curvas para o NLHE, pode-se ainda estimar o fator de aumento  $R$  definido como a razão entre o coeficiente de absorção a campos altos (suficientes para remover a degenerescência entre os subníveis Zeeman, porém mantendo-os dentro do perfil Doppler) e o coeficiente a  $B=0$ , como foi feito por *Beverini et al.* (2.26), (1.8). Eles consideram uma transição entre níveis  $|J\rangle$  e  $|J\rangle$ , no caso de *detuning*

igual a zero e alargamento inhomogêneo. A relaxação entre subníveis  $M_J$  é suposta ser suficientemente rápida de forma a impedir efeitos de bombeamento óptico (1.8). O sistema de níveis é o mesmo da Fig.2.25 com a intensidade de saturação sendo definida por:

$$I_s = \frac{A_{ki} 4\pi^2 \gamma}{B_{ki} \beta} \quad (2.31)$$

onde  $A_{ki}$  e  $B_{ki}$  são as taxas de emissão espontânea e estimulada,  $\gamma$  é a largura homogênea e  $\beta$  é:

$$\beta \approx \frac{A_{ki}}{2\pi\gamma_k} \left( 1 + \frac{g_k \gamma_k}{g_i \gamma_i} \right) \quad (2.32)$$

Para o caso de luz polarizada e na ausência de campo magnético somente transições com  $\Delta M=0$  são induzidas e o coeficiente de absorção *saturado* é dado por uma soma para vários processos de dois níveis independentes (1.8), (2.26):

$$\alpha(\omega, S) = \frac{\omega_0}{3\epsilon_0 \hbar c} \frac{\sqrt{\pi \log 2}}{\Delta\omega_D} \left( \frac{N_k^0}{g_k} - \frac{N_i^0}{g_i} \right) \exp \left[ -\log 2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2} \right] \times \sum_{M=-J}^{+J} \frac{|\mu_M^0|^2}{\sqrt{1 + \sigma |\mu_M^0|^2}} \quad (2.33)$$

onde o parâmetro de saturação,  $S=I/I_s$ , é escrito como o produto do módulo ao quadrado do elemento de matriz de dipolo elétrico,  $|\mu_M^0|^2 = |\langle kJ' M | \vec{e} \cdot \vec{P} | iJ' M \rangle|^2$ , pelo parâmetro  $\sigma$  que é independente de  $M$ , se desprezarmos termos corretivos de ordem mais alta (1.8).

Para luz linearmente polarizada, propagando-se na direção do campo  $B$ , somente transições com  $\Delta M=+1$  e  $\Delta M=-1$  serão excitadas simultaneamente de forma que coerências de ordem mais altas entre subníveis com  $\Delta M=\pm 2, \pm 4, \pm 6, \dots$  podem ser criadas. Dois conjuntos de subníveis mutuamente coerentes são criados como indicado na Fig.2.43.

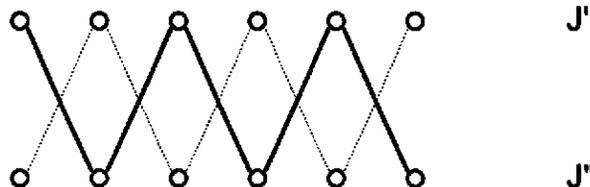


Fig.2.43 Diagrama de níveis para uma transição  $J'' \rightarrow J'$  quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético (ref.(1.8)).

Para campos suficientemente altos as coerências são destruídas e o coeficiente de absorção é escrito como uma soma para transições independentes (no limite Doppler):

$$\alpha_B(\omega, S) = \frac{\omega_0}{3\epsilon_0 \hbar c} \frac{\sqrt{\pi \log 2}}{\Delta\omega_D} \left( \frac{N_k^0}{g_k} - \frac{N_l^0}{g_l} \right) \exp \left[ -\log 2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2} \right] \times \sum_{M=-J}^{+J} \left( \frac{|\mu_M^+|^2}{\sqrt{1 + \sigma |\mu_M^+|^2}} + \frac{|\mu_M^-|^2}{\sqrt{1 + \sigma |\mu_M^-|^2}} \right) \quad (2.34)$$

O fator de aumento R é definido como a razão entre os coeficientes dados por (2.34) e (2.33),  $R = \frac{\alpha_B(\omega, S)}{\alpha(\omega, S)}$ . Assim para o caso de uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , por

exemplo, tem-se  $|\mu^+|^2 = |\mu^-|^2 = \frac{|\mu|^2}{2}$ , onde  $\mu$  é o elemento de matriz do momento de

dipolo em  $B=0$  (1.8), e R é dado simplesmente por  $R = \frac{\alpha_B(\omega, S)}{\alpha(\omega, S)} = \sqrt{\frac{1+S}{1+S/2}}$ . No limite

de parâmetro de saturação infinito tem-se  $R \rightarrow \sqrt{2} \cong 1.41$  como o valor máximo do fator de aumento observado para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  (1.18).

Para transições com  $J''$  e  $J'$  quaisquer os elementos de matriz do momento de dipolo podem ser escritos em termos do *momento de dipolo reduzido*, que é independente de M, fazendo uso dos coeficientes de Clebsch-Gordan (1.8). Portanto obtem-se expressões para R, nos casos de transições  $J \rightarrow J$ ,  $J \rightarrow J+1$  e  $J \rightarrow J-1$ , que dependem apenas de J, M e S. Estas expressões são dadas nas refs.(1.8) e (2.26) e não serão reproduzidas aqui. O ponto importante é que, segundo *Beverini et al.*(2.26) o fator de aumento no efeito Hanle não-linear depende apenas do parâmetro de saturação e da transição específica estudada, através de J e M. Estas expressões são válidas para feixe com perfil de intensidade constante, mas os autores calculam R também no caso de feixe com perfil gaussiano, introduzindo uma variação espacial gaussiana no parâmetro de saturação. Neste caso o fator de aumento é um pouco maior do que para o caso de feixe com perfil de intensidade constante.

## 2.2.2 Resultados experimentais—comparação com a teoria e com os espectros de intermodulação

As medidas de NLHE para o titânio foram feitas com a configuração experimental da Figura 2.43 e detecção optogalvânica.

A Figura 2.44 mostra o comportamento do sinal optogalvânico (SOG) para a transição  ${}^3P_0-{}^3D_0^1$  do titânio, em função da corrente na lâmpada e para alguns valores de potência do laser. O aumento do sinal com a corrente pode ser atribuído ao aumento de população do nível inferior metaestável. Para correntes maiores a diminuição do sinal pode estar relacionada à desexcitação deste nível por colisões com elétrons (2.32). A Figura 2.45 ilustra a variação do SOG com a potência do laser. As várias curvas mostram um efeito de saturação com a potência.

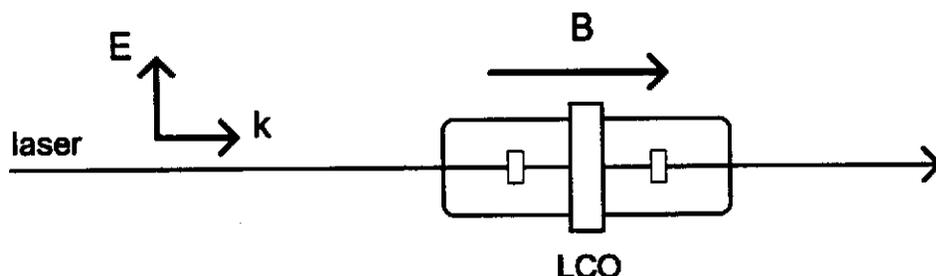


Fig.2.43 Esquema experimental utilizado para as medidas de NLHE no titânio: luz linearmente polarizada e campo magnético longitudinal.

As Figuras 2.47 a 2.53 mostram os resultados obtidos para a variação do sinal optogalvânico com um campo magnético longitudinal aplicado. A corrente na lâmpada foi variada de 10 a 130 mA. Para cada corrente foram feitas medidas a diversos valores de potência do laser (descrito no Apêndice A). Estes valores foram medidos imediatamente antes da entrada na lâmpada e sem uso de lentes para focalização. O uso de lentes em geral diminui a magnitude do sinal optogalvânico, mas não verificamos mudanças nas formas das curvas quando lentes foram usadas para focalizar o feixe no catodo. O diâmetro utilizado do feixe foi aproximadamente igual ao diâmetro do catodo. O laser foi posicionado, em frequência, no máximo da transição, mas as formas das curvas não dependem do detuning, como mencionado na seção 2.2.1.1. Todas as curvas foram normalizadas para o valor do sinal em  $B=0$ , para possibilitar uma melhor comparação entre elas com a variação da potência do laser e da corrente na lâmpada. O patamar, observado nas medidas, em torno de  $B=0$ , deve-se à fonte de tensão utilizada para o solenóide que produz o campo magnético.

2. IMOGS e NLHE no titânio

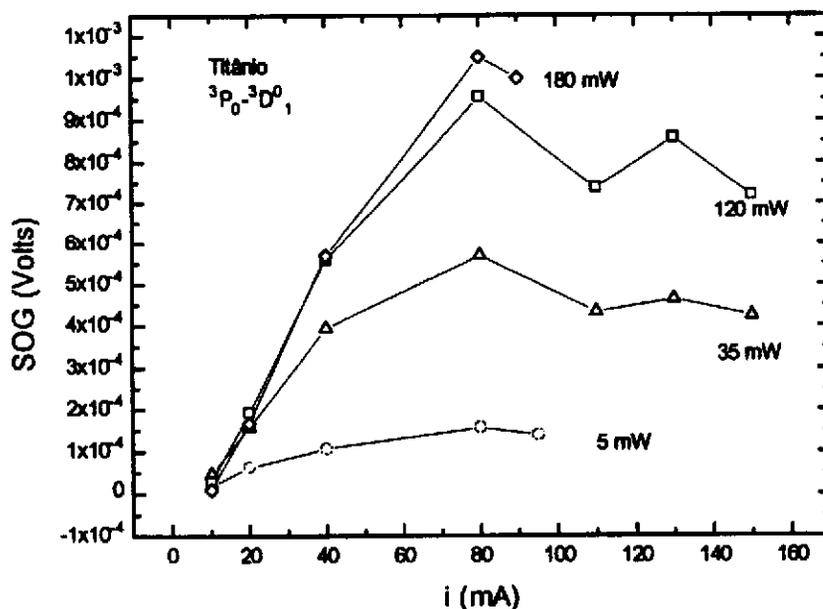


Fig.2.44 Comportamento do sinal optogalvânico da transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio com a corrente na lâmpada..

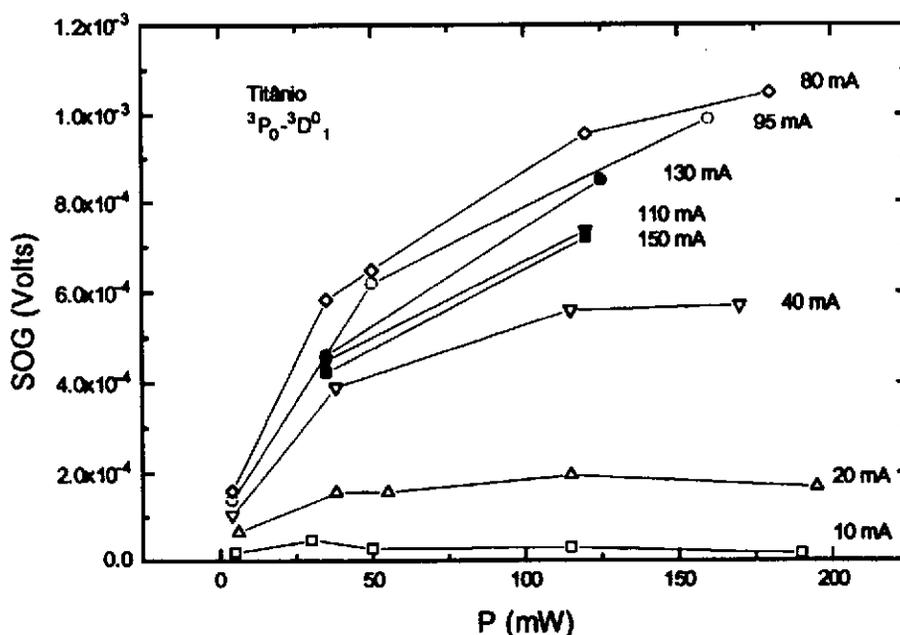


Fig.2.45 Comportamento do sinal optogalvânico da transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio com a potência do laser.

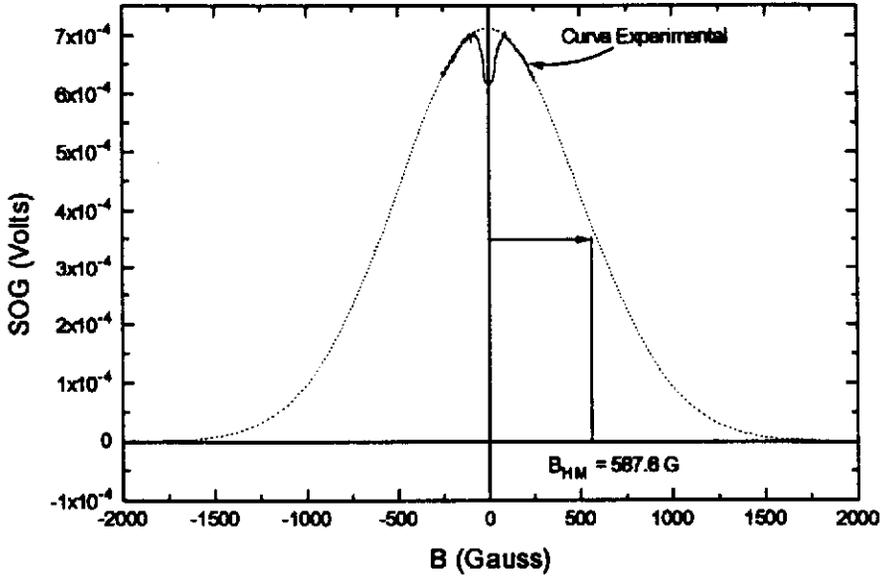


Fig.2.46 Variação do sinal optogalvânico com um campo magnético longitudinal, para  $i=80 \text{ mA}$  e  $P = 50 \text{ mW}$ . O *dip* em  $B=0$  corresponde ao efeito Hanle não-linear. A curva tracejada é um ajuste de uma Gaussiana ao decréscimo da curva experimental (comparar com a Fig. 2.24, seção 2.2.1.1).

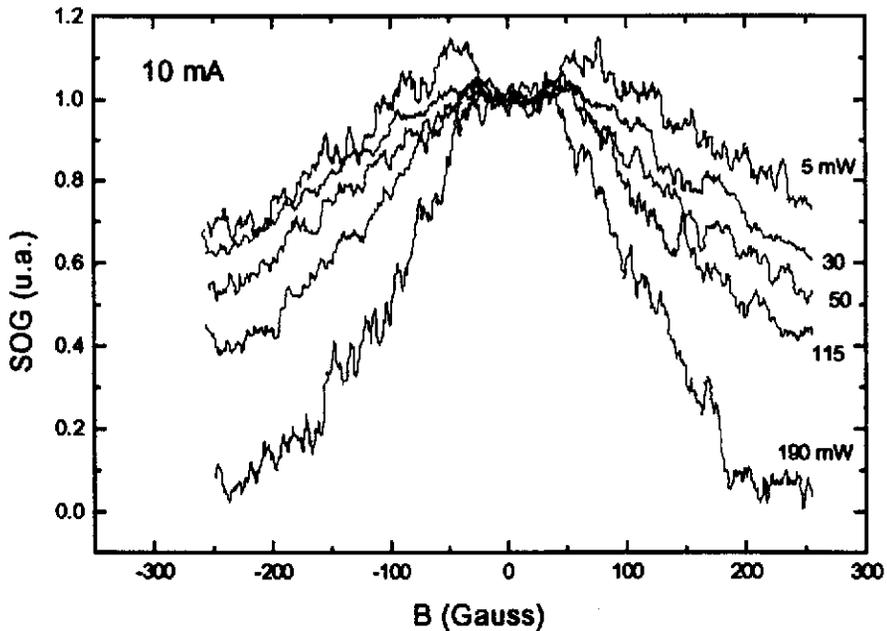


Fig.2.47 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  ${}^3P_0$ - ${}^3D_1^0$  do titânio ( $i=10 \text{ mA}$ ).

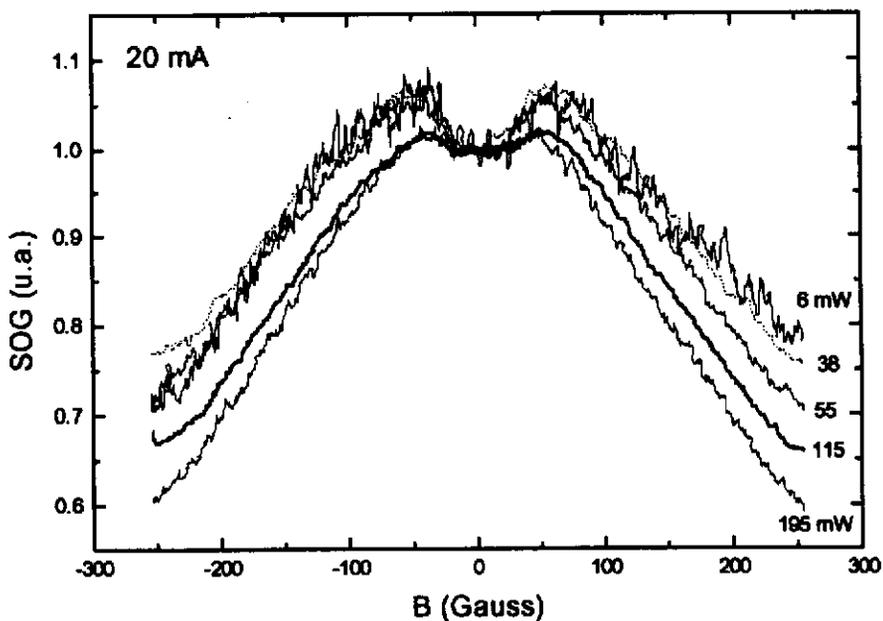


Fig.2.48 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio ( $i=20$  mA).

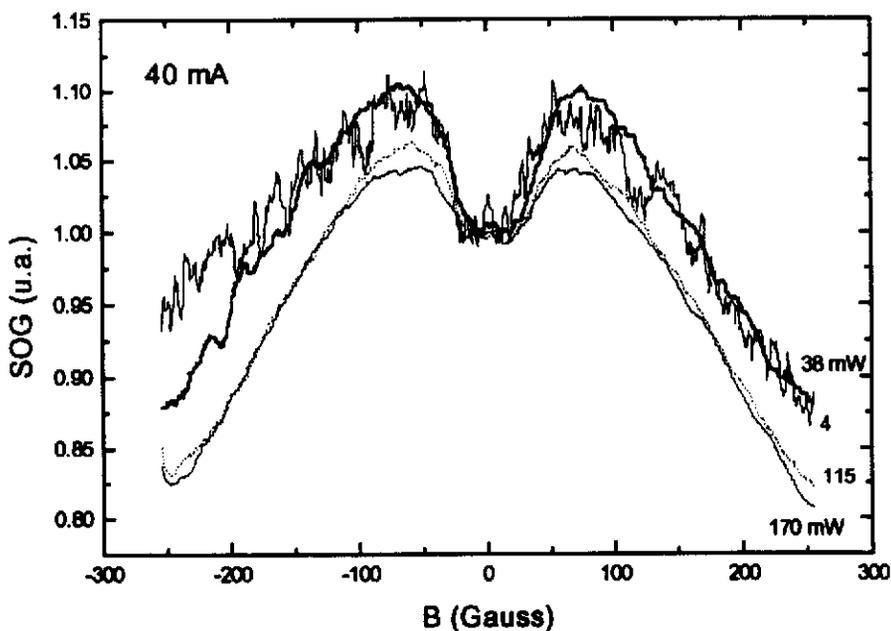


Fig.2.49 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio ( $i=40$  mA).

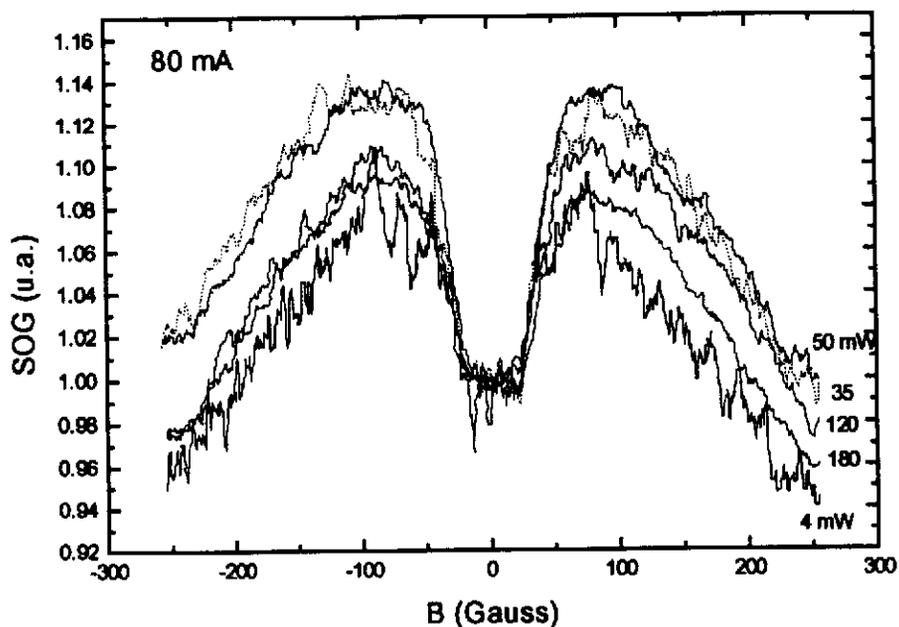


Fig.2.50 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio ( $i=80$  mA).

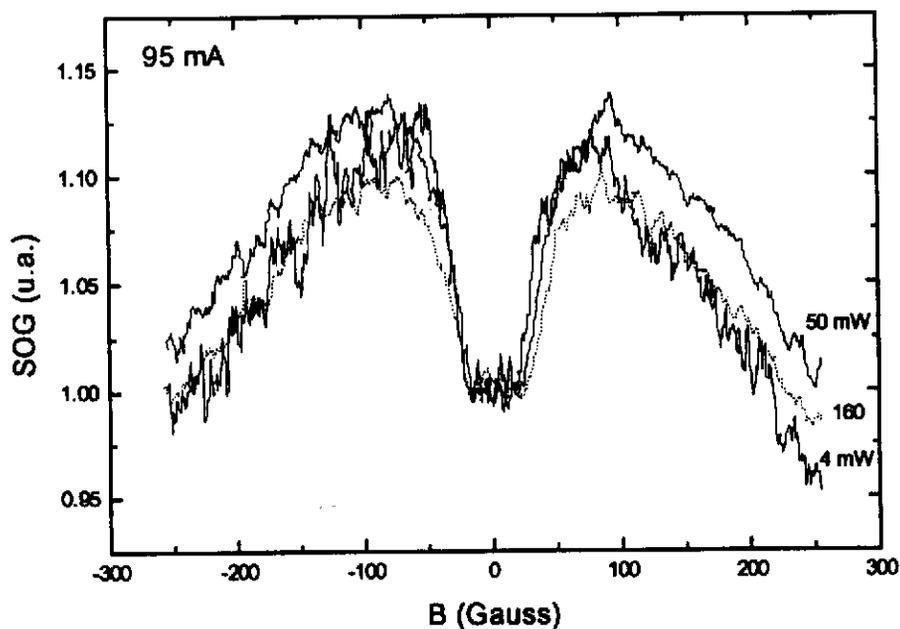


Fig.2.51 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  ${}^3P_0-{}^3D_1^0$  do titânio ( $i=95$  mA).

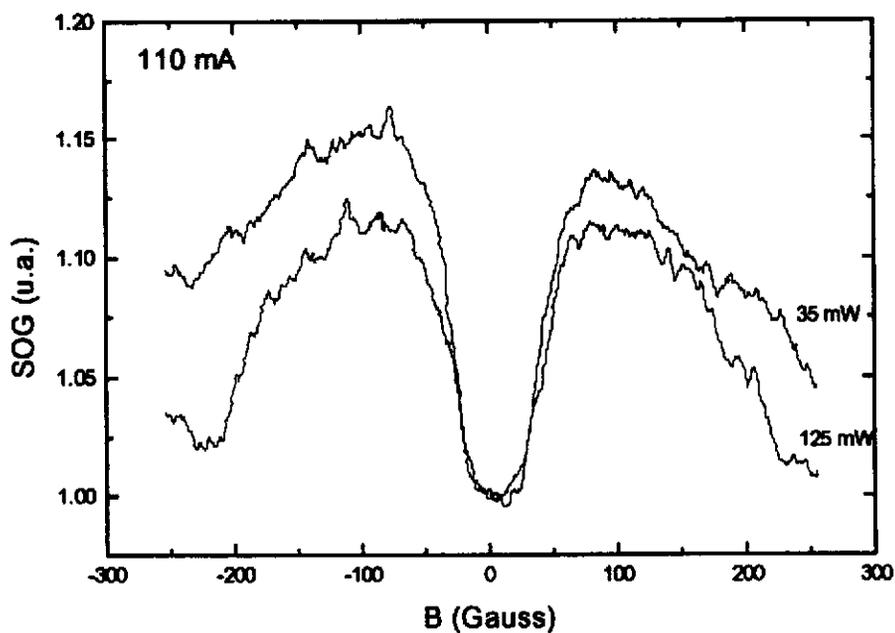


Fig.2.52 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  $^3P_0-^3D_1^0$  do titânio ( $i=110$  mA).

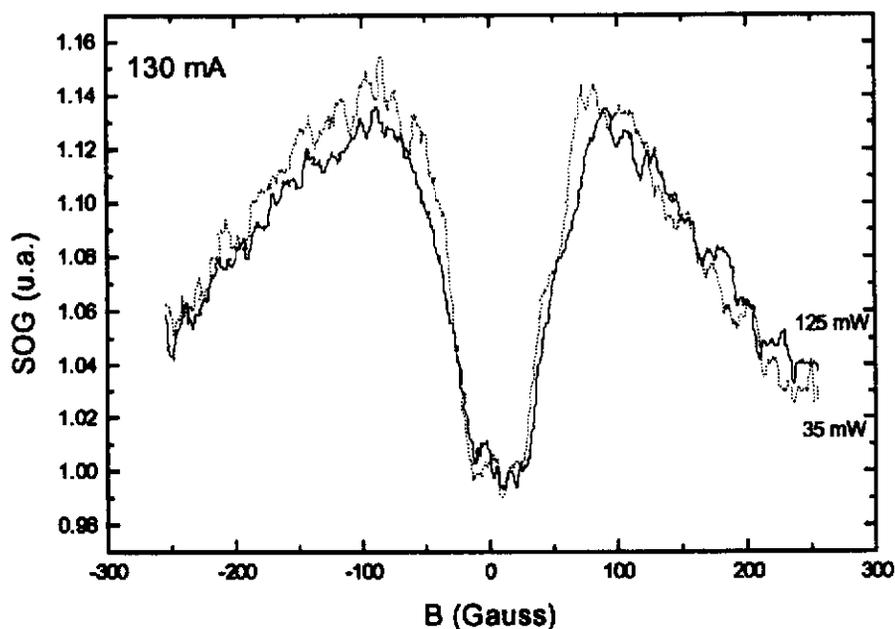


Fig.2.53 Sinal optogalvânico em função do campo magnético para a transição  $^3P_0-^3D_1^0$  do titânio ( $i=130$  mA).

As principais características das curvas de NLHE para o titânio obtidas com detecção optogalvânica e apresentadas nas Figs.2.46 a 2.53 são:

- As curvas mostram um aumento do sinal para campos baixos, correspondente ao efeito Hanle não-linear no nível superior da transição, seguido de um decréscimo que corresponde à varredura do perfil Doppler da transição. As curvas experimentais foram ajustadas a uma função que é a soma de uma gaussiana, correspondente ao decréscimo do sinal, e uma lorentziana, correspondente ao aumento devido ao NLHE. O patamar presente nas curvas experimentais, em torno de  $B=0$ , foi eliminado nestes ajustes.;

- As formas das curvas possuem uma grande dependência com a corrente na lâmpada, ao contrário dos resultados obtidos por *Beverini et al.*(2.26) para o Neônio e o Cálcio e descritos no final da seção anterior. A altura do aumento associado ao NLHE depende da potência do laser, como esperado, mas é também fortemente dependente da corrente na lâmpada. Sua largura, entretanto, depende pouco da corrente na lâmpada o que nos permite obter uma largura independente da corrente para o nível superior.

O decréscimo do sinal para valores maiores do campo, associado à varredura do perfil Doppler da transição, também depende da corrente. Considerando o ajuste da gaussiana a este decréscimo, obtemos larguras (FWHM) que variam de 270 G, para  $i=10$  mA, a 1360 G, para  $i=130$  mA. Estes valores correspondem, em frequência, a larguras que vão de 190 MHz a 950 MHz (FWHM), portanto bem menores do que o valor de 1600 MHz, obtido para a largura Doppler (FWHM) da transição a partir dos espectros da Fig.2.2. A razão para este comportamento ainda não é clara para nós. O decréscimo do sinal deve reproduzir a largura Doppler no limite onde esta é muito maior do que a largura homogênea. No nosso caso a razão entre elas é  $\leq 10$  (considerando o alargamento por potência) e a largura obtida a partir do decréscimo do sinal, nas curvas das Figs.2.46-2.53, pode não corresponder à largura Doppler real. Outra hipótese é que este comportamento esteja ligado a colisões que mudam a velocidade. Neste caso a variação do decréscimo com a corrente pode estar relacionado com a variação do tempo de vida do nível inferior metaestável, evidenciada na Fig.2.14.

Nas curvas das Fig.2.47-2.53 o valor obtido para o campo magnético, quando o sinal optogalvânico atinge metade de seu valor máximo, foi  $B_{HM} = 42 \pm 4$  G, onde a incerteza é o desvio padrão das várias medidas. Isto corresponde a uma largura  $FWHM = 2g_j \mu B_{HM} = 58 \pm 6$  MHz, para o nível superior da transição  $^3P_0 - ^3D_1^0$  do titânio. Este valor inclui a contribuição do alargamento por potência. Para estimar o parâmetro de saturação consideramos as expressões para o fator de aumento  $R$  dadas na ref.(2.26), para o caso de feixe com perfil de intensidade constante, e discutidas na seção anterior. Embora elas não sejam válidas para o nosso caso, uma vez que observamos variações de  $R$  com a corrente da lâmpada e não só com a potência do laser, obtivemos valores extremos para  $S$  entre 0.3 e 1, através das curvas das Figs.2.47-2.53. Estes valores são razoáveis se compararmos as potências do laser usadas nestas medidas com aquelas usadas para obter os espectros de IMOGS, onde pudemos estimar valores para  $S$  ao extrapolar as larguras homogêneas obtidas para potência nula (seção 2.1.4). Usando estes valores de  $S$ , estimamos para a largura homogênea, já descontada a contribuição do alargamento por potência, o valor de  $45 \pm 5$  MHz (FWHM). Uma vez que a largura radiativa  $A_{ki}/2\pi$  é igual a 0.54 MHz (2.33) o valor obtido para a largura do nível superior é essencialmente o valor da largura colisional na lâmpada.

Considerando que a largura homogênea é a soma das larguras dos níveis individuais da transição e comparando o resultado para a largura do nível superior da transição com o valor de  $140 \pm 20$  MHz (FWHM) obtido por IMOGS para a largura homogênea, já descontado o alargamento por potência, obtemos o valor de  $95 \pm 25$  MHz (FWHM) para a largura do nível inferior.

A largura estreita obtida para o nível superior talvez possa estar afetada por aprisionamento da radiação (*radiation trapping*) ou auto-absorção (2.1) que produz um tempo de vida efetivo maior do que o real. *Sasso et al.* (2.22) observam este fenômeno em lâmpadas de cátodo ôco para um nível do neônio, cujo tempo de vida torna-se comparável ao de um nível metaestável. *Tenenbaum et al.* (2.1) fazem comentários sobre o efeito, em experimentos com o urânio. Para que esta hipótese seja verificada é necessário considerar que a pressão associada ao titânio, na lâmpada, seja relativamente alta. Uma forma experimental de verificar esta hipótese é fazer medidas variando a pressão da lâmpada, quando devemos observar uma variação de  $\gamma_u$ . Como as lâmpadas que utilizamos foram celadas à mesma pressão, estas medidas não foram possíveis.

## 2.3 Conclusão

Neste capítulo apresentamos e discutimos medidas de espectroscopia não-linear de alta resolução no titânio, realizadas pela primeira vez com detecção optogalvânica. Foram utilizadas duas técnicas sub-Doppler: a *espectroscopia optogalvânica de intermodulação* (IMOGS) e o *efeito Hanle não-linear* (NLHE), também conhecido como cruzamento estimulado de níveis em campos nulos. Utilizamos também uma configuração particular de espectroscopia de saturação — diferente da utilizada no Capítulo 1 — combinada com detecção optogalvânica.

Todas as medidas foram realizadas na transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0$  deste elemento, em 592.2 nm, escolhida por ser do tipo  $J''=0 \rightarrow J'=1$ , portanto mais simples para uma análise dos resultados de NLHE. Esta é também uma transição relativamente intensa na região de lasers de corante. Ao sintonizar o laser em torno da transição, sua largura Doppler foi determinada como sendo igual a 1600 MHz (FWHM), o que corresponde a uma temperatura de 930 K para o titânio.

A partir das medidas de IMOGS e dos espectros sub-Doppler saturados, determinamos para esta transição:

- o número de onda correspondente ao pico do isótopo mais abundante:

$${}^{48}\text{Ti} ({}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1^0) = 16881.201 \pm 0.002 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1};$$

- os desvios isotópicos dos isótopos pares :  $\begin{cases} 46-48 \rightarrow 1760 \pm 20 \text{ MHz} \\ 46-50 \rightarrow 3435 \pm 25 \text{ MHz} \end{cases}$

Os isótopos ímpares, de massa 47 e 49, que possuem estrutura hiperfina, não foram detectados. Ao nível de precisão de nossas medidas, limitado pelo pedestal Doppler dos espectros intermodulados, pela razão sinal-ruído e pelos picos do interferômetro de Fabry-Perot utilizado para monitorar a linearidade da varredura do laser, não foi possível separar as contribuições dos desvios de massa específico e de campo para esta transição, através do gráfico de King. Para isto seria necessária uma precisão uma ou duas ordens de magnitude maior na determinação dos desvios isotópicos. Isto poderia ser conseguido com o uso de dois lasers estabilizados nos picos dos isótopos e com técnicas de batimento heteródino.

Pouca informação é atualmente disponível sobre desvios isotópicos no titânio. Os valores ópticos obtidos por nós são iguais a quase duas vezes os valores obtidos para outras quatro transições, relatados na literatura. Uma vez que o desvio de campo não deve ser significativo para elementos com a massa do titânio, é provável que o valor que medimos para esta transição tenha uma grande contribuição de desvio de massa específico. Nosso resultado estimula o interesse em mais estudos, tanto teóricos como experimentais, sobre desvios isotópicos no titânio;

- O fator de Landé do nível superior  ${}^3D_1^0$ , como sendo igual a  $0.49 \pm 0.02$ . Este valor está de acordo com o valor tabelado, mas possui uma precisão melhor. Neste caso utilizamos um campo magnético longitudinal na obtenção de espectros por IMOGS;

- A largura homogênea da transição, já descontada a contribuição do alargamento por potência:  $140 \pm 20$  MHz (FWHM). Este valor foi determinado através de ajustes dos

espectros intermodulados a expressões teóricas que consideram a influência de colisões que mudam a velocidade, e das larguras dos *dips* em espectros saturados.

A largura do nível superior foi determinada através do NLHE, com detecção optogalvânica, como sendo igual a  $45 \pm 5$  MHz (FWHM), descontada a contribuição do alargamento por potência. Comparando os resultados para as larguras obtidas por IMOGS e NLHE, obtemos um valor de  $95 \pm 25$  MHz, para a largura do nível inferior metaestável. A taxa de decaimento radiativo ( $A_{ki}/2\pi$ ) é igual a 0.54 MHz para esta transição. Portanto o valor que obtivemos para a largura do nível superior é basicamente o valor do alargamento por pressão na lâmpada. Descontando este valor da largura do nível inferior obtem-se 50 MHz. É possível que o aprisionamento da radiação também contribua para a largura do nível superior.

Apresentamos também um tratamento teórico por matriz densidade para o NLHE em uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  na presença de excitação colisional (por uma descarga elétrica) e na hipótese de que o preenchimento do nível inferior por emissão espontânea do nível superior é desprezível em relação a excitação por impacto de elétrons. Considerando casos de alargamento homogêneo e inhomogêneo vimos que as formas das curvas (fluorescência *versus* campo magnético) são qualitativamente iguais às curvas para um sistema de níveis fechado quando a população inicial do nível inferior, determinada pela descarga, é muito maior do que a do nível superior. As formas das curvas para o coeficiente de ganho dependem das taxas de excitação e decaimento colisional dos vários subníveis, que determinam suas populações iniciais. Para um sistema aberto pode ocorrer inversão de população. Neste caso a população do estado excitado sofre o decréscimo para campos baixos, em vez de um aumento.

## 2.4 Referências

- 2.1 J.Tenenbaum, E.Miron, S.Lavi, J.Liran, M.Strauss, J.Oreg, G.Erez, "Velocity changing collisions in saturation absorption of U", *J.Phys.B: At.Mol.Phys.*, **16**, 4543-4553 (1983)
- 2.2 F.M. Penning, *Physica* **8**, 137 (1928)
- 2.3 B.Barbieri, N.Beverini, A.Sasso, "Optogalvanic Spectroscopy", *Rev.Mod.Phys.* **62**(3), 603-644 (1990)
- 2.4 K.Ernst, M.Inguscio, "Unconventional techniques in laser spectroscopy", *Riv. N. Cimento*, **2**, 1-66 (1988)
- 2.5 N. Beverini, M. Galli, M.Inguscio, F. Strumia, G. Bionducci, "Intermodulated optogalvanic Zeeman spectroscopy in a hollow-cathode discharge", *Opt.Commun.* **43**(4), 261-264 (1982)
- 2.6 A.Mirage, D.Pereira, F.C.Cruz, A.Scalabrin, "Determination of the saturation parameter of electronic transition in a Uranium-Neon hollow-cathode discharge by optogalvanic spectroscopy", *N. Cimento* **14 D**(6),605-610 (1992)
- 2.7 H.D.Wohlfahrt, E.B.Shera, M.V.Hoehm, Y.Yamazaki, R.M.Steffen, *Phys.Rev. C*, **23**(1), "Nuclear charge distribution in  $1f_{7/2}$ -shell nuclei from muonic x-ray measurements", 533-548 (1981)
- 2.8 Y.Maruyama, Y.Suzuki, T.Arisawa, K.Shiba, "Laser isotope separation of titanium by two-step photoionization", *Appl.Phys. B* **44**, 143-166 (1987)
- 2.9 L.Gianfrani, O.Monda, A.Sasso, M.I.Schisano, G.M.Tino, M.Inguscio, "Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I e Ti II", *Opt.Comm.* **83**(5&6), 300-306 (1991)
- 2.10 P.Forsberg, "The spectrum and term system of neutral Titanium, Ti I", *Phys. Scripta* **44**, 446-476 (1991)
- 2.1 C.E.Moore, "Atomic Energy Levels", vol.1, NSRDS-NBS 35 (1971)
- 2.12 D.R.Lid, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 72<sup>nd</sup> Edition (1991-1992)
- 2.13 W.H.King, "Isotope Shift in Atomic Spectra", Plenum Press (1984)
- 2.14 A.Aspect, J.Bauche, M.Godefroid, P.Grangier, J.E.Hansen, N.Vaeck, "Experimental and MCHF isotope shifts of strongly perturbed levels in Ca I and Sr I", *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 4077-4099 (1991)
- 2.15 L.Gianfrani, A.Sasso, G.M.Tino, M.Inguscio, "Experimental indication of a nuclear volume contribution to the isotope shift of atomic oxygen", *Opt.Comm.* **78**(2), 158-162 (1990)
- 2.16 J.Bauche and R.J.Champeau, *Adv.At.Mol.Phys.*, **12**, 39(1976)
- 2.17 F.C. Cruz, A. Mirage, J.V.B. Gomide, A. Scalabrin, D. Pereira, "Wavenumber and isotopic shifts of the  $^3P_0$ - $^3D_1$  transition of titanium", *Opt. Commun.* **106**(1,2 & 3), 59-64 (1994)
- 2.18 Zeeman IMOGS
- 2.19 Ch. Hertzler, H.J.Foth, "Sub-Doppler polarization spectra of He, N<sub>2</sub> and Ar<sup>+</sup> recorded in discharges", *Chem.Phys.Lett.*, **166**(5&6), 551-559 (1990)

- 2.20 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, M.G.Destro, C.Schwab, A.Mirage, "Análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no urânio", *Rev.Bras.Fís.Aplic.Instrum.* 7(3), 108-113 (1992)
- 2.21 B.Barbieri, N.Beverini, M.Galli, M.Inguscio, F.Strumia, "A hollow cathode for high-resolution spectroscopy: application to uranium", *N.Cimento* 4D(2), 172-180 (1984)
- 2.22 A.Sasso, G.M.Tino, M.Inguscio, N.Beverini, M.Francesconi, "Investigation of collisional lineshapes of neon transitions in noble gases mixtures", *N.Cimento* 10D(8), 941-957 (1988)
- 2.23 L.N.Novikov, G.V.Skrotskii, G.I.Solomakho, "The Hanle Effect", *Sov.Phys.-Usp.*, 17 (4), 542-557 (1975)
- 2.24 U.Fano, "Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques", *Reviews of Modern Physics*, 29(1), 74-93 (1957).
- 2.25 N.Sokabe, Y.Tamura, K.Matsushima, A.Murai, "Nonlinear level crossing in the infrared transitions of optically pumped far infrared laser media", *Int.J.Inf.Mill.Waves*, 8(9), (1987)
- 2.26 N.Beverini, K.Ernst, M.Inguscio, F.Strumia, "Optogalvanic Nonlinear Hanle effect by a singly-frequency laser: a quantitative analysis", *Appl.Phys.B* 37, 17-29 (1985)
- 2.27 K.P.Zetie, R.B.Warrington, M.J.D.Macpherson, D.N.Stacey, "Interpretation of nonlinear Faraday rotation in samarium vapour", *Opt.Commun.*, 91 (3&4), 210-214 (1992)
- 2.28 A.Weis, J.Wurster, S.I.Kanorsky, "Quantitative interpretation of the nonlinear Faraday effect as a Hanle effect of a light-induced birefringence", *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(4), 716-724 (1993).
- 2.29 P.Jungner, T.Fellman, B.Stahlberg, "Forward scattering induced by laser fields in atomic  $J=1 \rightarrow J=0$  systems", *Opt.Commun.*, 73 (1), 38-42 (1989)
- 2.30 S.Wolfram, "Mathematica: a system for doing mathematics by computer", 2<sup>nd</sup> Edition, Addison-Wesley (1991)
- 2.31 I.S.GradshTEyn e I.M.Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products, Corrected and Enlarged Edition", Academic Press (1980)
- 2.32 C.G.S.Costa, "Espectroscopia optogalvânica em lâmpadas de de catodo ôco contendo argônio", Tese de Mestrado, UNICAMP, (1989); C.G.S.Costa, A.Scalabrin, A.Mirage, "A simple method for the optogalvanic detection of argon ion transitions in hollow cathode lamps", *N.Cimento D* 14(6) 613-616 (1992)
- 2.33 W.L.Wiese, J.R.Fuhr, "Atomic transition probabilities for Scandium and Titanium (A critical data compilation of allowed lines)", *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 4(2), 263- (1975)

### Capítulo 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do argônio iônico (Ar II)

Os lasers iônicos de gases nobres ( $\text{Ar}^+$  e  $\text{Kr}^+$ ) são as fontes de radiação CW coerente de maior potência atualmente disponíveis no visível e no ultravioleta. Os modelos comerciais fornecem potências de até 25 W e níveis mais altos são alcançados em modelos de laboratório. Desde a invenção destes lasers muito esforço vem sendo dedicado à compreensão de seus mecanismos e à melhora de desempenho. A tecnologia destes lasers atualmente encontra-se bem desenvolvida e existe uma série de artigos de revisão disponíveis na literatura (3.1).

Sabe-se que a inclusão de um campo magnético axial ao longo do tubo de descarga pode aumentar a potência destes lasers. Os modelos comerciais são equipados com um solenóide que produz campos axiais entre 0.08 e 0.12 T. Assim um fator de quatro é tipicamente observado no aumento de potência para várias transições tanto do  $\text{Ar}^+$  como do  $\text{Kr}^+$  (1.8). Apesar do grande número de estudos, as razões para este aumento não eram bem entendidas, sendo ele atribuído essencialmente a um efeito de magnetoplasma, que confinaria os elétrons e íons ao longo do eixo do tubo de descarga. Esta explicação não era completamente satisfatória, em particular por não explicar as diferenças de aumento observadas para transições que envolviam diferentes números quânticos  $J'$  e  $J''$ . Somente em 1983 foi observado, por Strumia (3.2), que este aumento é causado em parte pelo efeito de magnetoplasma e em parte pelo efeito Hanle não-linear (NLHE). Da mesma forma que o NLHE leva, em geral, a um aumento de absorção, como discutimos no capítulo 2, para um meio com população invertida ele leva a um aumento do ganho. Para o caso real de um laser, o cálculo do aumento de potência devido ao NLHE é mais complicado porque o processo é altamente não-linear. Neste caso o aumento do ganho leva a um aumento da saturação que leva novamente a um aumento do ganho, tendo-se aí um mecanismo de realimentação positiva (3.2).

Sendo assim, o estudo do efeito Hanle não-linear apresenta um particular interesse em física de lasers (1.8), pois pode ser usado para otimizar a potência de algumas linhas. Em particular, um aumento do ganho para transições do Ar II e III, no ultravioleta, pode ser de grande interesse devido à escassez de linhas lasers nesta região.

Neste trabalho nós consideramos o efeito Hanle não-linear em transições laser do  $\text{Ar}^+$ , excitado numa descarga de catodo ôco (*hollow-cathode discharge*). Foram estudadas as transições correspondentes às linhas mais importantes do laser de  $\text{Ar}^+$ , nos comprimentos de onda de 5145 Å ( $4s^2P_{3/2} \rightarrow 4p^4D_{5/2}^0$ ), 5017 Å ( $3d^2D_{3/2} \rightarrow 4p^2F_{5/2}^0$ ), 4965 Å ( $4s^2P_{1/2} \rightarrow 4p^2D_{3/2}^0$ ), 4880 Å ( $4s^2P_{3/2} \rightarrow 4p^2D_{5/2}^0$ ), 4765 Å ( $4s^2P_{1/2} \rightarrow 4p^2P_{3/2}^0$ ) e 4580 Å ( $4s^2P_{1/2} \rightarrow 4p^2S_{1/2}^0$ ). O diagrama destes níveis é apresentado na Figura 3.1. Para as transições em 5145, 4965, 4880 e 4765 Å, o nível superior pertence à configuração  $[\text{Ne}]3s^23p^44p$  enquanto os nível inferior pertence à configuração  $[\text{Ne}]3s^23p^44s$ . Nós conseguimos observar o NLHE no nível superior das transições estudadas, mas não no nível inferior. Para as transições em 5145, 4965, 4880 e 4765 Å utilizamos detecção optogalvânica. Para as transições em 4965 e 4765 Å utilizamos, em adição, detecção da fluorescência das transições em 4727 Å ( $4s^2P_{3/2} \rightarrow 4p^2D_{3/2}^0$ ) e 4545 Å ( $4s^2P_{3/2} \rightarrow 4p^2P_{3/2}^0$ ) que partem, respectivamente, do mesmo nível superior. O NLHE não foi observado por

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

nós para a transição em 5145 Å, provavelmente devido à maior intensidade de saturação desta transição. Entre os resultados obtidos está a determinação da largura homogênea do nível superior metaestável das transições em 4965, 4880 e 4765 Å. Uma discussão sobre os resultados obtidos com detecção optogalvânica, comparados aos de fluorescência, é apresentada.

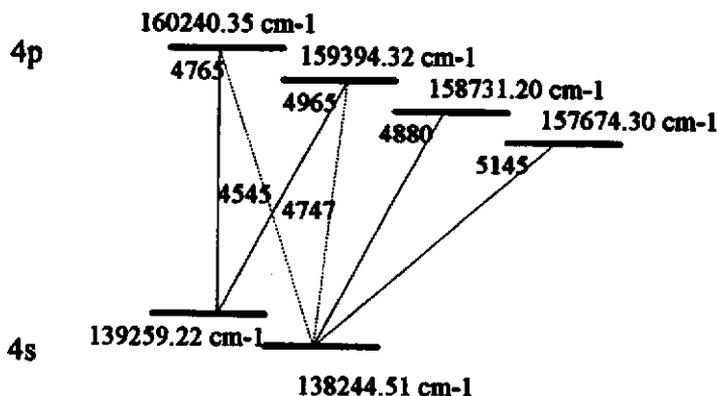


Fig.3.1 Diagrama de níveis das transições laser do Ar<sup>+</sup> consideradas neste trabalho.

Até agora poucos trabalhos existem sobre NLHE em transições laser e, em particular, não temos conhecimento de trabalhos em descargas de catodo ôco. Elas diferem das descargas utilizadas comumente em lasers de Ar<sup>+</sup> (*arc discharges*), mas as condições de pressão são semelhantes. Nossos resultados podem então ser confrontados com resultados obtidos utilizando tubos de lasers de Ar<sup>+</sup>. Além disto eles podem ser de interesse também para lasers de catodo ôco, que operam com misturas de gases nobres. O tipo de descarga elétrica nestes lasers é o mesmo da que utilizamos, mas as condições de pressão são diferentes. Como exemplos temos os lasers de He-Kr e He-Ar, onde as transições mais intensas são as do Kr<sup>+</sup>, em 4694 Å, e do Ar<sup>+</sup>, em 4765 Å (entre as transições que estudamos esta é, aliás, a que apresenta a maior intensidade de fluorescência e maior magnitude do sinal optogalvânico). O nível superior destas transições é excitado seletivamente através de colisões com átomos de hélio metaestáveis. Uma característica interessante destes lasers é que eles oscilam num único modo longitudinal, sem necessidade de nenhuma seleção óptica de modos. A razão atribuída para isto é que o alargamento colisional da curva de ganho é grande, devido às pressões relativamente altas usadas nestes lasers, de 15 a 30 Torr.

Na próxima seção discutimos, qualitativamente, o NLHE para os tipos de transições que estudamos. A seção 3.2 apresenta os resultados experimentais. Inicialmente mostramos os espectros de fluorescência da lâmpada, onde observam-se as transições iônicas (seção 3.2.1). Em seguida apresentamos as curvas de dependência do sinal optogalvânico com a corrente na lâmpada e potência do laser (seção 3.2.2). Finalmente mostramos as curvas de variação do SOG com o campo magnético, para as quatro transições, e da fluorescência em 4727 e 4545 Å com o campo magnético (seções 3.2.3 e 3.2.4). Uma discussão dos resultados experimentais é apresentada na seção 3.3.

### 3.1 O efeito Hanle não-linear em transições $1/2 \rightarrow 1/2$ , $1/2 \rightarrow 3/2$ , $3/2 \rightarrow 3/2$ e $3/2 \rightarrow 5/2$

Nesta seção discutimos as formas das curvas esperadas para o NLHE em transições ( $J'' \rightarrow J'$ ) do tipo  $1/2 \rightarrow 1/2$  (458 nm),  $1/2 \rightarrow 3/2$  (496 e 476 nm),  $3/2 \rightarrow 3/2$  (472.7 nm) e  $3/2 \rightarrow 5/2$  (488 e 514 nm). Como vimos nas seções 2.2.1 e 2.2.2, para uma transição  $0 \rightarrow 1$  (tipo-V) com alargamento inhomogêneo, devemos observar um aumento do coeficiente de absorção devido ao NLHE no nível superior, com a configuração experimental da Fig.2.43. No caso da largura Doppler ser muito maior do que a largura homogênea, devemos observar um posterior decréscimo da absorção (ou fluorescência) com o campo magnético, correspondente à varredura do perfil Doppler da transição. Este decréscimo deve ser gaussiano, com uma largura correspondente à largura Doppler da transição (seção 2.2.1). O NLHE relaciona-se com a coerência entre os subníveis superiores, como indicado no diagrama abaixo (Fig.3.2):

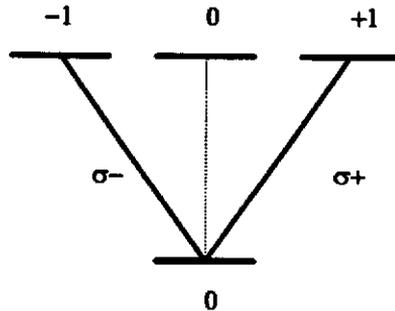


Fig.3.2 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=0 \rightarrow J'=1$  quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético.

Quando o nível inferior também possui degenerescência, coerências entre subníveis inferiores podem ser criadas. Neste caso, e quando os níveis superiores e inferiores apresentam fatores de Landé bem diferentes, pode-se observar um aumento de absorção, com larguras diferentes ( $2g_J \mu_B \neq 2g_{J'} \mu_B$ ) nas curvas experimentais, correspondendo ao NLHE em cada nível. A Figura 3.3 ilustra a situação para uma transição  $J''=1 \rightarrow J'=1$ .

3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do  $\text{Ar}^+$

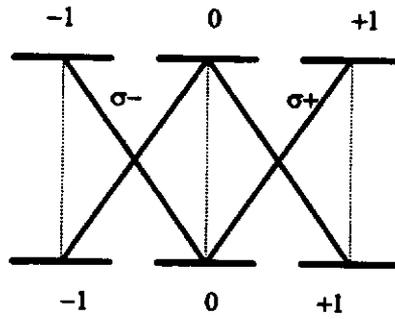


Fig.3.3 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=1 \rightarrow J'=1$  quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético.

As Figuras 3.4 a 3.6 mostram os diagramas de níveis para as transições do  $\text{Ar}^+$ , estudadas por nós.

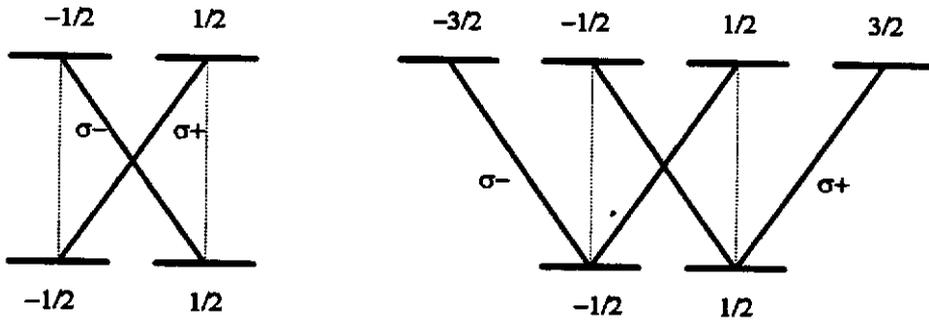


Fig.3.4 Diagramas de níveis para transições  $J''=1/2 \rightarrow J'=1/2$  e  $J''=1/2 \rightarrow J'=3/2$ , quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético.

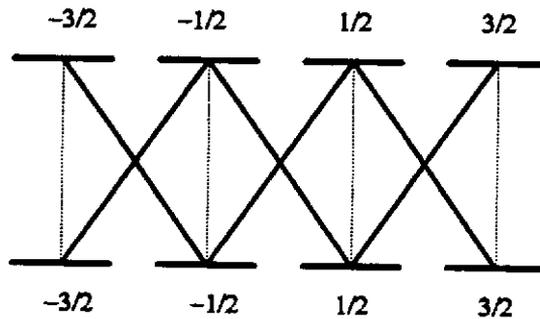


Fig.3.5 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=3/2 \rightarrow J'=3/2$  quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético.

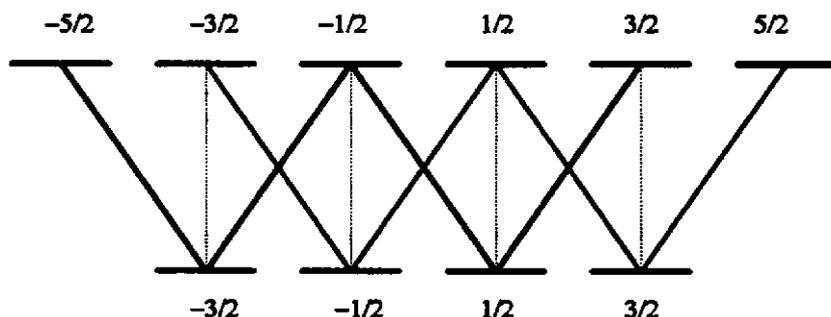


Fig.3.6 Diagrama de níveis para uma transição  $J''=3/2 \rightarrow J'=5/2$  quando o vetor de polarização da luz é perpendicular ao campo magnético.

Para o caso  $1/2 \rightarrow 1/2$ , não se observa o NLHE porque, na configuração experimental da Fig.2.43, não há coerência induzida pelo laser entre os vários subníveis. Isto foi observado por nós para a transição 458 nm e por Strumia (3.3) para a mesma transição, em tubos de lasers de  $\text{Ar}^+$ .

Para o caso  $1/2 \rightarrow 3/2$  (Fig.3.4) a configuração é semelhante ao caso  $0 \rightarrow 1$ , mas onde agora temos duas transições tipo-V, se desprezarmos a emissão espontânea  $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$  dos subníveis superiores para os inferiores. As probabilidades de transição  $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$  e  $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$  diferem na razão de 1:3. Assim as curvas de NLHE correspondentes a cada transição tipo-V, separadamente, seriam assimétricas; porém as duas curvas somadas se compensam e a curva final deve ser simétrica. Não observa-se NLHE correspondente ao nível inferior. As curvas esperadas para o caso  $1/2 \rightarrow 3/2$  são então essencialmente iguais às do caso  $0 \rightarrow 1$ , com um aumento de absorção correspondendo ao NLHE no nível superior.

Para o caso  $3/2 \rightarrow 3/2$  (Fig.3.5) coerências podem ser criadas entre os subníveis inferiores e superiores. Se o fatores de Landé  $g_j$  e  $g_j'$  diferem, devemos então ver um aumento associado ao NLHE em cada nível, com larguras diferentes.

As mesmas considerações se aplicam ao caso  $3/2 \rightarrow 5/2$  (Fig.3.6). A diferença é que, neste caso, coerências de ordem mais altas entre subníveis Zeeman, com  $\Delta m = \pm 4$ , podem acontecer (1.8). Estas coerências foram observadas por *Ducloy* (3.4),(3.5) numa transição do tipo  $1 \rightarrow 2$  do neônio, observada numa descarga de laser de He-Ne. Elas ocorrem em altos níveis de saturação e as curvas de NLHE são mais complexas neste caso. Um tratamento completo destes efeitos podem ser encontrados nas refs.(3.4),(3.5),(3.6),(3.7).

Coerências de ordem mais alta foram também observadas por *Eichhorn et al.* (3.8) para transições  $7/2 \rightarrow 5/2$ , num experimento com um feixe de  $\text{Ar}^+$ . Uma análise teórica em termos de tensores estatísticos foi feita por eles, permitindo reproduzir as curvas experimentais complexas e determinar o tempo de vida médio do nível superior  $5/2$ .

## 3.2 Resultados Experimentais

Todas as medidas com o  $\text{Ar}^+$  foram realizadas com as mesmas lâmpadas de catodo ôco descritas no capítulo 2. O elemento do catodo foi o titânio. As lâmpadas foram operadas com pressões fixas em torno de 1 Torr. Utilizamos um laser de  $\text{Ar}^+$ , descrito no Apêndice A, e solenóides construídos por nós para a produção de campos magnéticos longitudinais. Estes solenóides foram calibrados com gaussímetros das marcas *F.W.Bell*, Modelo 4048 e *Walker, Scientif Inc.*, Modelo MG-3D.

Obtivemos espectros de fluorescência da lâmpada, de 4500 a 5200 Å, a diversos valores de corrente. Utilizamos para isto um monocromador duplo SPEX, com resolução máxima de 0.5 Å. A partir destes espectros identificamos várias transições do Ar I, Ar II e Ti I. Os espectros são apresentados na próxima seção.

As medidas de NLHE foram realizadas com detecção optogalvânica para as transições 5145, 4965, 4880 e 4765 Å. O laser de  $\text{Ar}^+$  foi utilizado em regime *single-line*, mas não *monomodo*. A seleção das cada linha é realizada por um prisma intracavidade, posicionado antes do espelho *high-reflector*. Nestas condições cada linha do laser apresenta uma largura de ganho de 6 GHz (FWHM), com uma separação entre os modos longitudinais da ordem de 76 MHz.

Realizamos também medidas da fluorescência das linhas 472.7 nm e 454.5 nm. Estas linhas também foram identificadas nos espectros mencionados acima. Elas compartilham o nível superior com a linhas 496 e 476 nm, respectivamente. Assim, fizemos a excitação com a transição 496 nm (476 nm), modulada pelo *chopper*, e detectamos, com um *lock-in*, a fluorescência no comprimento de onda de 472.7 nm (454.5 nm), selecionado pelo monocromador. Fizemos desta forma uma medida indireta do NLHE no nível superior das transições em 496 e 476 nm, que será comparada com a medida feita com detecção optogalvânica.

### 3.2.1 Espectroscopia de fluorescência em lâmpadas de catodo ôco

As Figuras 3.7 a 3.17 apresentam os espectros de fluorescência da lâmpada de catodo ôco utilizada, na região entre 4500 e 5290 Å. As transições estão indicadas nas figuras. Vemos uma grande quantidade de linhas do Ti I, assim como linhas do Ar I e Ar II. As transições laser do Ar II também estão indicadas.

Nestes espectros observa-se uma grande quantidade de linhas do Ti I, que possuem grande intensidade. Isto indica uma densidade considerável deste elemento na descarga, o que é uma indicação em favor da hipótese de aprisionamento da radiação para a transição do Ti I estudada no capítulo 2. Muitas das linhas tabeladas do Ar I não aparecem nos espectros, enquanto as linhas do Ar II, de mesma intensidade, são muito mais frequentes. Isto sugere que temos uma apreciável densidade de íons  $Ar^+$ , em relação a átomos neutros.

As transições laser, nas quais discute-se o NLHE neste capítulo, são facilmente identificáveis. Existem linhas do titânio próximas a algumas destas transições, mas a possibilidade de haver uma superposição é descartada porque a separação é bem maior do que a largura de linha do laser, de modo que este não poderia excitar simultaneamente outras transições que não as do Ar II. Por exemplo, próximo à linha laser 5145.319 Å do Ar II, temos uma transição do Ti I, em 5145.465 Å. Esta transição possui uma intensidade tabelada (3.9) mais de duas vezes menor. A separação em frequência entre elas é de 16.54 GHz, portanto maior do que a largura de linha do laser de  $Ar^+$ . Próximo às linhas 4965.073 Å e 4879.860 do Ar II temos transições do Ti I em 4964.713 Å e 4880.922 Å, respectivamente, possuindo intensidades tabeladas cinco e dez vezes menor (3.9). A separação em frequência é de 43.81 e 133.76 GHz. Para a linha 4764.862 Å do Ar II, temos a transição 4764.535 Å do Ti II, distante 43.21 GHz da primeira e cuja intensidade é desprezível.

Podemos fazer duas observações interessantes sobre a fluorescência das linhas laser do Ar II: a primeira é que das quatro transições laser do Ar II que consideramos neste capítulo, a 4765 Å é a que apresenta maior intensidade nos espectros de fluorescência, além de ser a que apresenta o maior sinal optogalvânico; a outra é que observando as curvas de variação da intensidade de fluorescência com a corrente na lâmpada (Figs.3.18-3.20), para estas transições, observamos que a dependência parece ser linear, em vez de quadrática, como no caso das descargas de lasers (3.10). Como a corrente é proporcional à densidade eletrônica, isto sugere que a excitação destas transições em descargas de catodo ôco se dá através de uma única colisão (uma dependência quadrática indica excitação por duas colisões). Estas seriam evidências em favor do modelo de *Bennet* (3.11), para excitação em descargas de lasers de  $Ar^+$ . Este modelo baseia-se na observação de que, sob colisões de átomos neutros com elétrons velozes,  $Ar+e \rightarrow (Ar^+)^*+2e$ , os níveis lasers superiores 4p são preferivelmente populados em relação aos níveis inferiores 4s (3.11). Este modelo não é bem aceito para descargas de lasers porque, neste caso, observa-se uma dependência quadrática da fluorescência com a corrente. Além disto ele prevê uma maior intensidade da linha 4765 Å, em relação a 4880

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

e 5145 Å, o que não se observa para os lasers de Ar<sup>+</sup>. Em descargas de lasers ou em descargas de cátodo ôco os elétrons entretanto não possuem energia suficiente para excitação dos níveis do Ar<sup>+</sup> por uma única colisão.

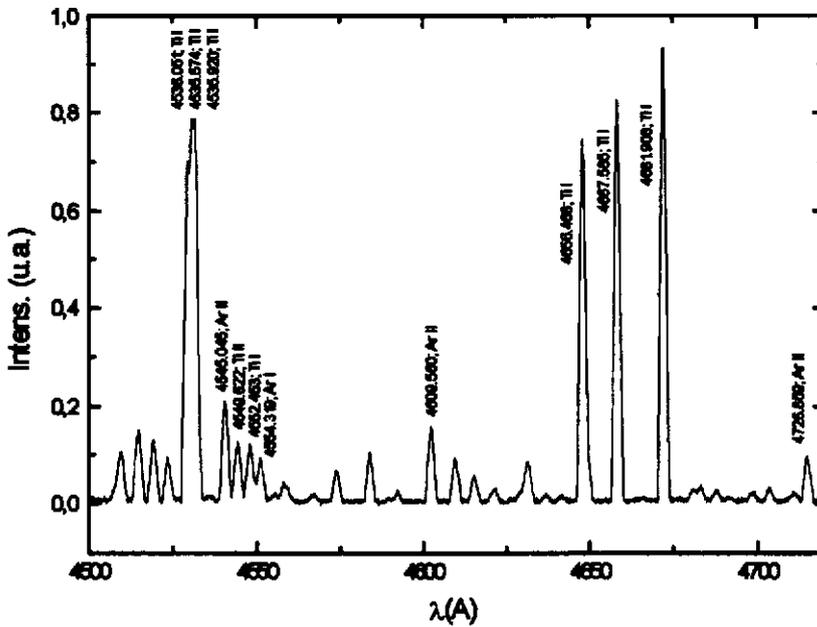


Fig.3.7 Espectro de fluorescência da lâmpada de cátodo ôco (Parte 1).

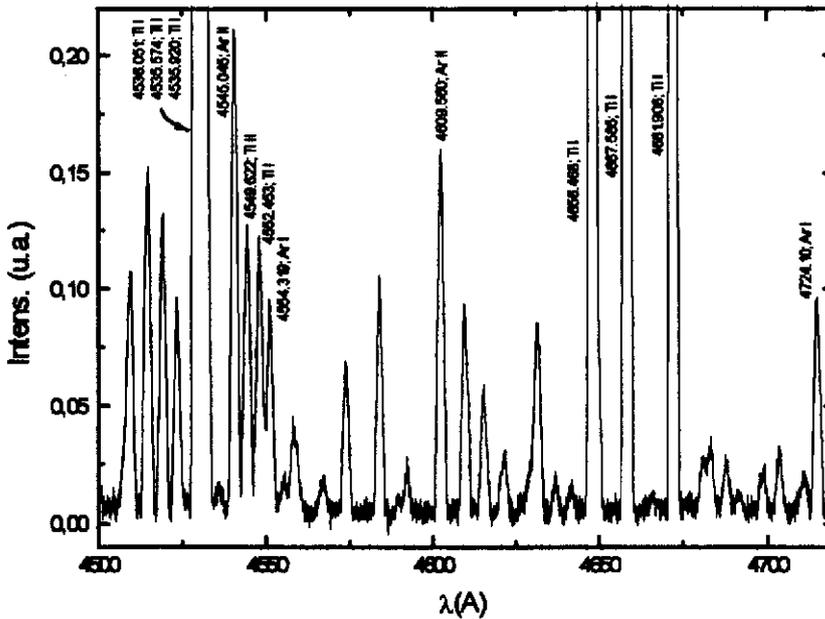
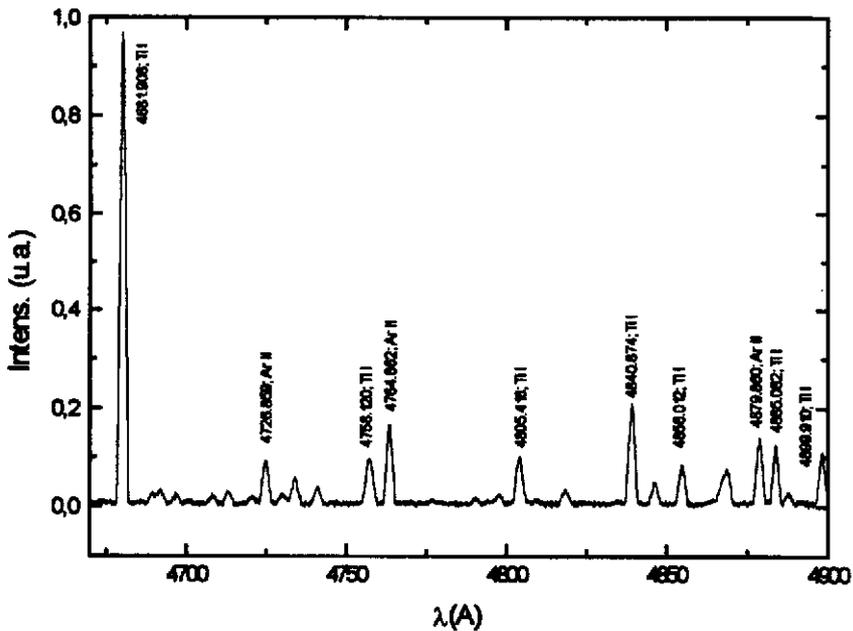
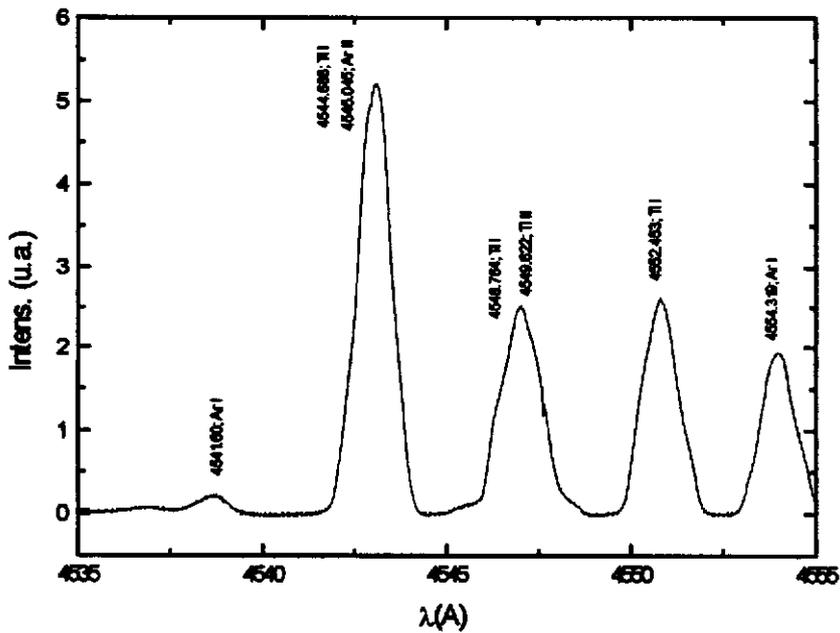


Fig.3.8 Espectro ampliado da figura anterior.



### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

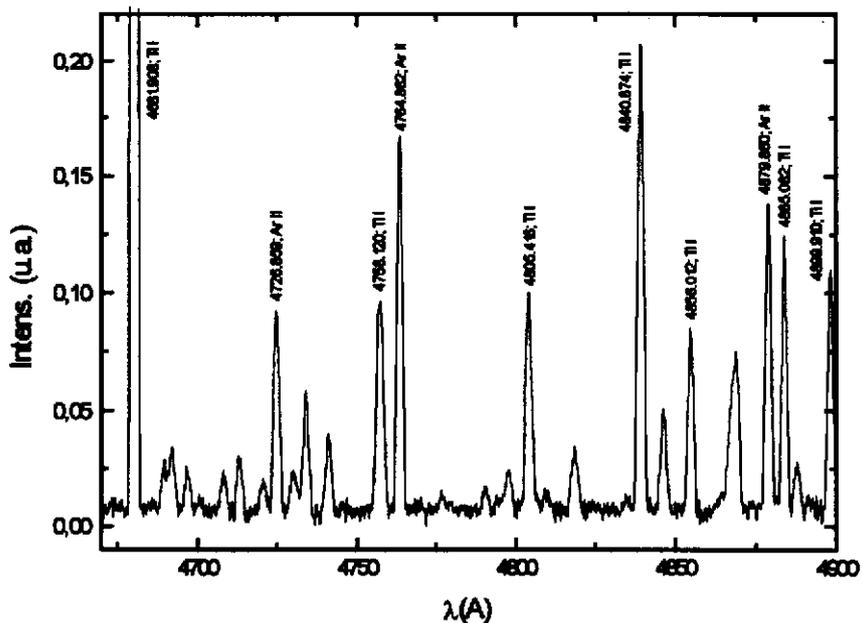


Fig.3.11 Espectro ampliado da figura anterior.

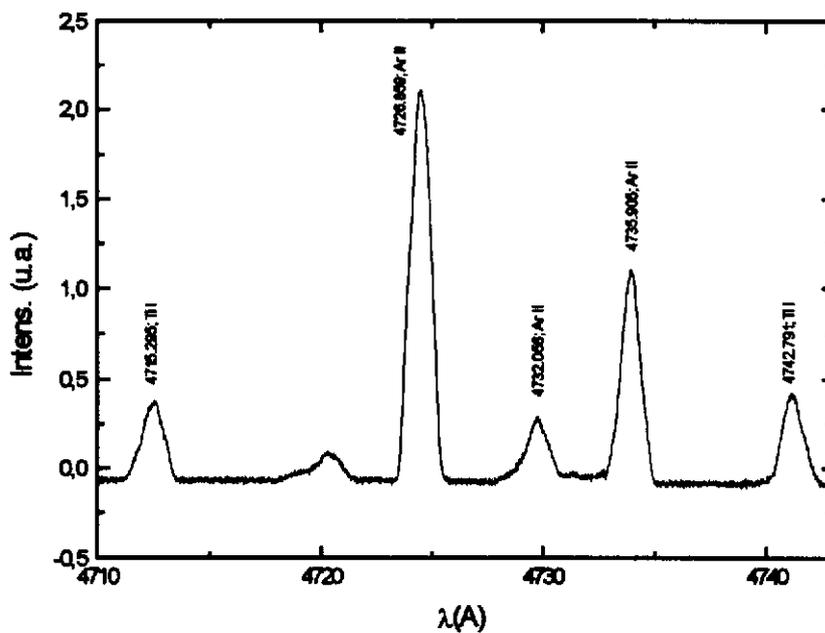


Fig.3.12 Detalhe do espectro da Fig. 3.11, obtido com maior resolução.

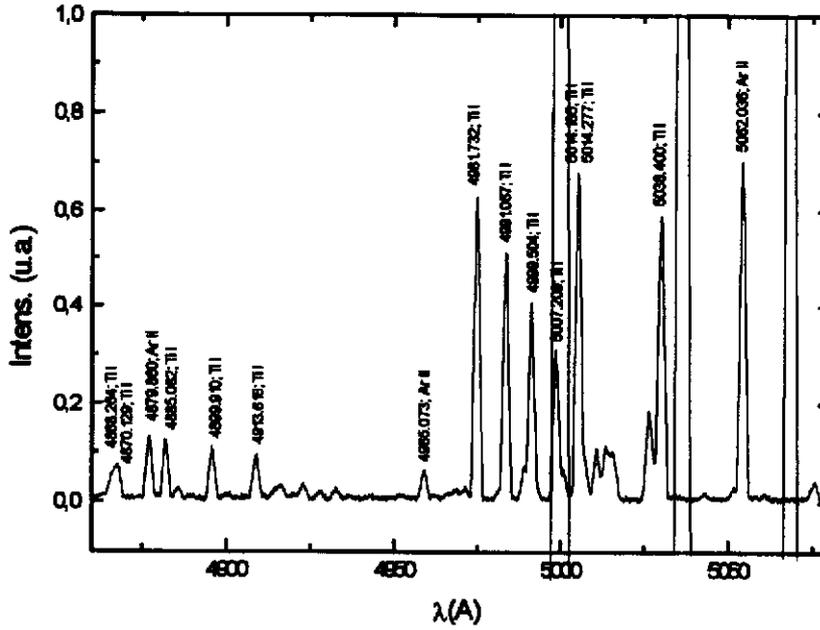


Fig.3.13 Espectro de fluorescência da lâmpada de catodo ôco (Parte 3).

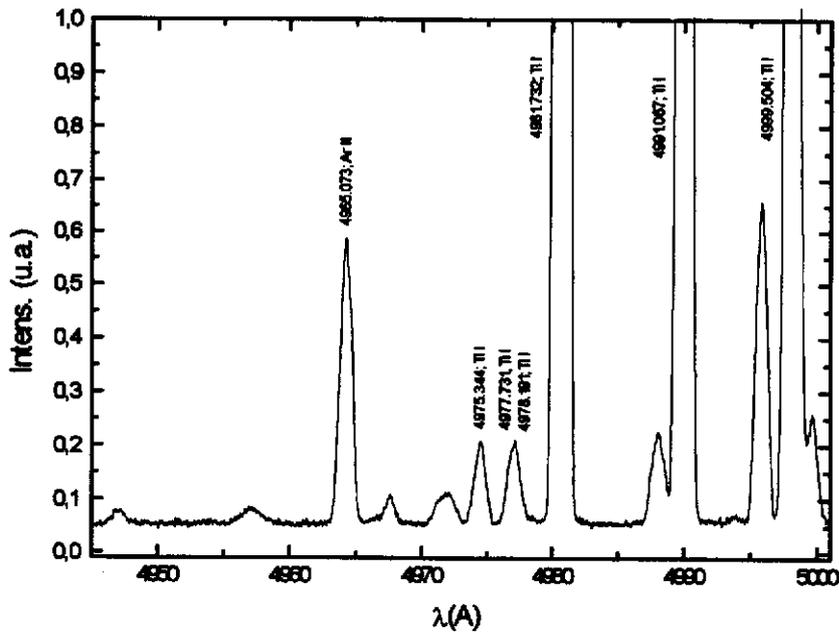


Fig.3.14 Detalhe ampliado, e com maior resolução, da figura anterior.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

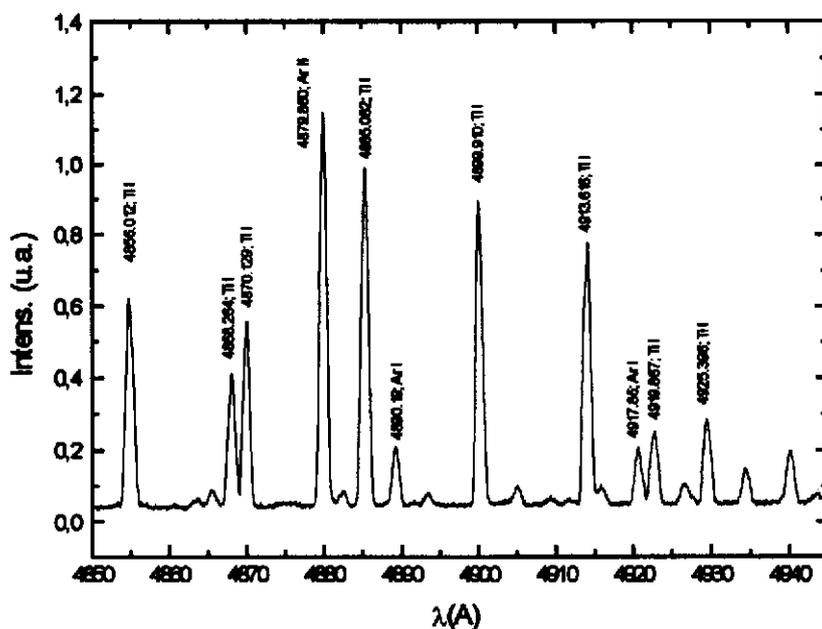


Fig.3.15 Detalhe ampliado, e com maior resolução, da Fig.3.11.

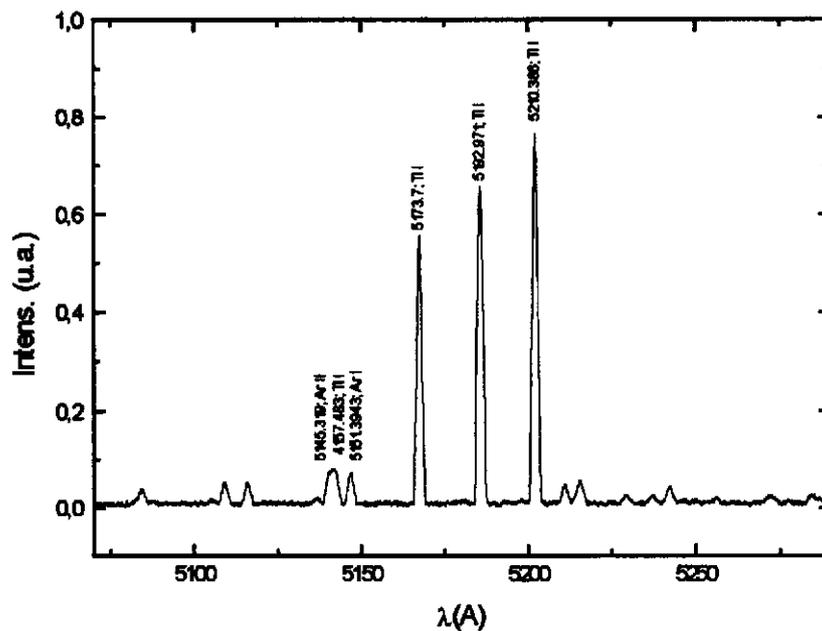


Fig 3.16 Espectro de fluorescência da lâmpada de catodo ôco (Parte 4).

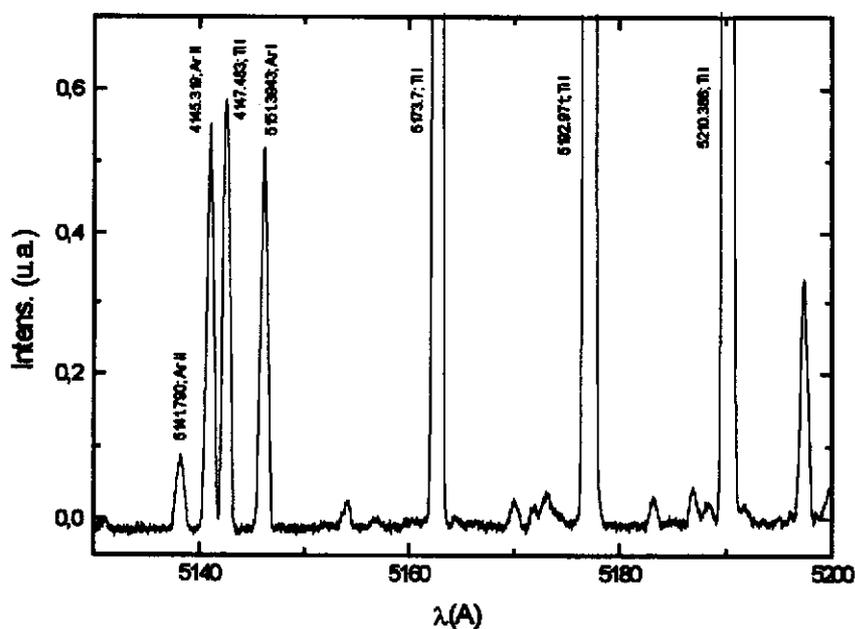


Fig.3.17 Detalhe ampliado, e com maior resolução, da figura anterior.

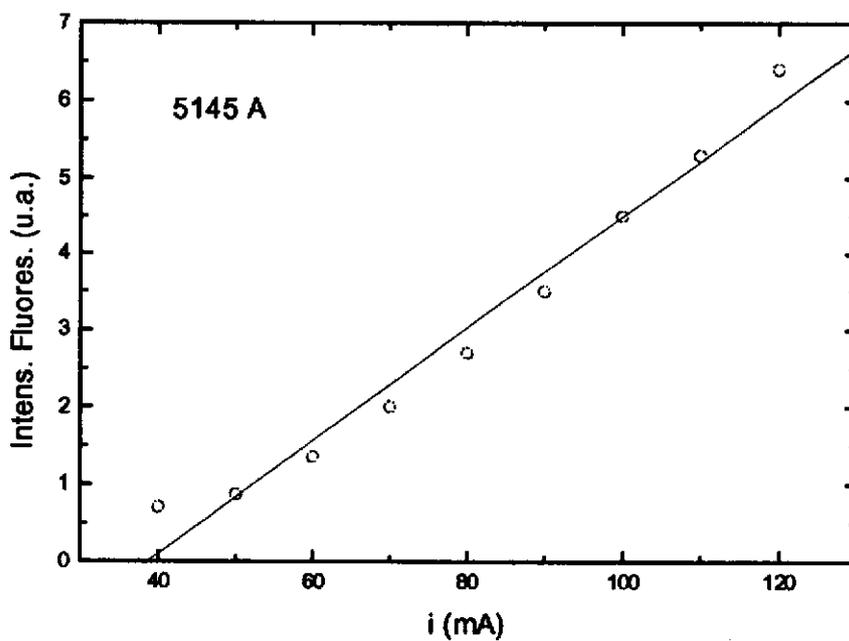


Fig.3.18 Intensidade da fluorescência em função da corrente na lâmpada para a linha 5145 Å.

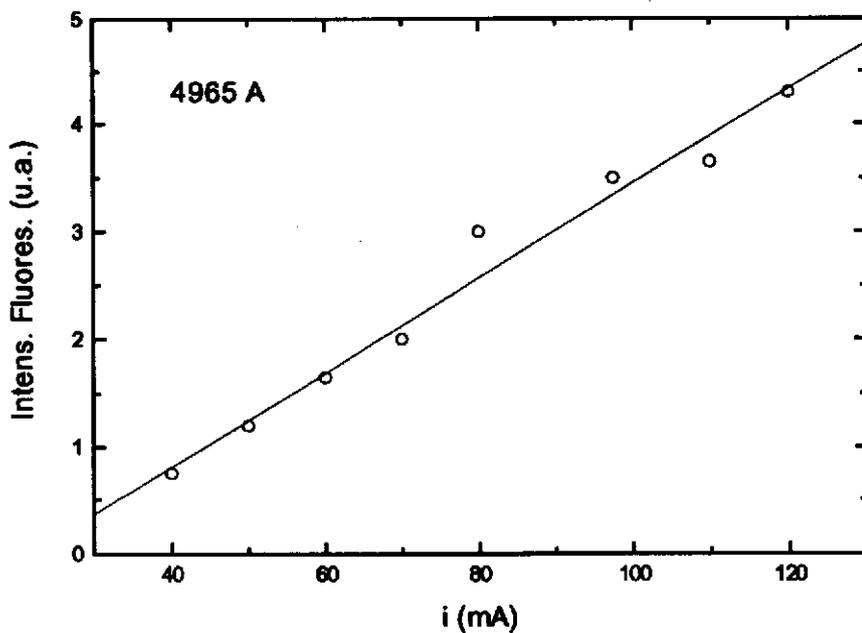


Fig.3.19 Intensidade da fluorescência em função da corrente na lâmpada para a linha 4965 Å.

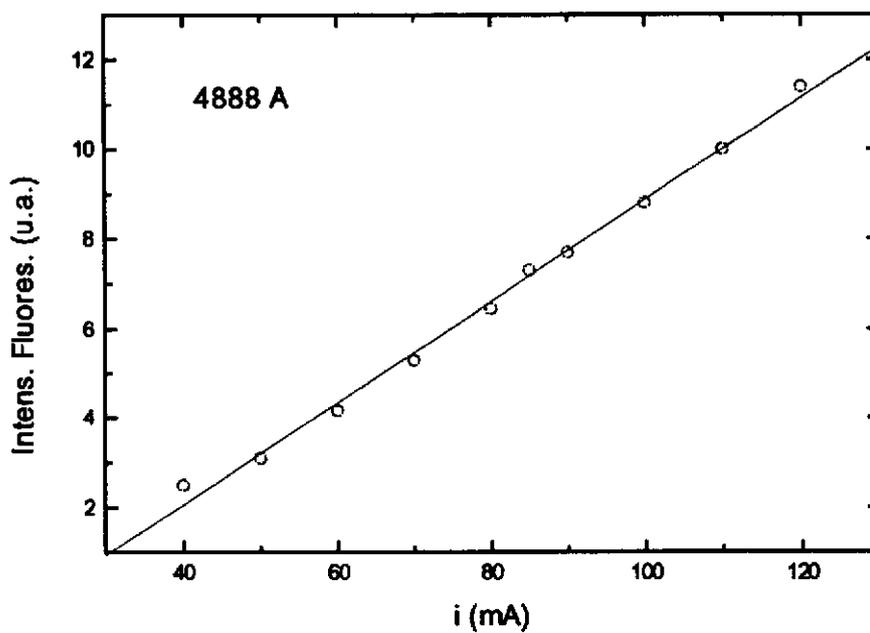


Fig.3.20 Intensidade da fluorescência em função da corrente na lâmpada para a linha 4880 Å.

### 3.2.2 Sinal optogalvânico das linhas 514, 496, 488 e 476 nm — dependência com corrente na lâmpada e potência do laser

As Figuras 3.21 a 3.28 ilustram o comportamento do sinal optogalvânico para as transições do  $\text{Ar}^+$  estudadas, em função da corrente na lâmpada e potência do laser. Comentários sobre este comportamento serão feitos na seção 3.3.

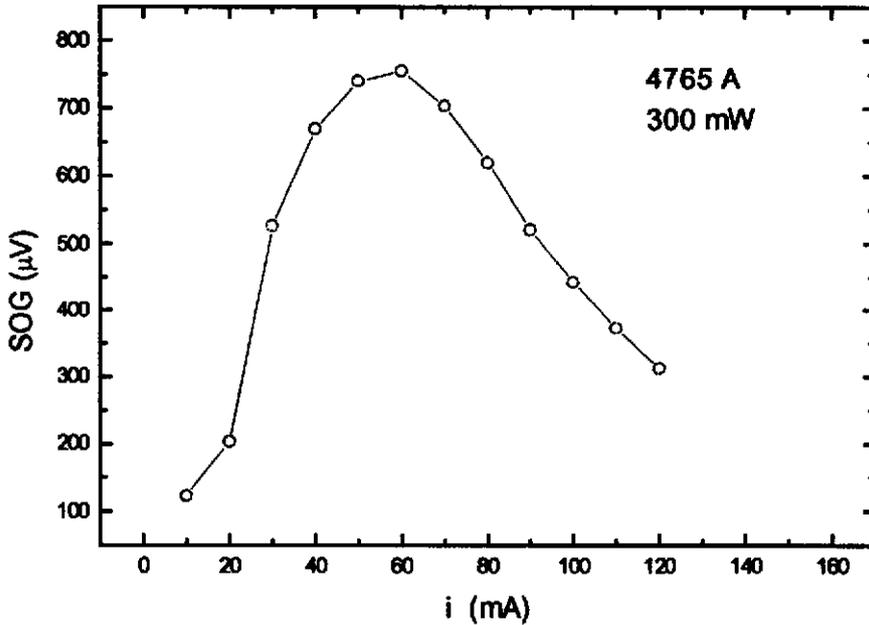


Fig.3.21 Sinal optogalvânico (SOG) em função da corrente na lâmpada para a linha 4765 Å do  $\text{Ar}^+$ .

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

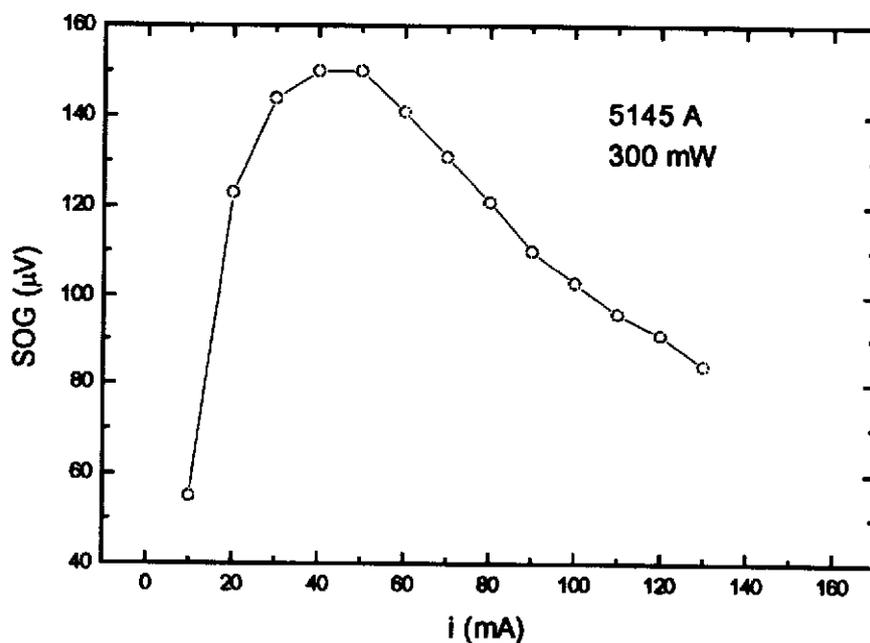


Fig.3.22 Sinal optogalvânico (SOG) em função da corrente na lâmpada para a linha 5145 Å do Ar II.

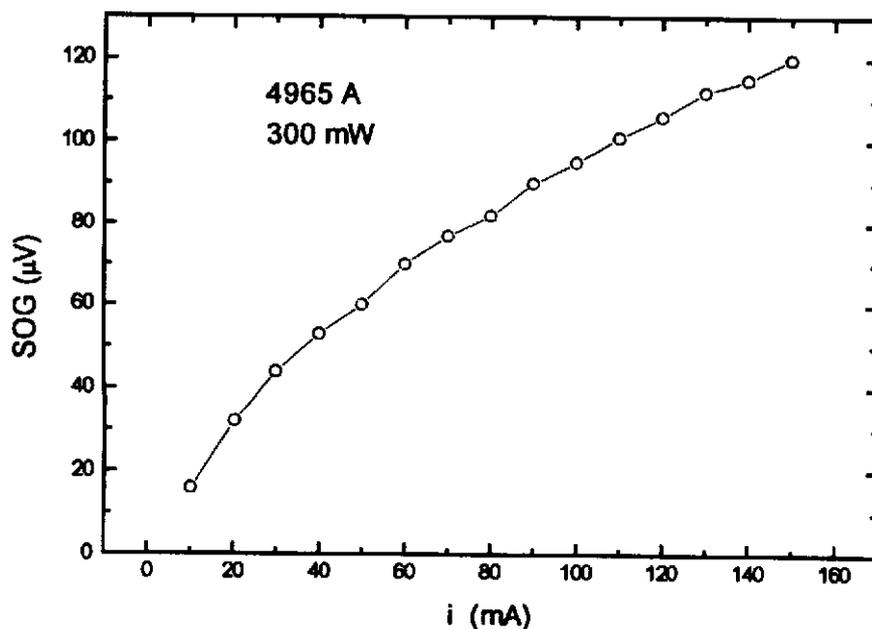


Fig.3.23 Sinal optogalvânico (SOG) em função da corrente na lâmpada para a linha 4965 Å do Ar II.

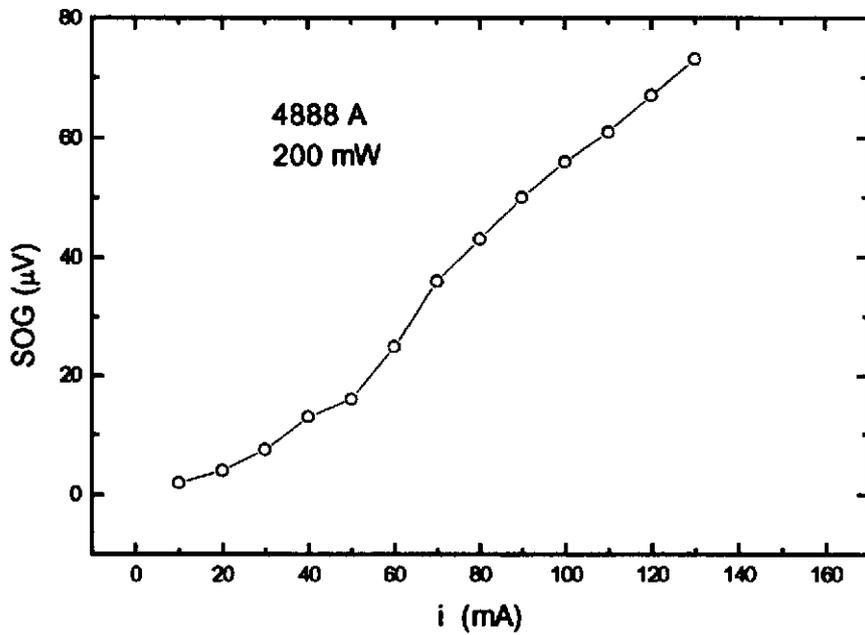


Fig.3.24 Sinal optogalvânico (SOG) em função da corrente na lâmpada para a linha 4880 Å do Ar II.

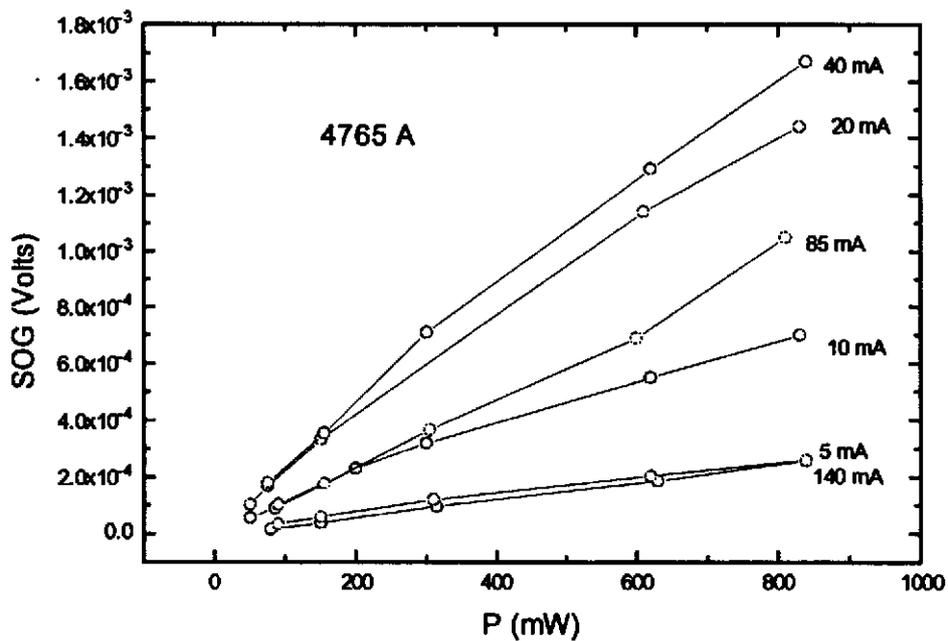


Fig.3.25 Sinal optogalvânico (SOG) da linha 4765 Å em função da potência do laser, para diversos valores de corrente na lâmpada.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

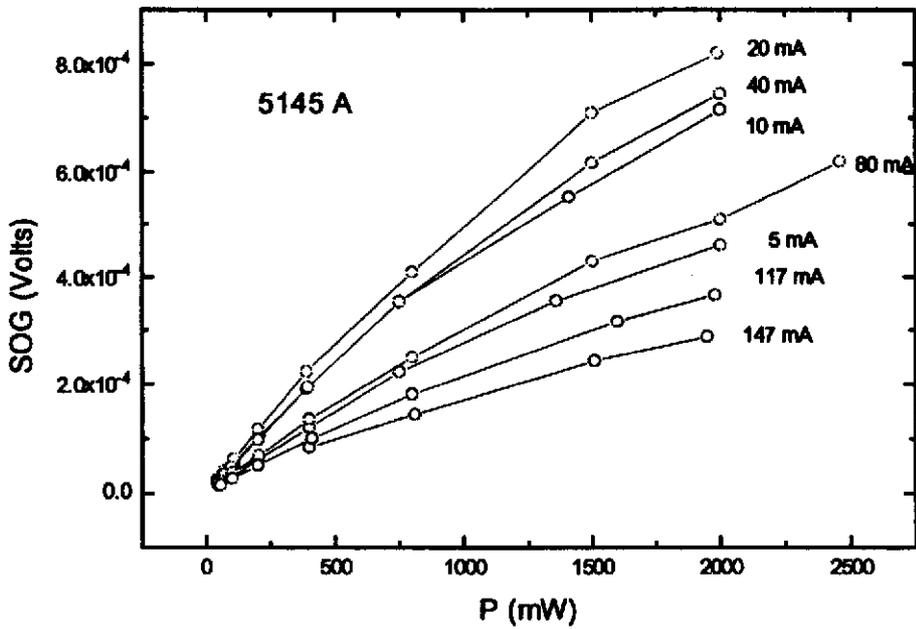


Fig.3.26 Sinal optogalvânico (SOG) da linha 5145 Å em função da potência do laser, para diversos valores de corrente na lâmpada.

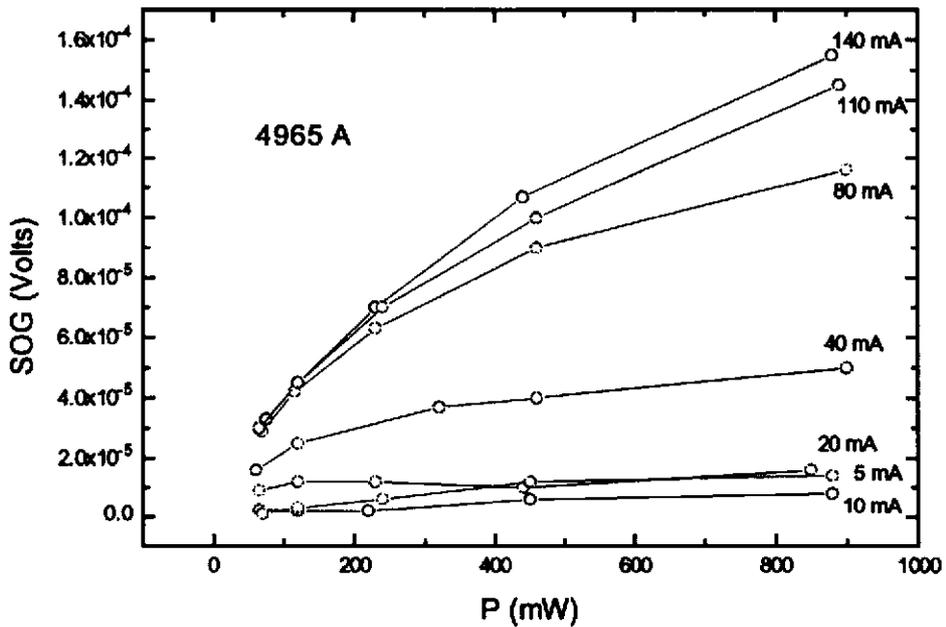


Fig.3.27 Sinal optogalvânico (SOG) da linha 4965 Å em função da potência do laser, para diversos valores de corrente na lâmpada.

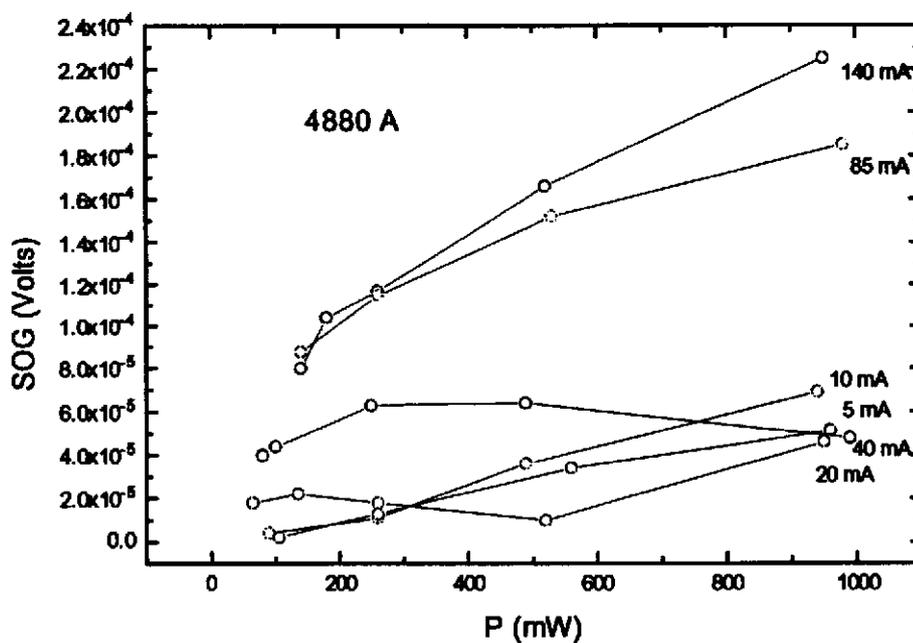


Fig.3.28 Sinal optogalvânico (SOG) da linha 4880 Å em função da potência do laser, para diversos valores de corrente na lâmpada.

### 3.2.3. Efeito Hanle não-linear para as linhas 514, 496, 488 e 476 nm — detecção optogalvânica

As Figuras 3.29 a 3.63 mostram medidas do sinal optogalvânico (SOG) para as transições 4765, 5145, 4880 e 4965 Å do  $\text{Ar}^+$ , em função do campo magnético, para diversos valores de corrente na lâmpada e potência do laser. Todas as curvas estão normalizadas pelo valor do SOG em  $B=0$ , para facilitar a comparação entre elas. Os valores do sinal em  $B=0$  estão nos gráficos das Figs.3.25 a 3.28. Utilizou-se um campo magnético longitudinal e luz com polarização linear. A discussão destes resultados é feita na próxima seção.

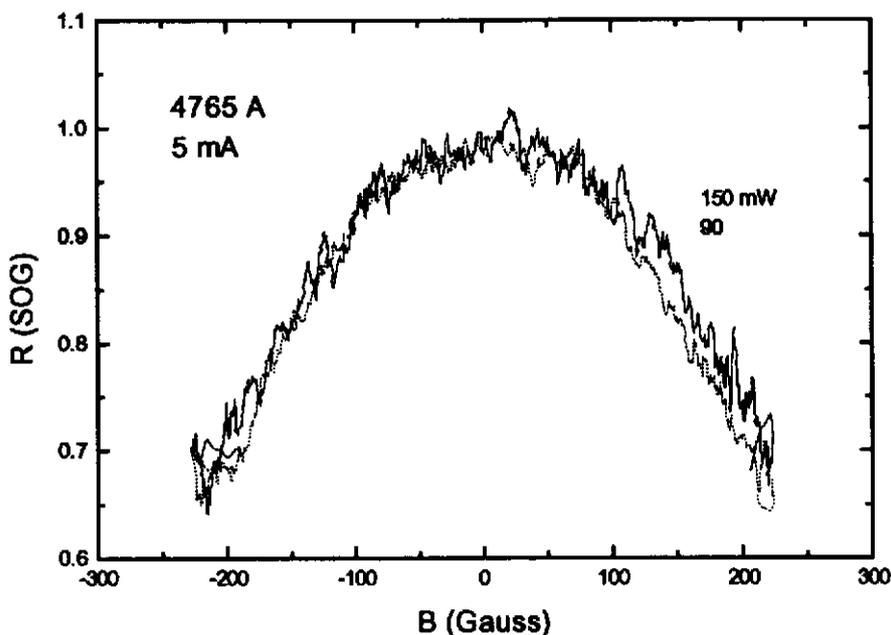


Fig.3.29 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

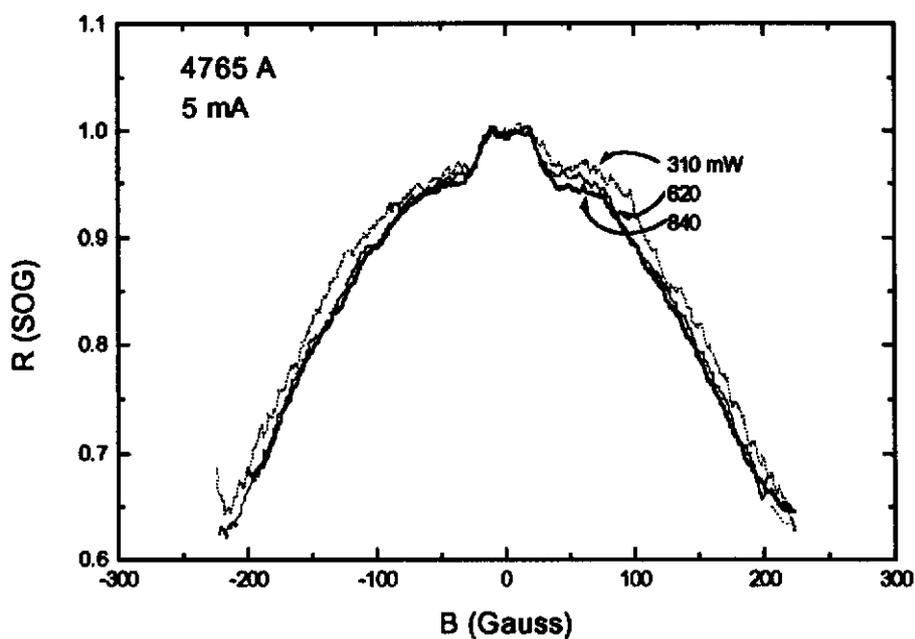


Fig.3.30 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

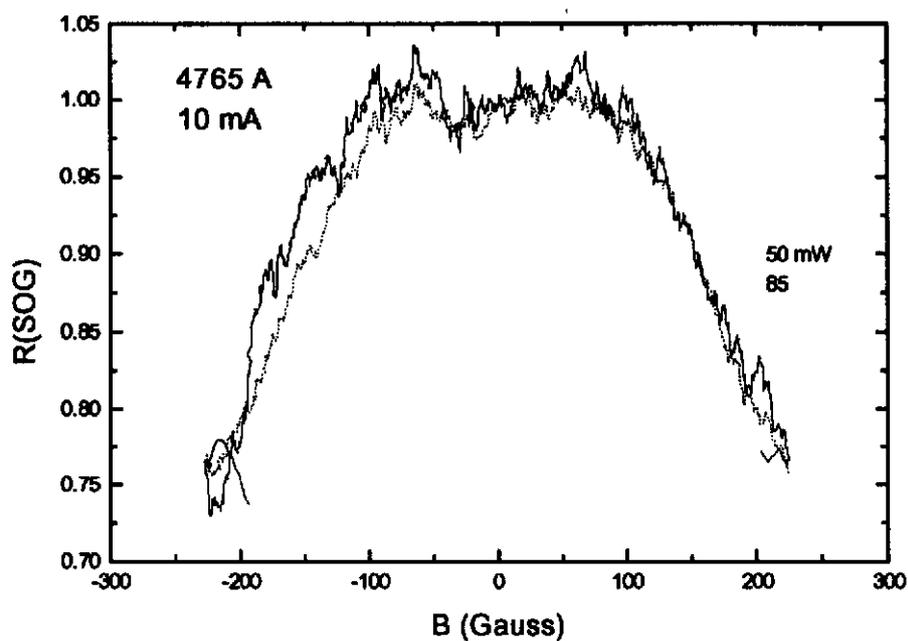


Fig.3.31 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=10$  mA.

3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

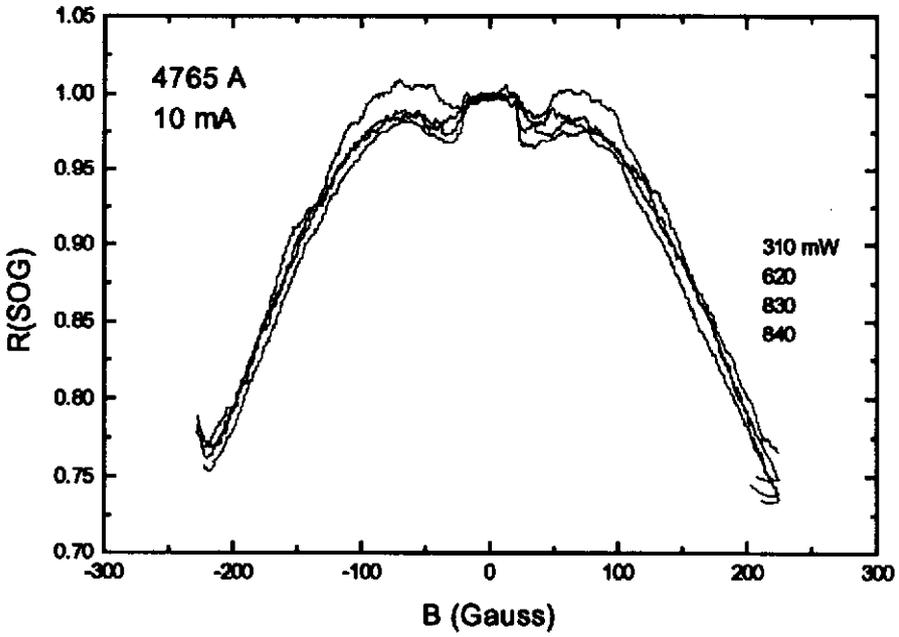


Fig.3.32 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para i=10 mA.

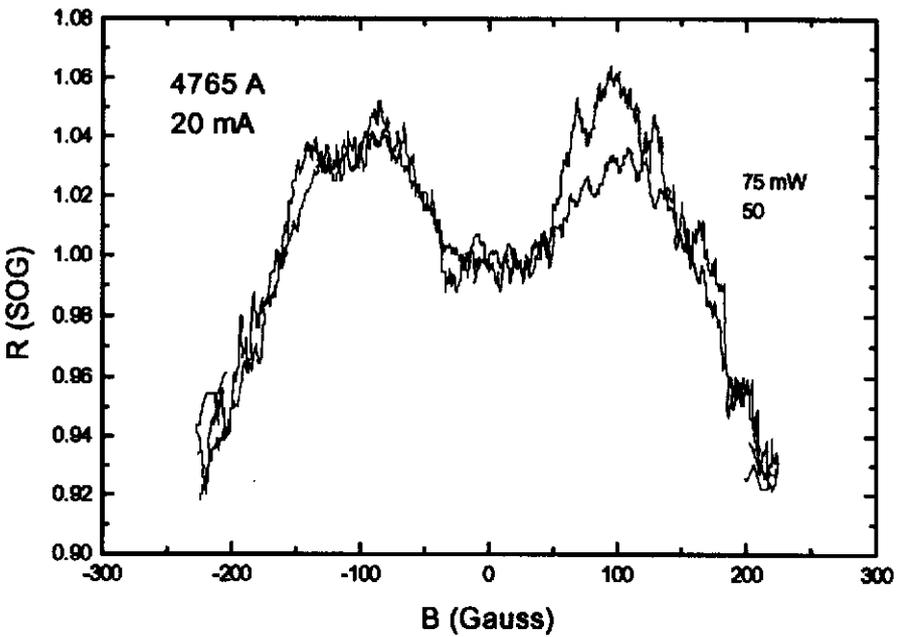


Fig.3.33 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para i=20 mA.

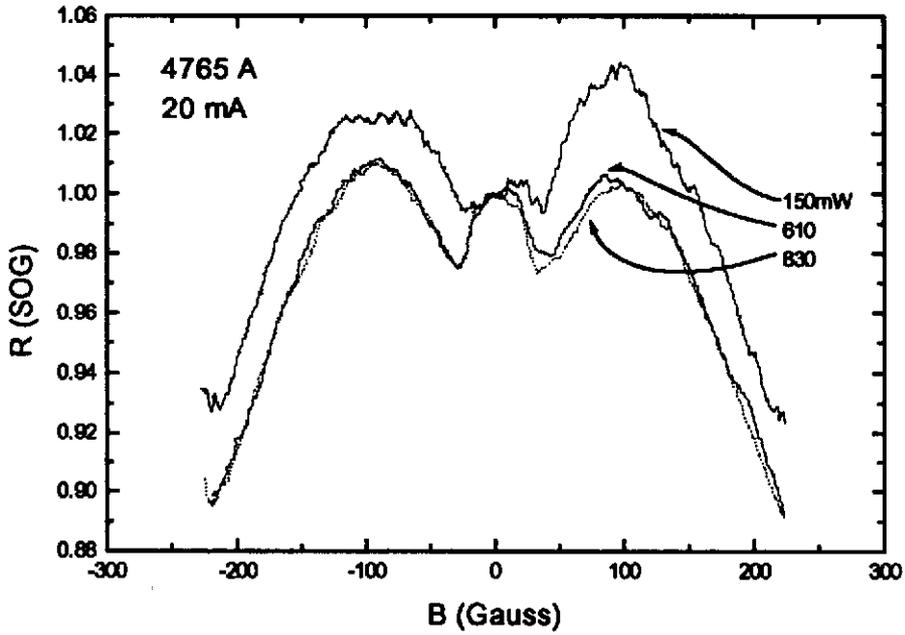


Fig.3.34 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=20$  mA.

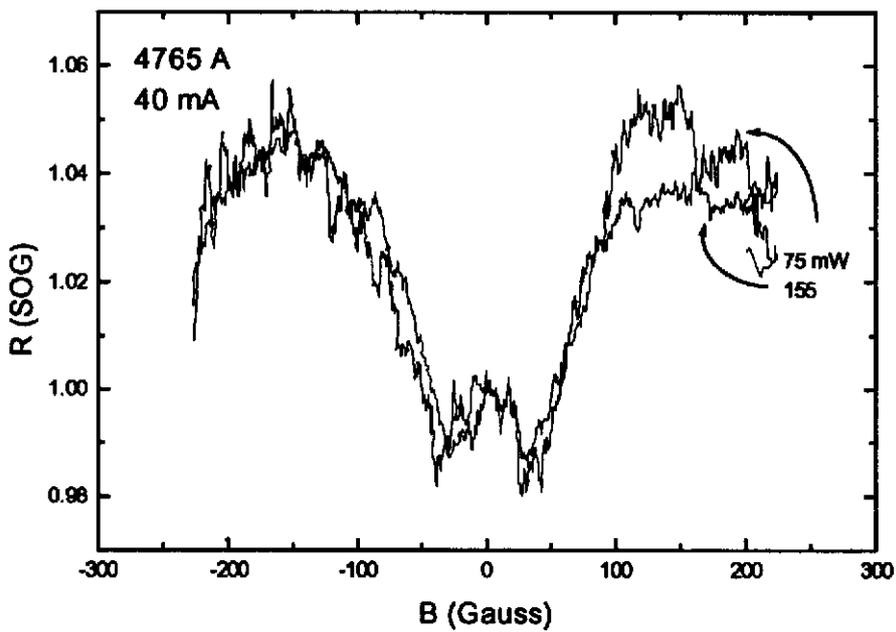


Fig.3.35 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=40$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

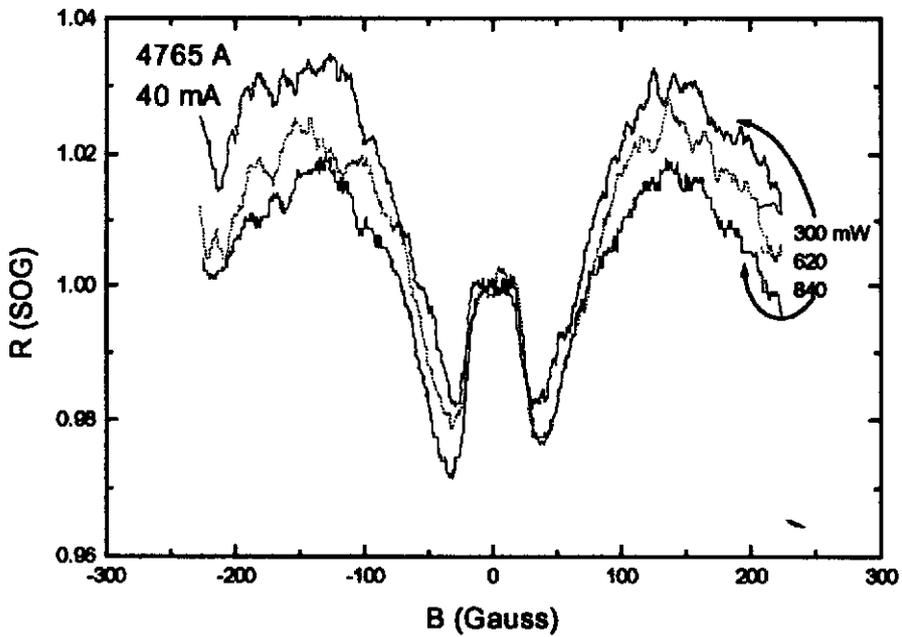


Fig.3.36 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=40$  mA.

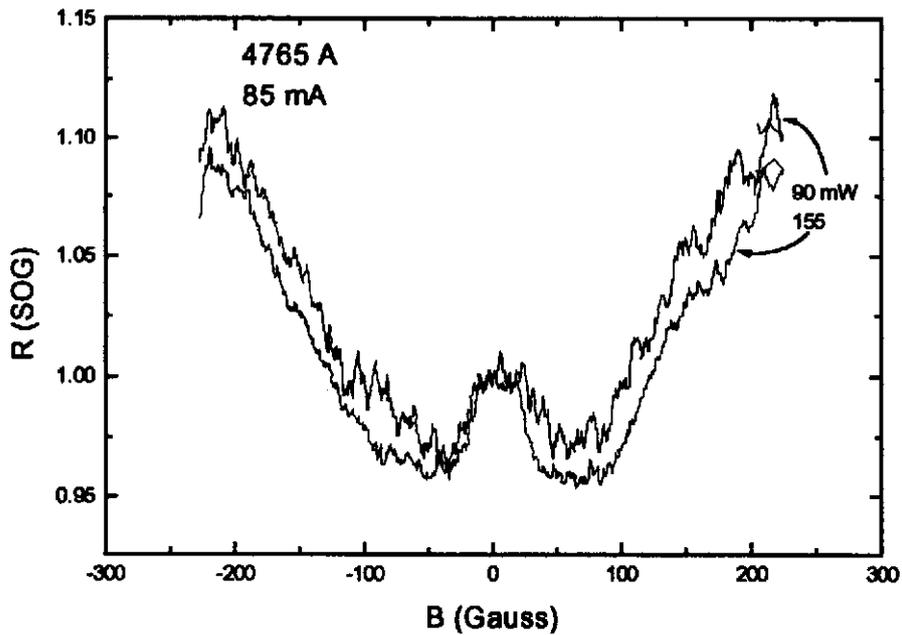


Fig.3.37 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=85$  mA.

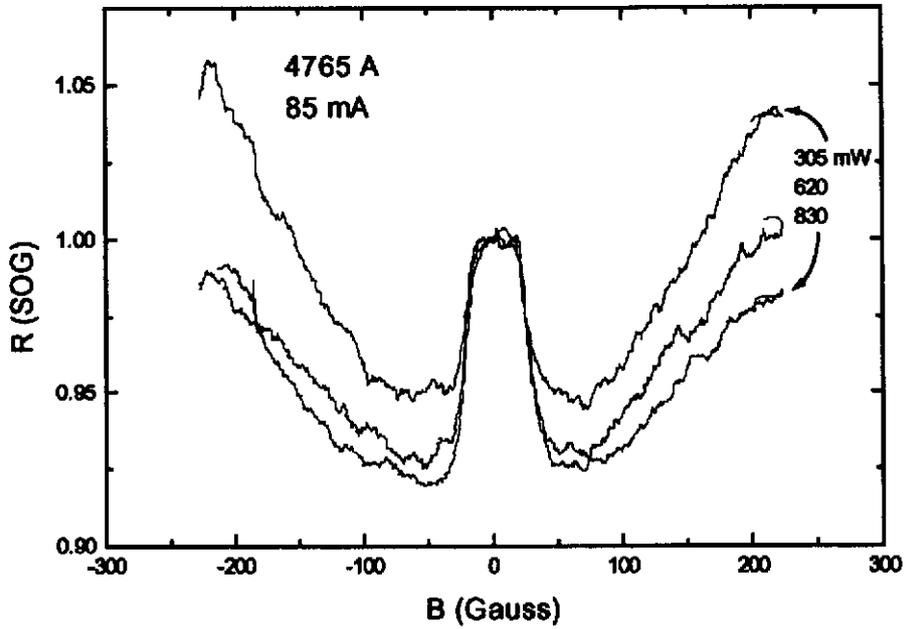


Fig.3.38 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=85$  mA.

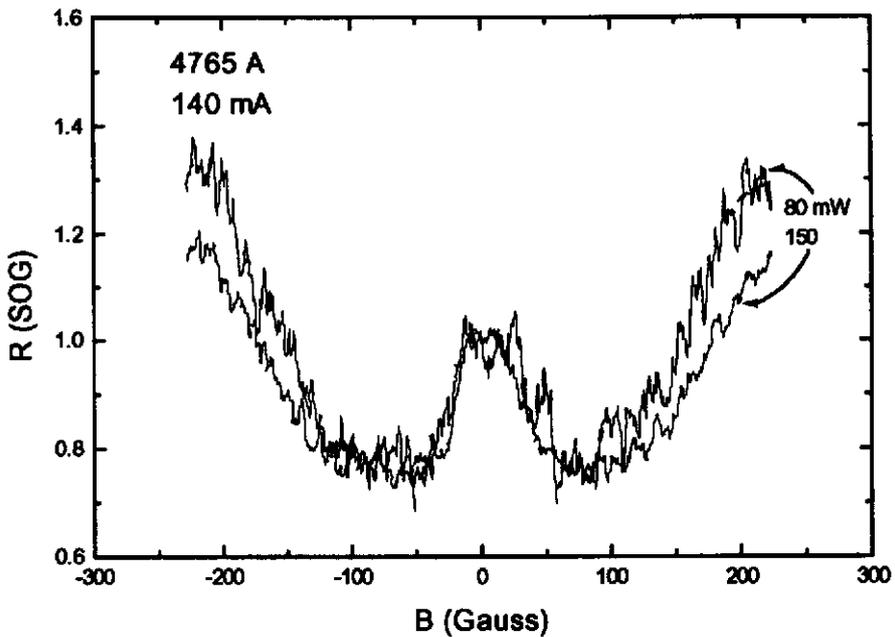


Fig.3.39 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=140$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do $Ar^+$

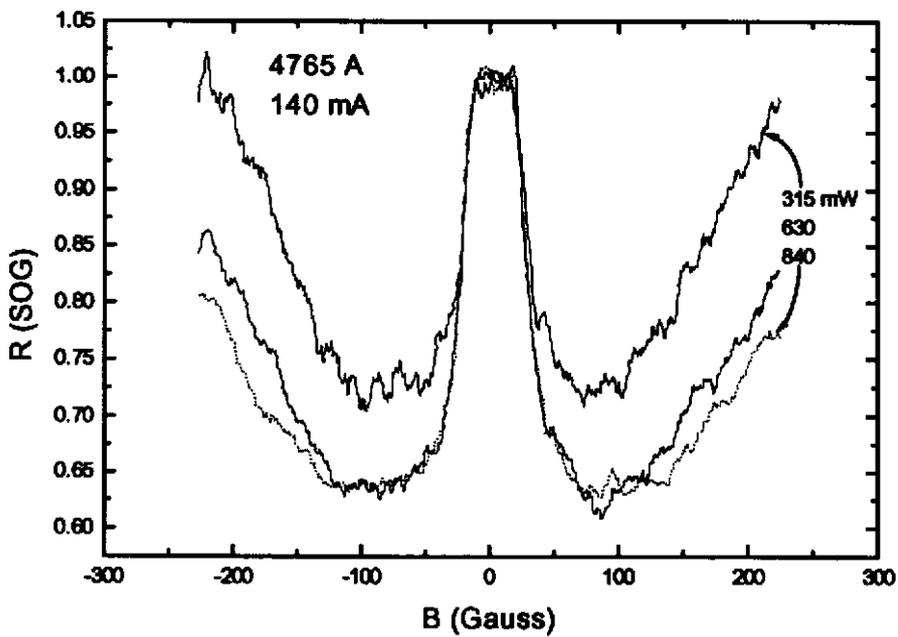


Fig.3.40 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para  $i=140$  mA.

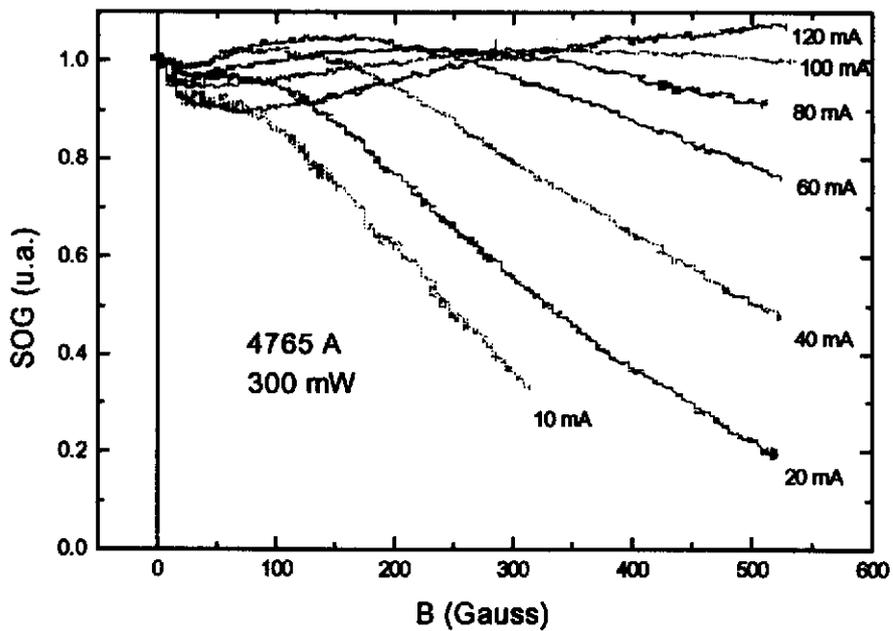


Fig.3.41 Sinal optogalvânico da linha 4765 Å em função do campo magnético para alguns valores de corrente na lâmpada.

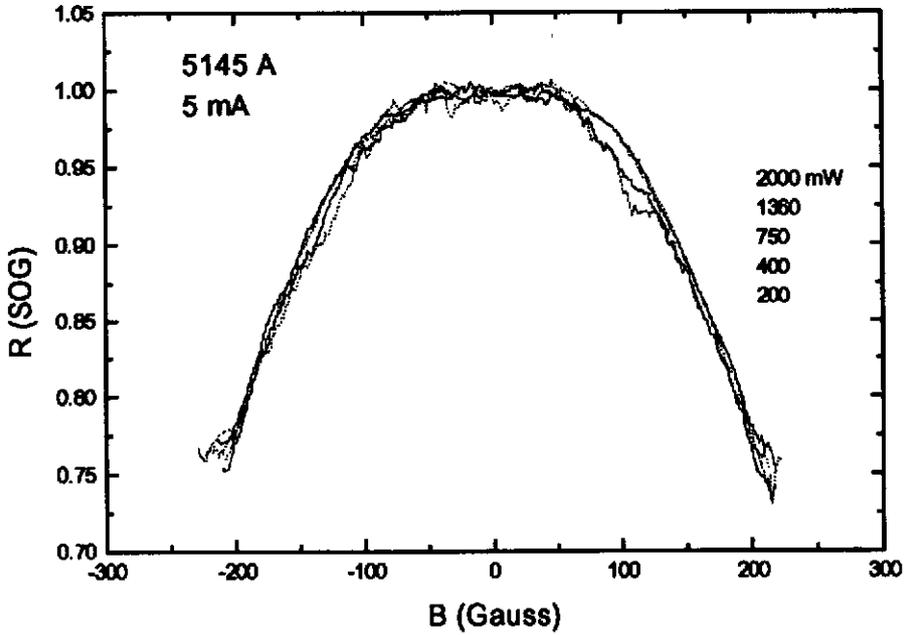


Fig.3.42 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

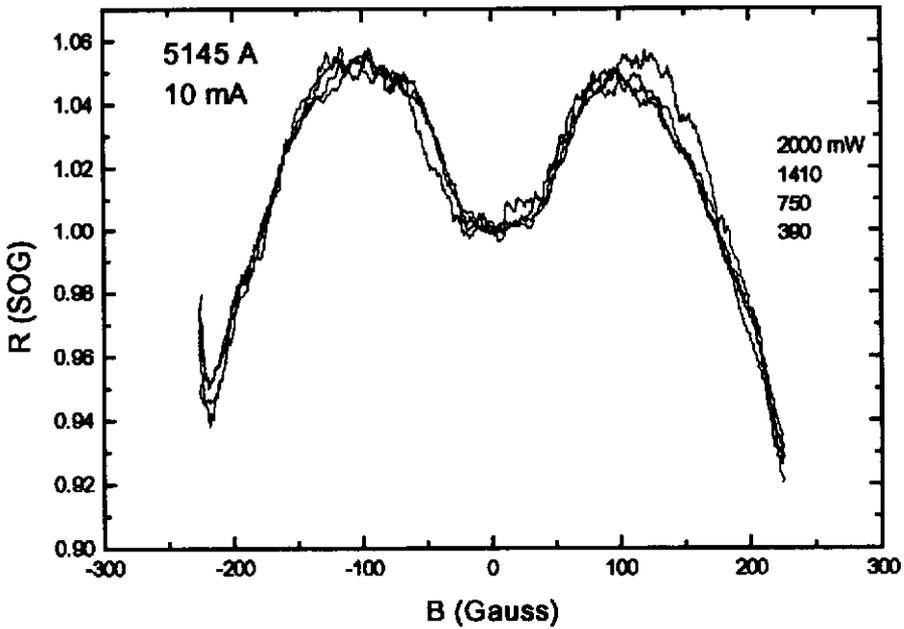


Fig.3.43 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=10$  mA.

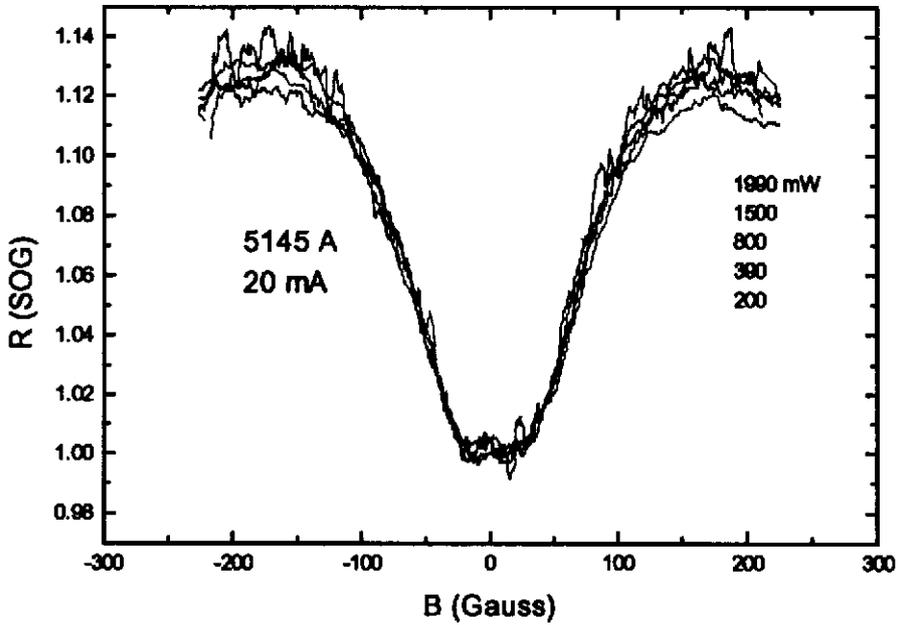


Fig.3.44 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=20$  mA.

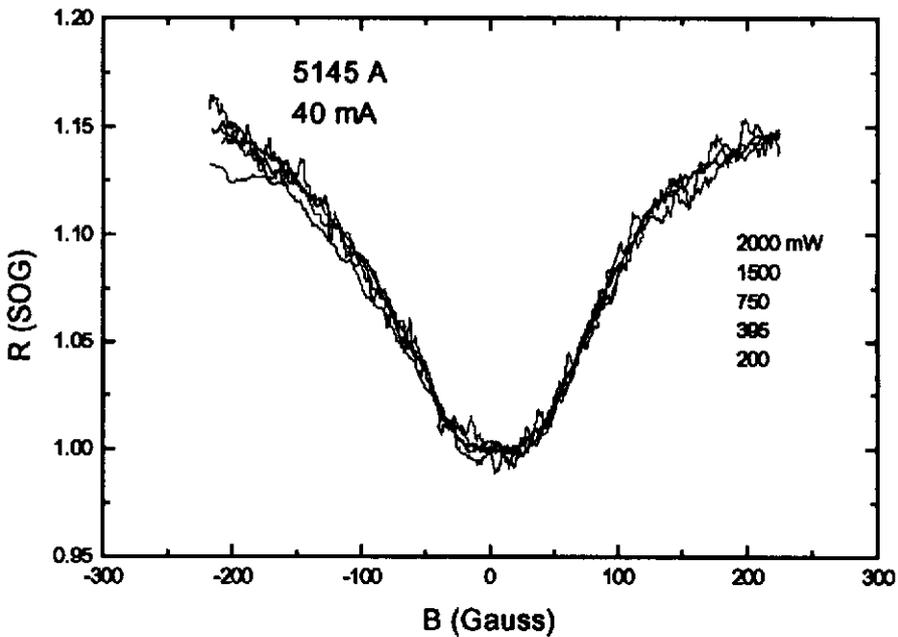


Fig.3.45 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=40$  mA.

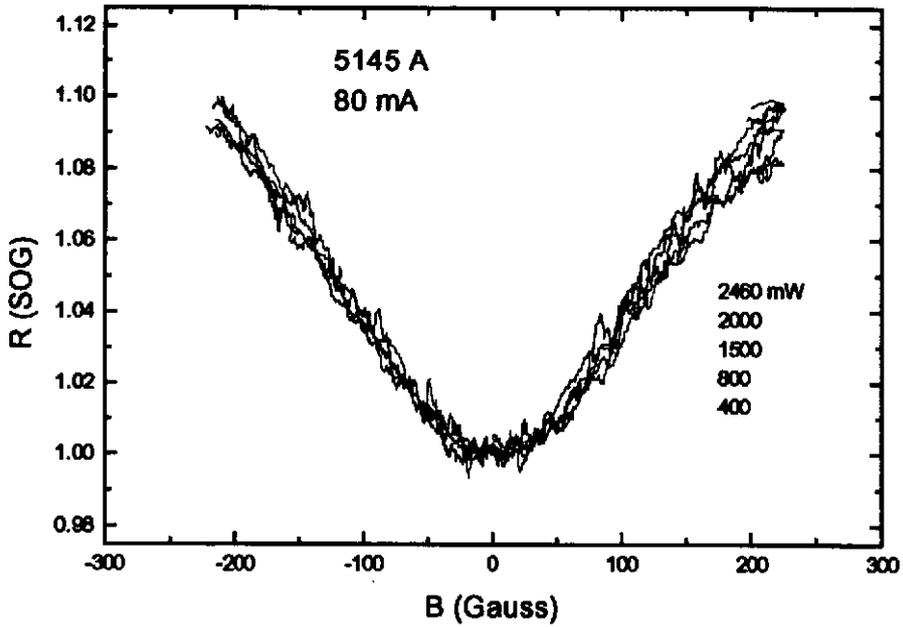


Fig.3.46 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=80$  mA.

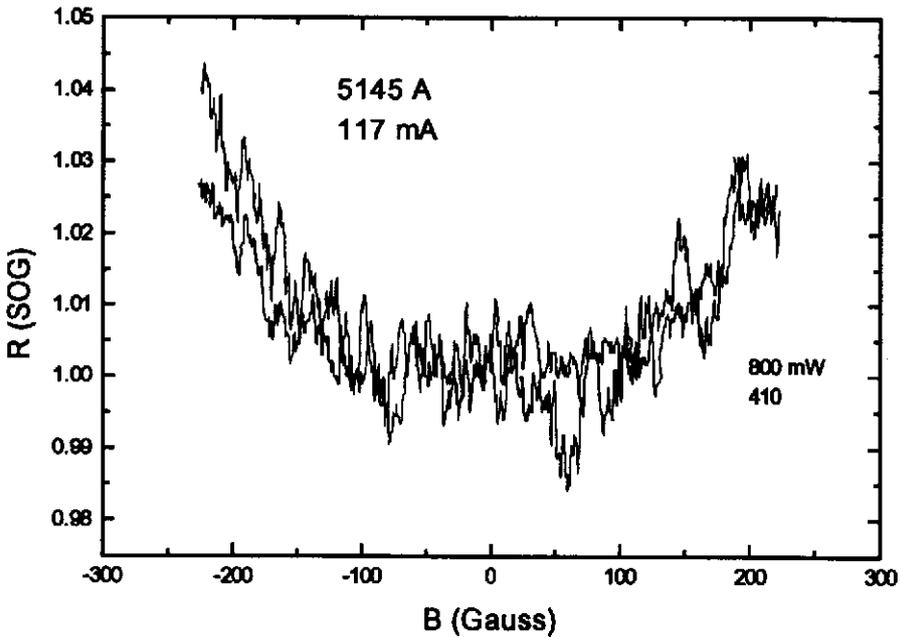


Fig.3.47 Sinal optogalvânico da linha 5145 Å em função do campo magnético para  $i=117$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

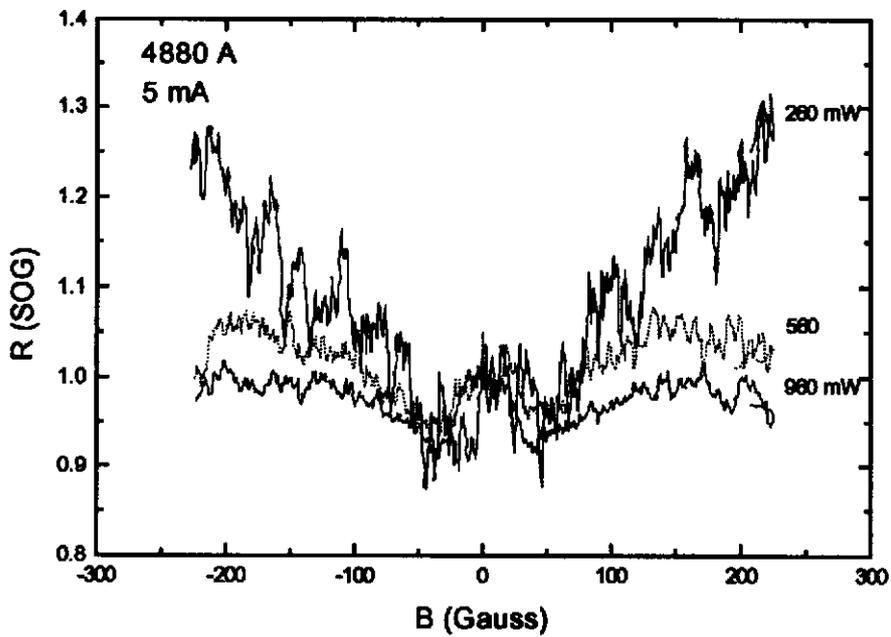


Fig.3.48 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

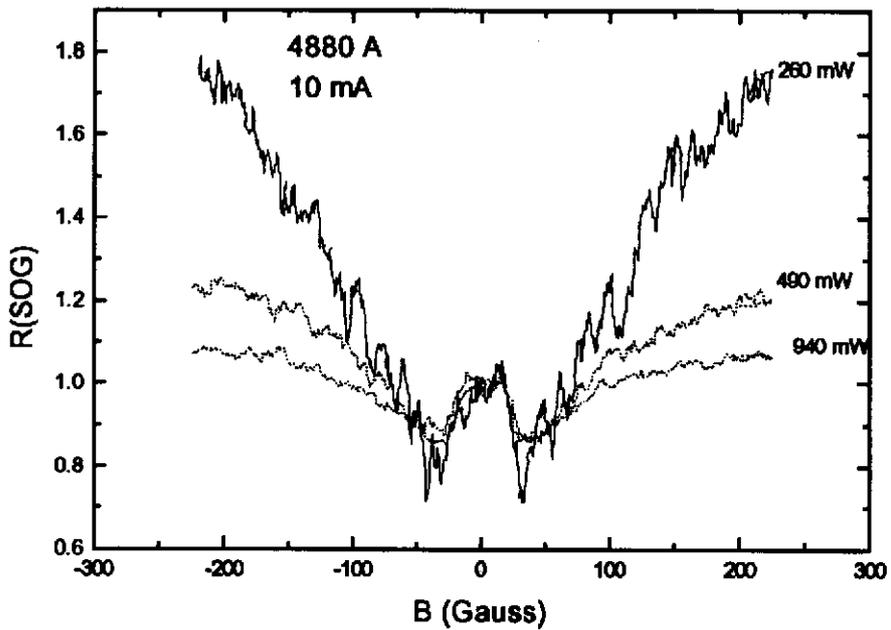


Fig.3.49 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=10$  mA.

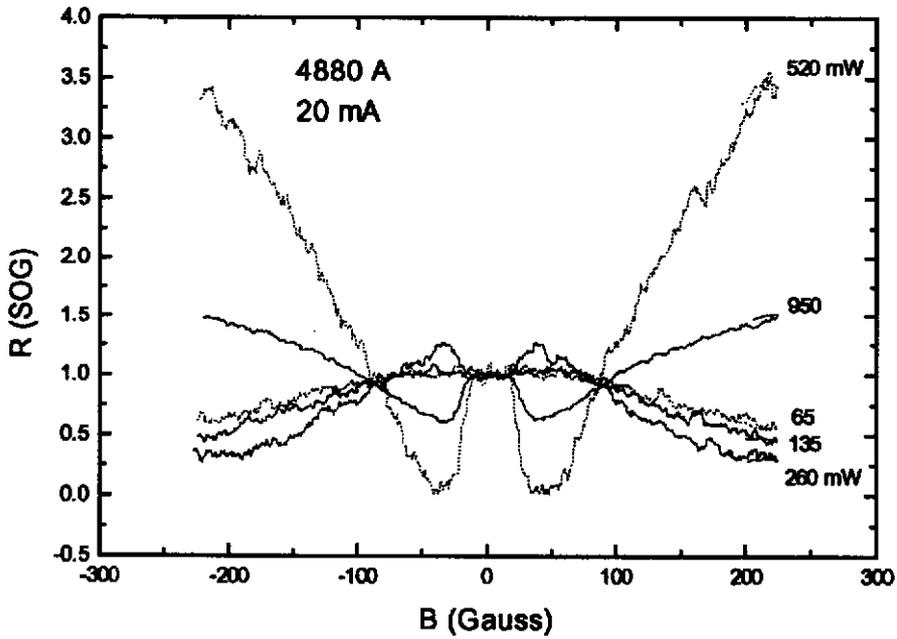


Fig.3.50 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=20$  mA.

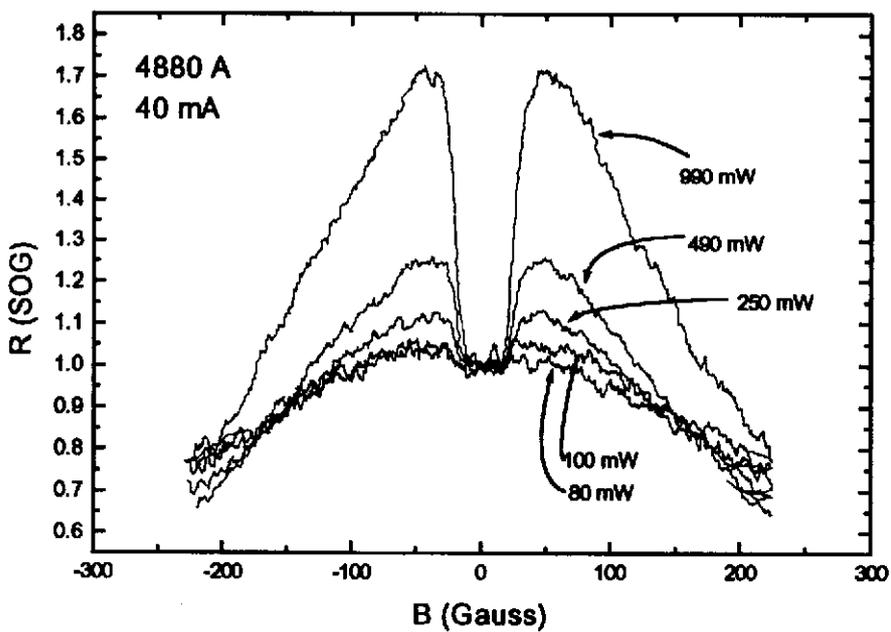


Fig.3.51 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=40$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

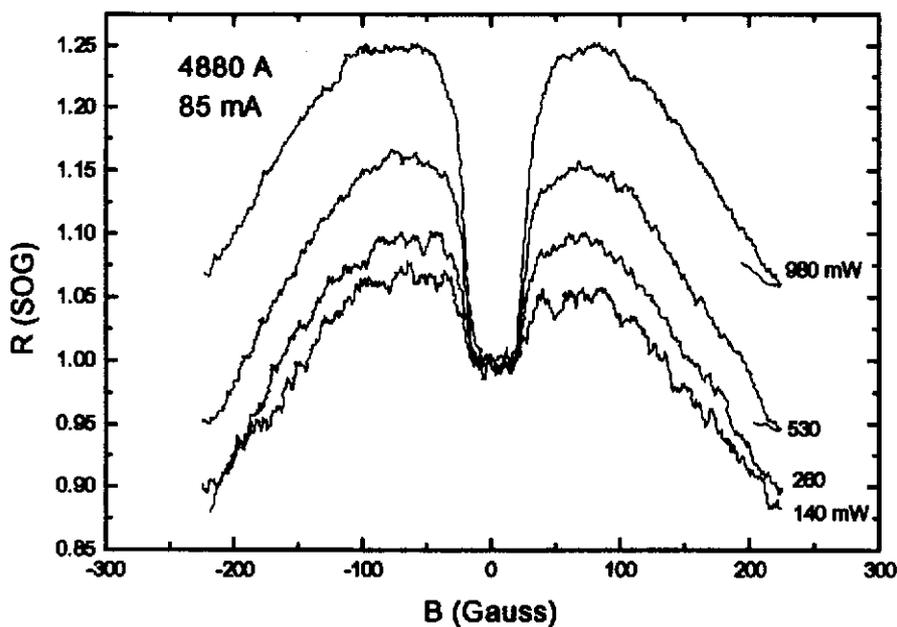


Fig.3.52 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=85$  mA.

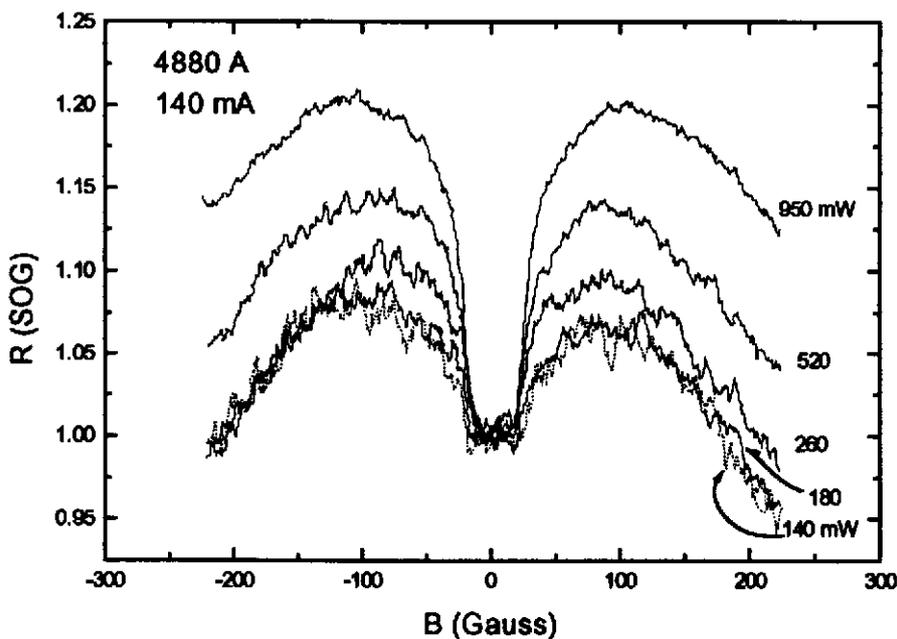


Fig.3.53 Sinal optogalvânico da linha 4880 Å em função do campo magnético para  $i=140$  mA.

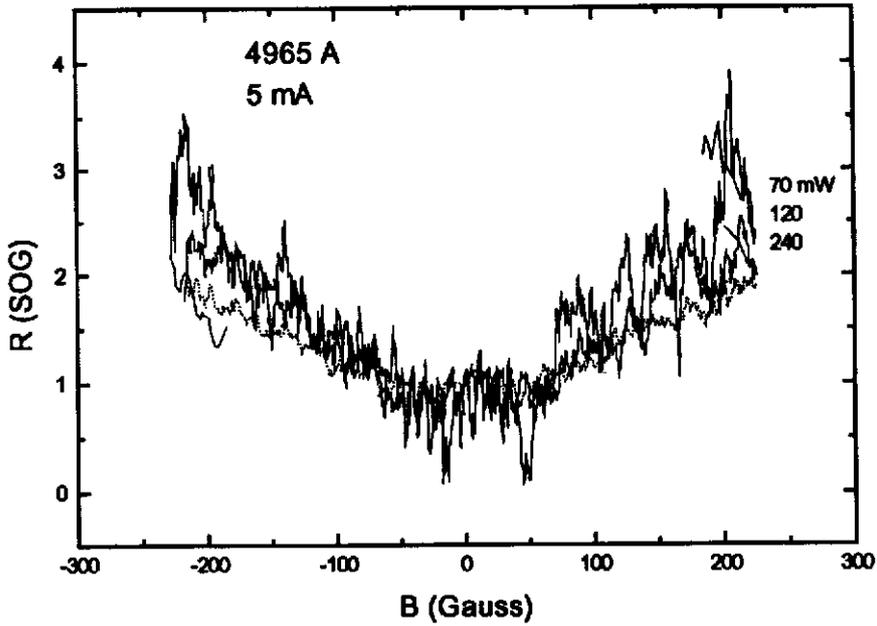


Fig.3.54 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

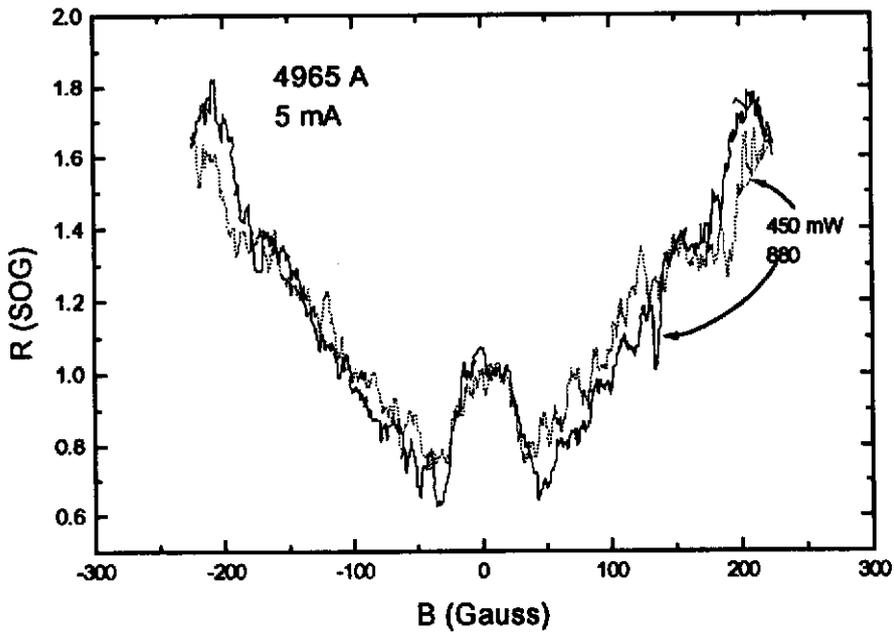


Fig.3.55 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=5$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

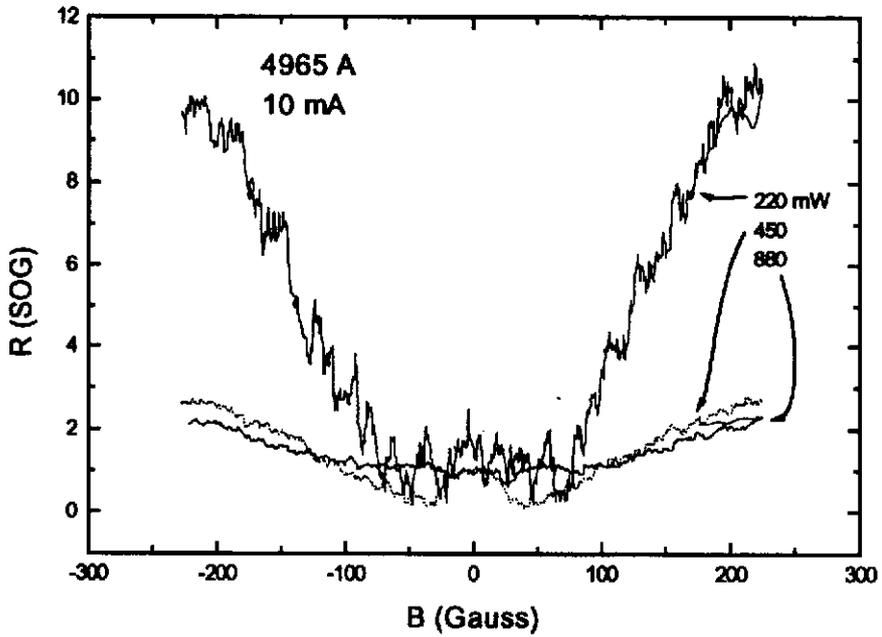


Fig.3.56 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=10$  mA.

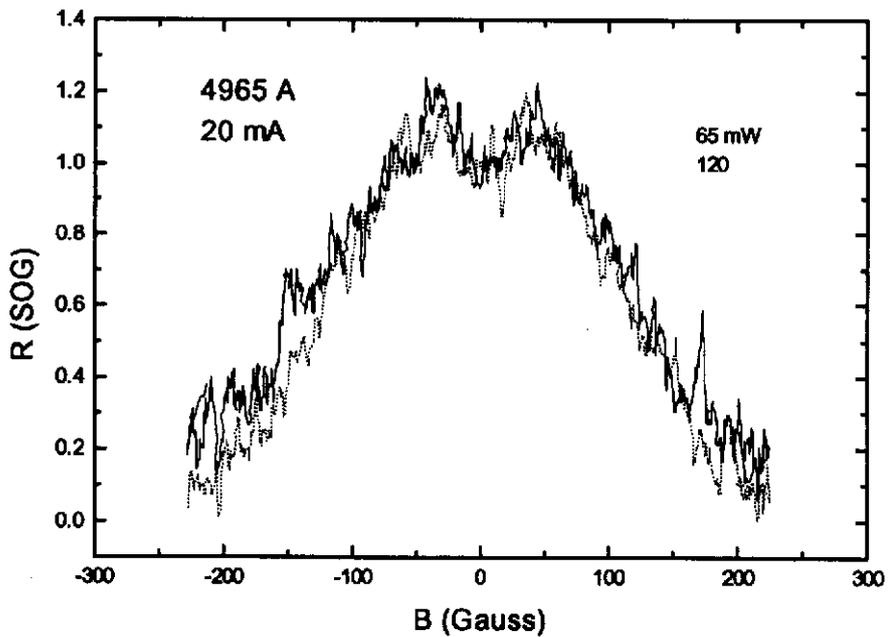


Fig.3.57 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=20$  mA.

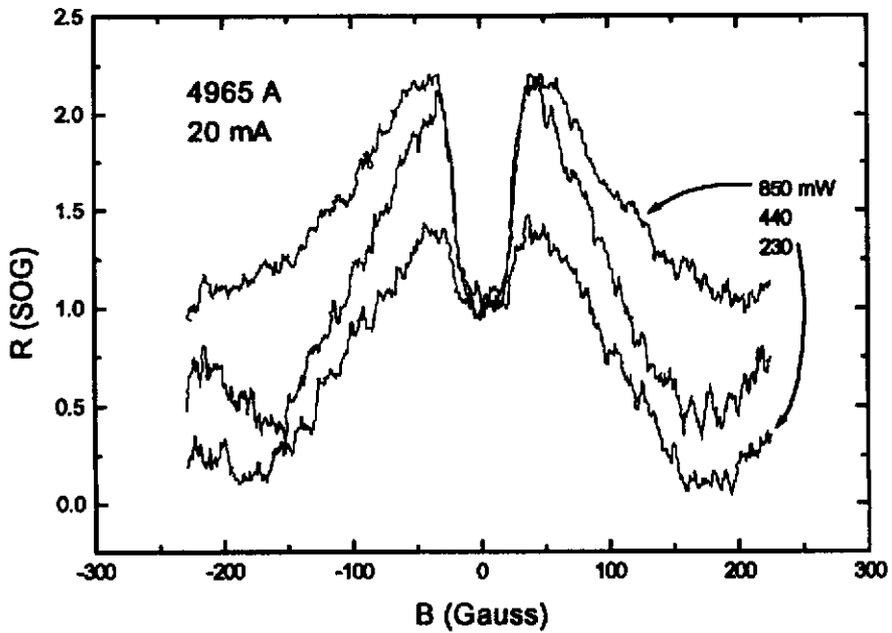


Fig.3.58 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=20$  mA.

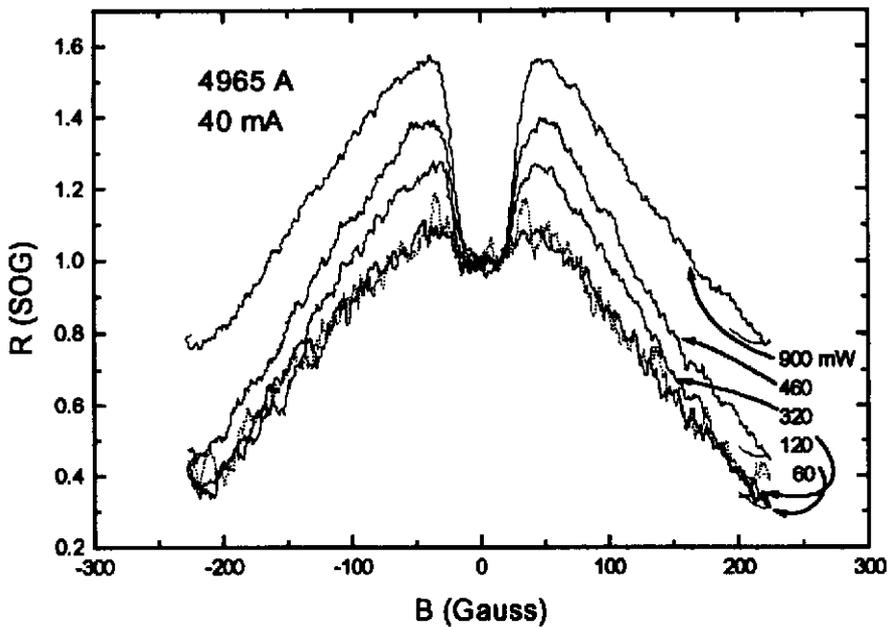


Fig.3.59 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=40$  mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

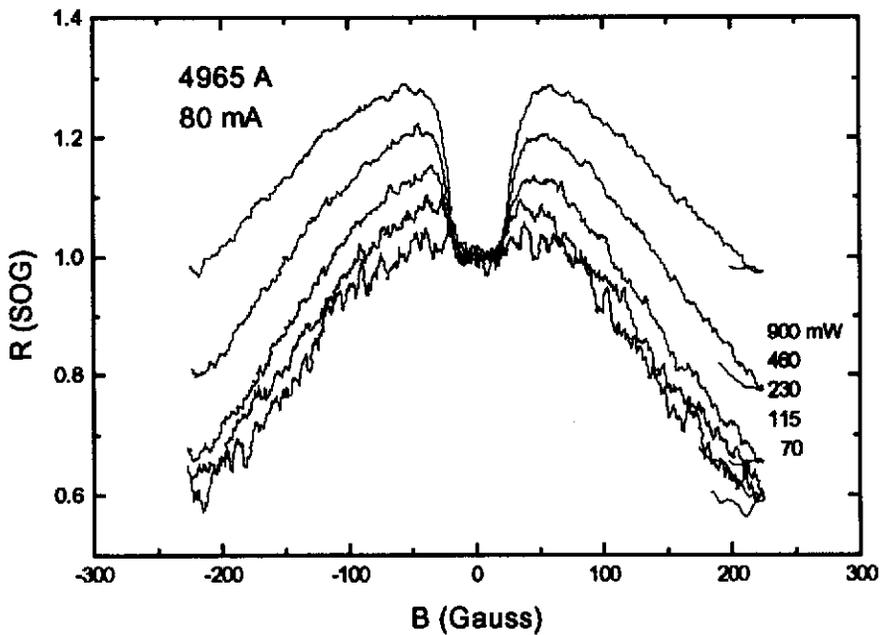


Fig.3.60 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=80$  mA.

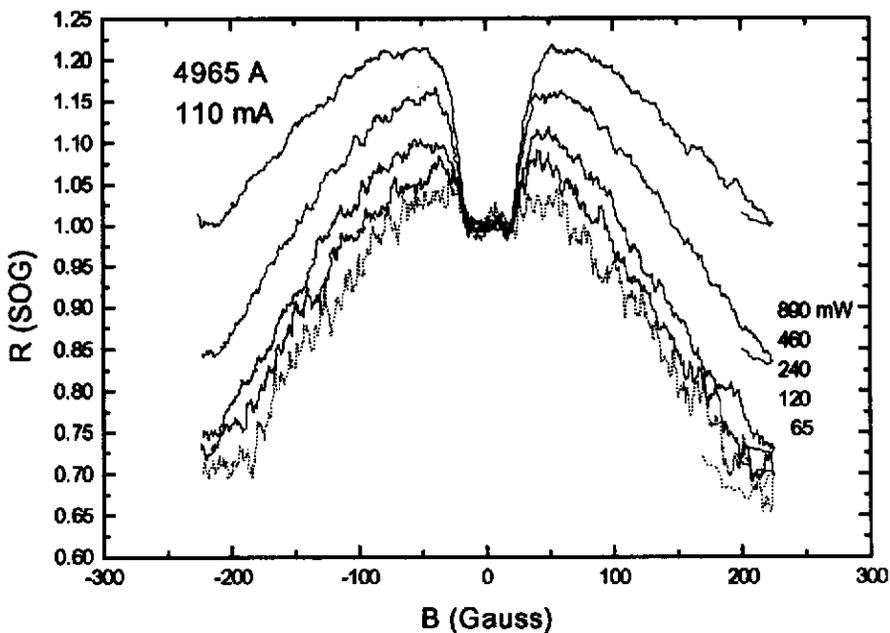


Fig.3.61 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=110$  mA.

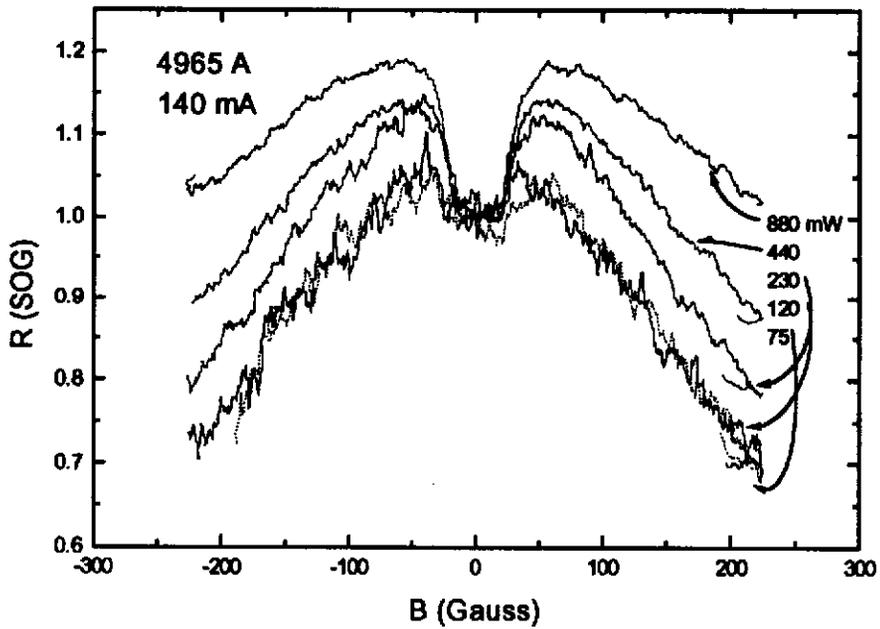


Fig.3.62 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético para  $i=140$  mA.

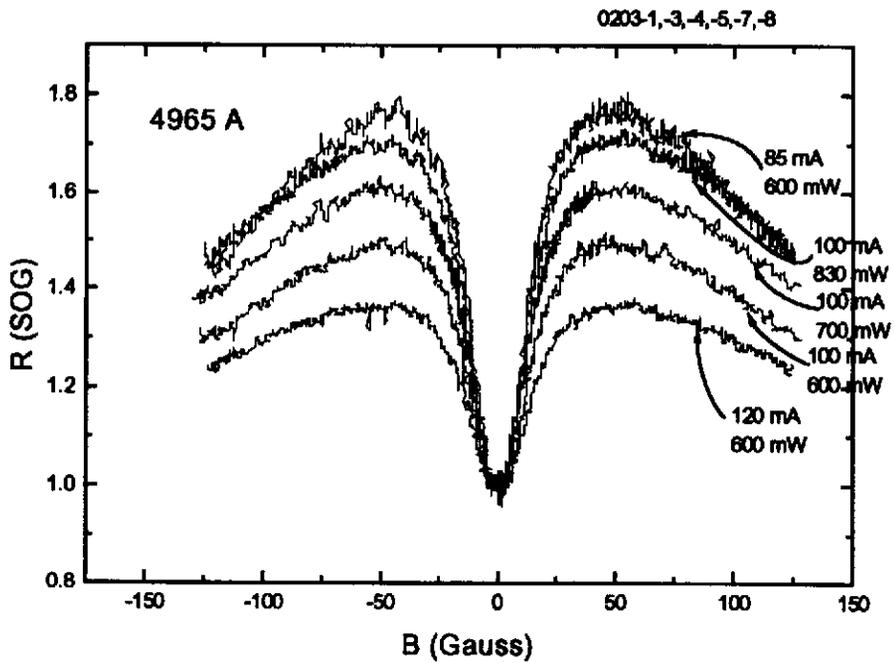


Fig.3.63 Sinal optogalvânico da linha 4965 Å em função do campo magnético.

### 3.2.4. Efeito Hanle não-linear para as linhas 496 e 476 nm — detecção da fluorescência das linhas 472.7 e 454.5 nm

Medidas de NLHE foram feitas também através da excitação com as linhas 4765 e 4965 Å e detecção da fluorescência das linhas 4545 e 4727 Å, respectivamente. As transições associadas a estes dois últimos comprimentos de onda compartilham os níveis superiores com as duas primeiras transições (Fig.3.1). Em cada caso a luz de excitação foi modulada por um *chopper* e a fluorescência na outra linha foi detectada por um *lock-in*, na frequência de modulação do *chopper*. Para isto o comprimento de onda era selecionado pelo monocromador e o sinal da fotomultiplicadora, na saída do monocromador, era enviado ao *lock-in*. Os níveis de sinais para esta detecção da fluorescência eram da ordem de 20 a 30  $\mu$ Volts (para todo o intervalo de variação da corrente na lâmpada e da potência da linha de excitação). Os resultados experimentais são apresentados nas figuras a seguir e sua discussão será feita na seção 3.3. Apresentamos também as curvas gravadas simultaneamente com detecção optogalvânica. A quantidade R, no eixo vertical de várias figuras, é o sinal (de fluorescência ou optogalvânico) normalizado pelo seu valor em B=0. Com isto pretendemos possibilitar uma melhor comparação entre as formas das curvas, principalmente para o fator de aumento do NLHE e a largura, em B, associada a ele.

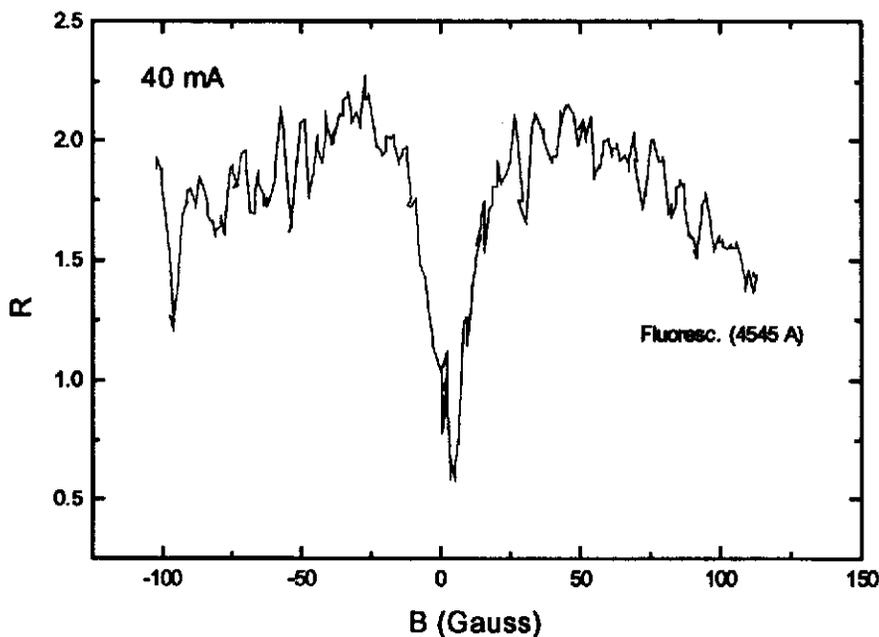


Fig.3.64 Fluorescência da linha do  $\text{Ar}^+$  em 4545 Å, com detecção síncrona na frequência de modulação da linha de excitação, em 4765 Å. Observa-se o NLHE com mesma largura da detecção optogalvânica (ver figura abaixo). Registro obtido a 40 mA.

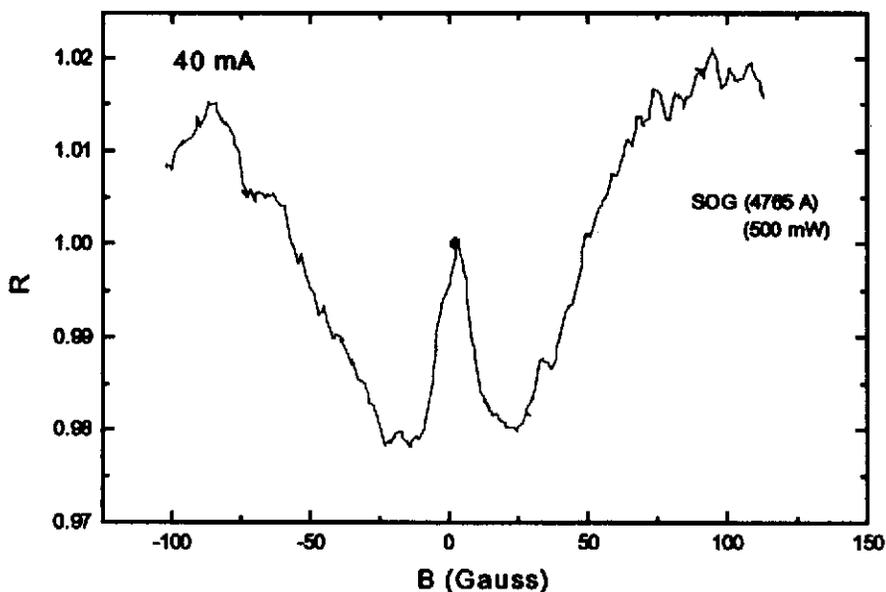


Fig.3.65 Sinal optogalvânico da linha 4765 gravado simultaneamente com a fluorescência da linha 4545, mostrada na figura anterior. Vemos o NLHE no nível superior como um decréscimo do SOG, como mostrado nas figuras da seção 3.2.3.

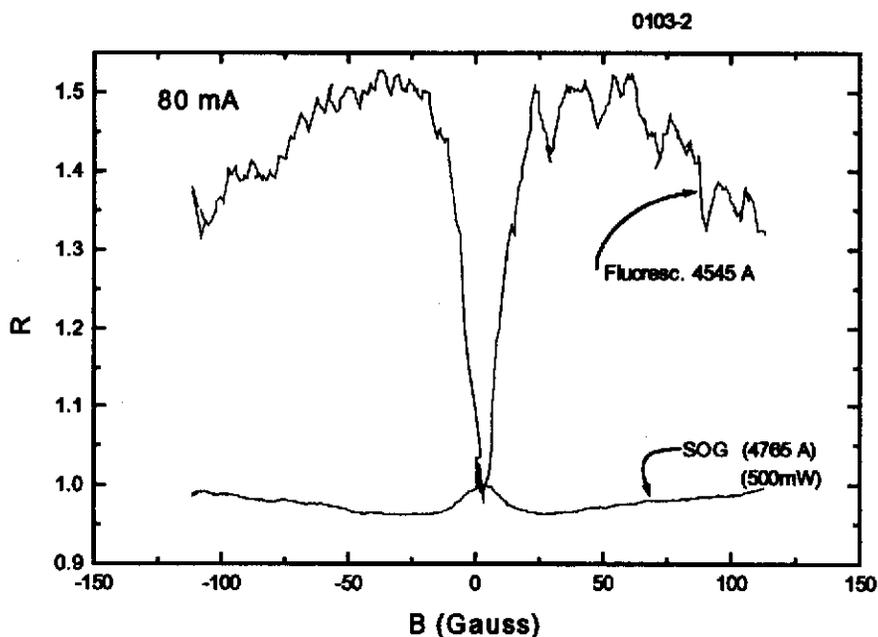


Fig.3.66 Registro simultâneo da fluorescência em 4545 e do SOG da linha 4765. Observa-se uma maior variação, devida ao NLHE, para a fluorescência. A largura desta ressonância é igual para os dois casos. Registros obtidos a 80 mA.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

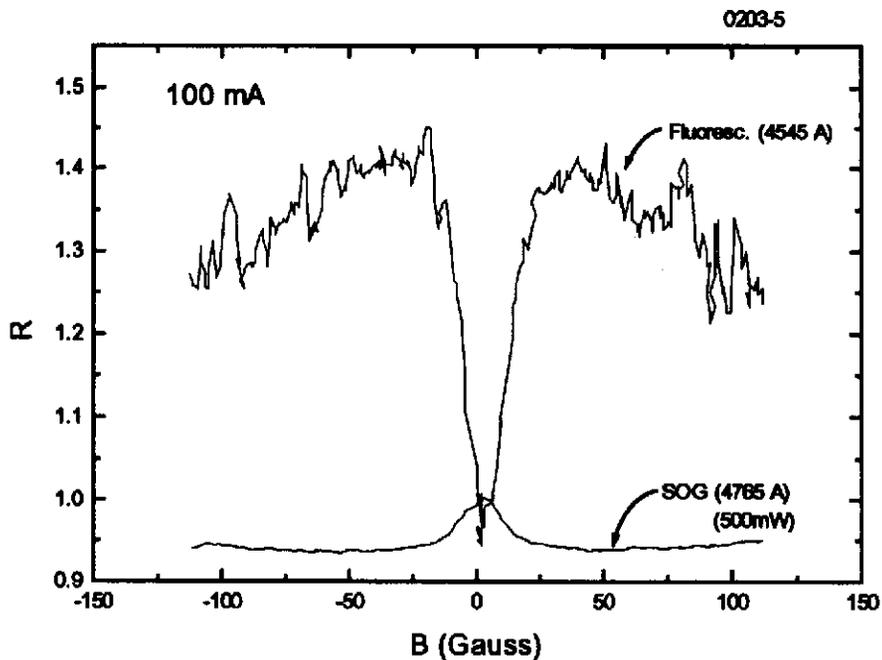


Fig.3.67 Como na figura anterior, porém a 100 mA.

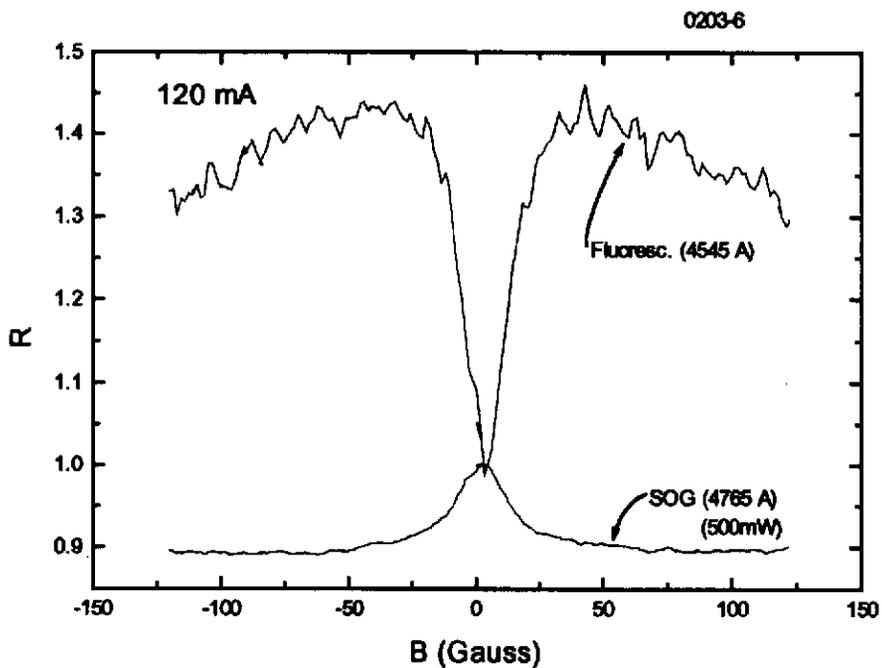


Fig.3.68 Como na figura anterior, porém a 130 mA.

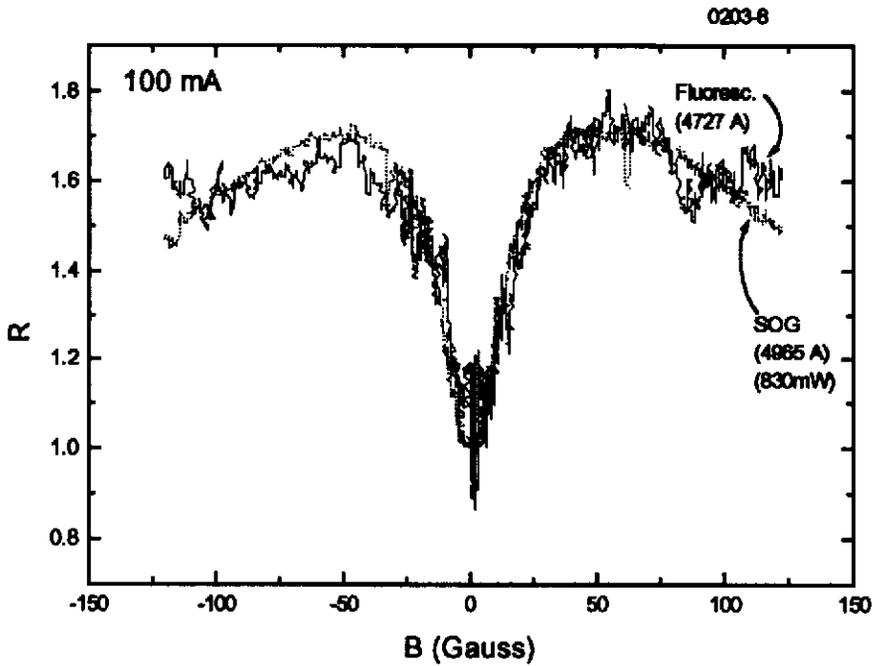


Fig.3.69 Registros simultâneos do SOG da linha 4965 e da fluorescência da linha 4727, detectada por um *lock-in* na frequência de modulação da primeira. Potência (4865) = 830 mW.

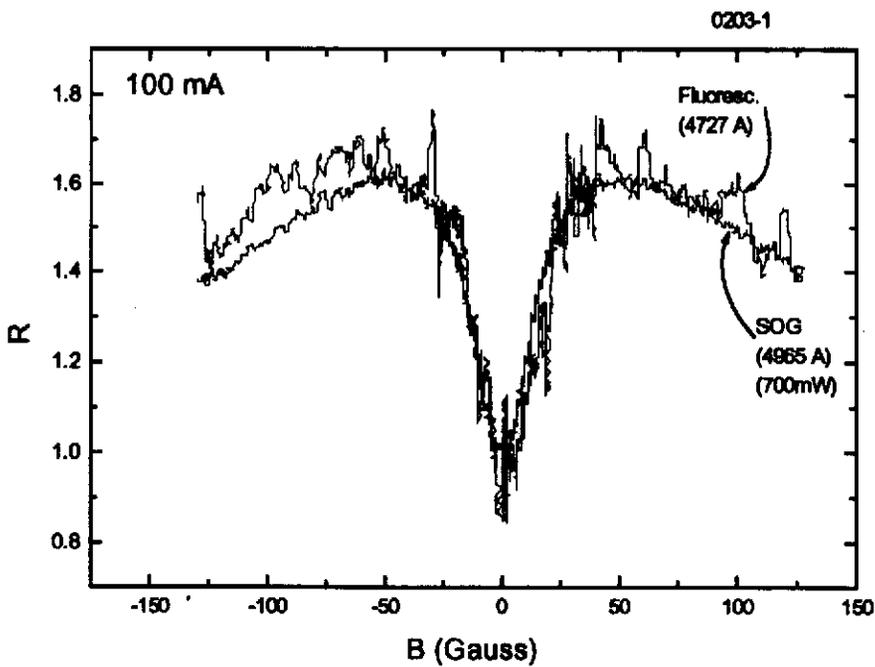


Fig.3.70 Como na figura anterior, mas com potência da linha 4965 igual a 700 mW.

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

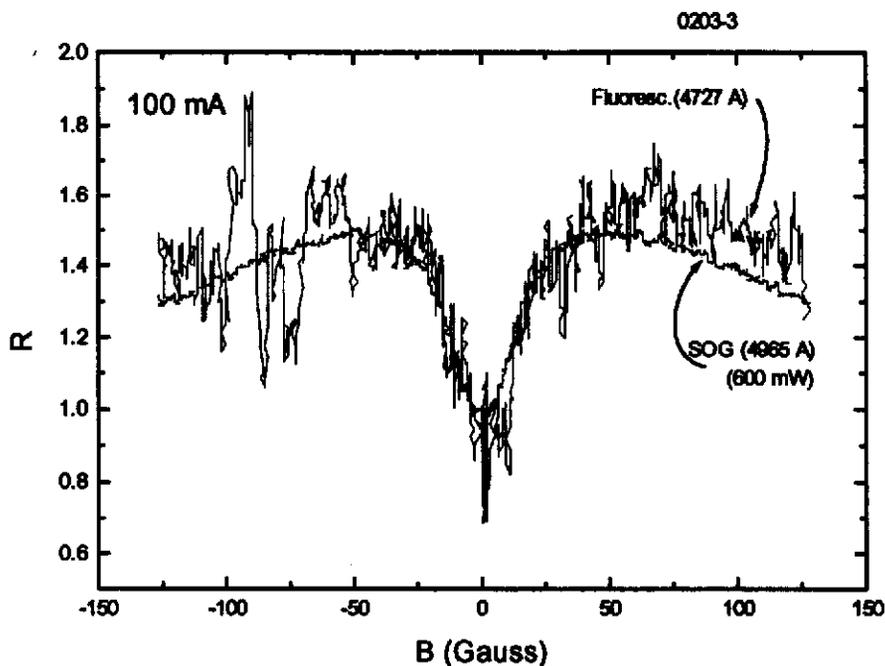


Fig.3.71 Como na figura anterior, mas com potência da linha 4965 igual a 600 mW.

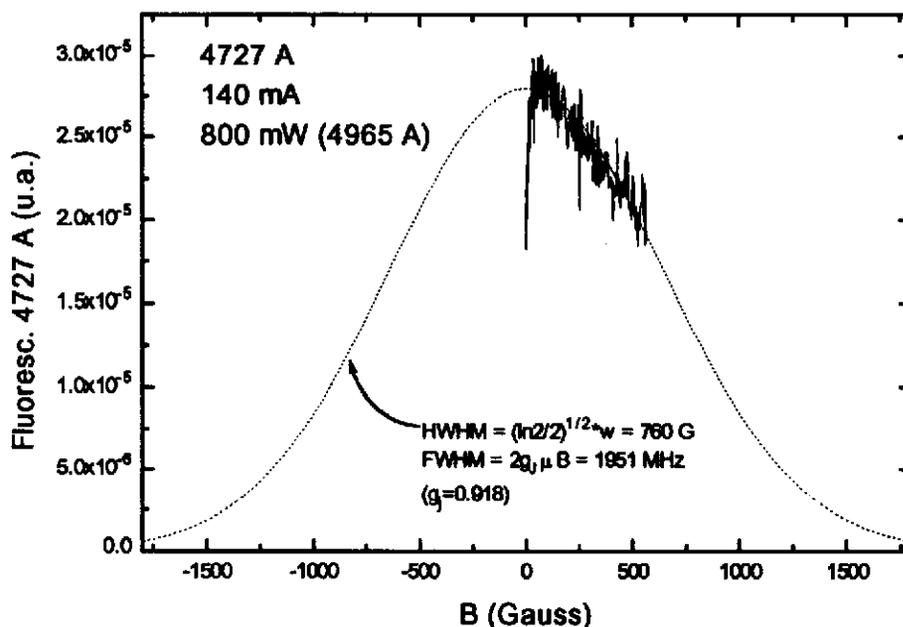


Fig.3.72 Fluorescência da linha 4727 para uma maior extensão da variação do campo magnético. Excitação com 800 mW na linha 4965. O decréscimo da fluorescência é gaussiano, com largura (FWHM) em frequência igual a 1951 MHz.

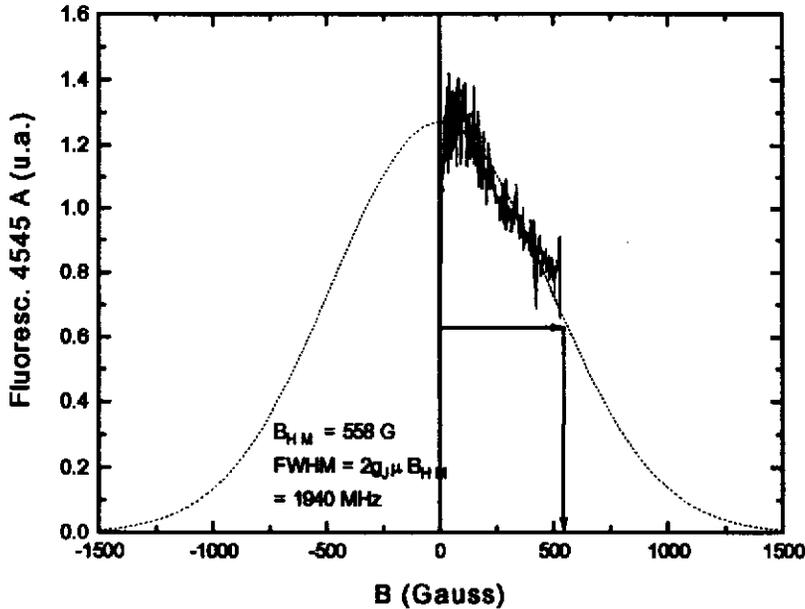


Fig.3.73 Fluorescência da linha 4545 para uma maior extensão da variação do campo magnético. Excitação com a linha 4765. O decréscimo da fluorescência é gaussiano, com largura (FWHM) em frequência igual a 1940 MHz.

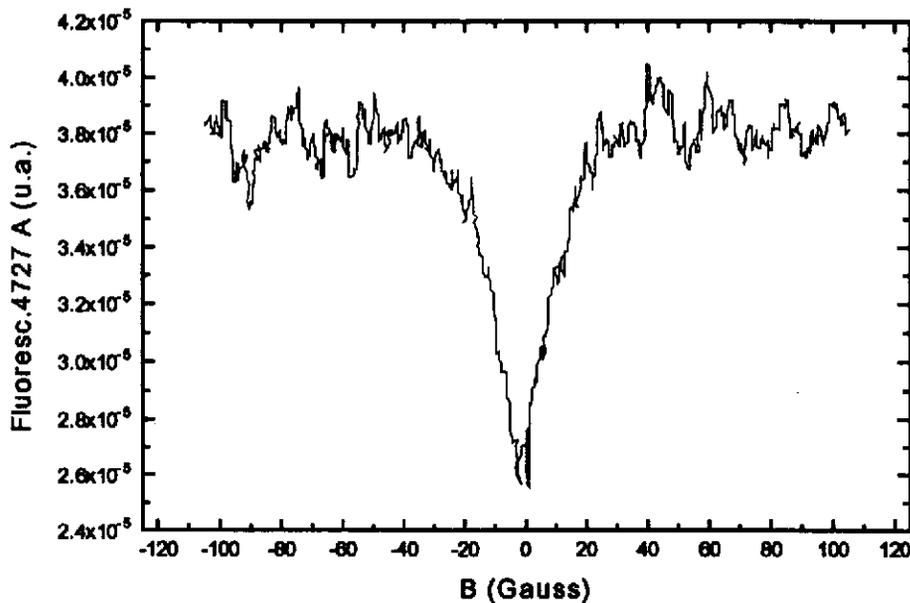


Fig.3.75 Fluorescência da linha 4727 do  $Ar^+$ , com detecção síncrona na frequência de modulação da linha de excitação, em 4765 Å. Vemos o NLHE com uma largura (FWHM), em frequência, da ordem de 30 MHz. As unidades verticais são Volts, embora não estejam indicadas.

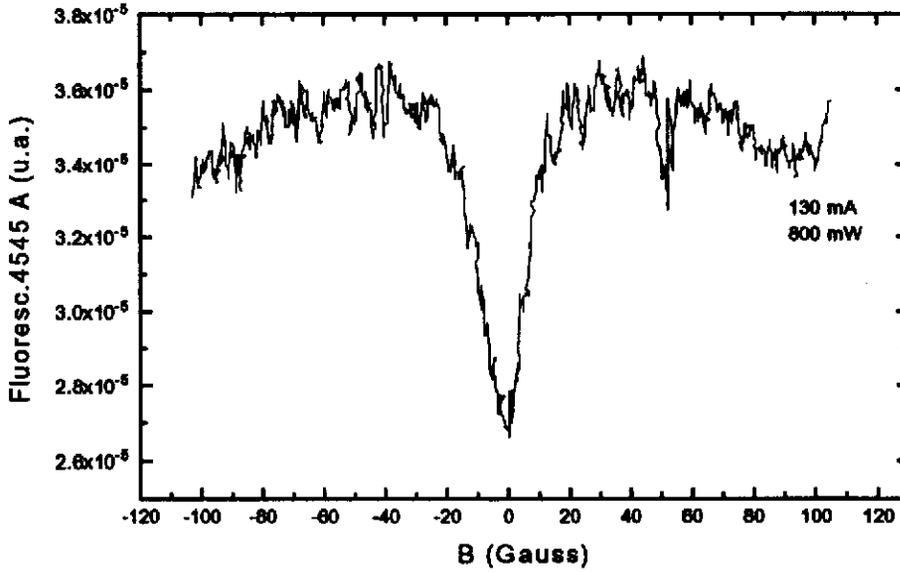


Fig.3.76 Fluorescência da linha 4727 do Ar<sup>+</sup>, com detecção síncrona na frequência de modulação da linha de excitação, em 4765 Å. Vemos o NLHE com uma largura (FWHM), em frequência, da ordem de 30 MHz.

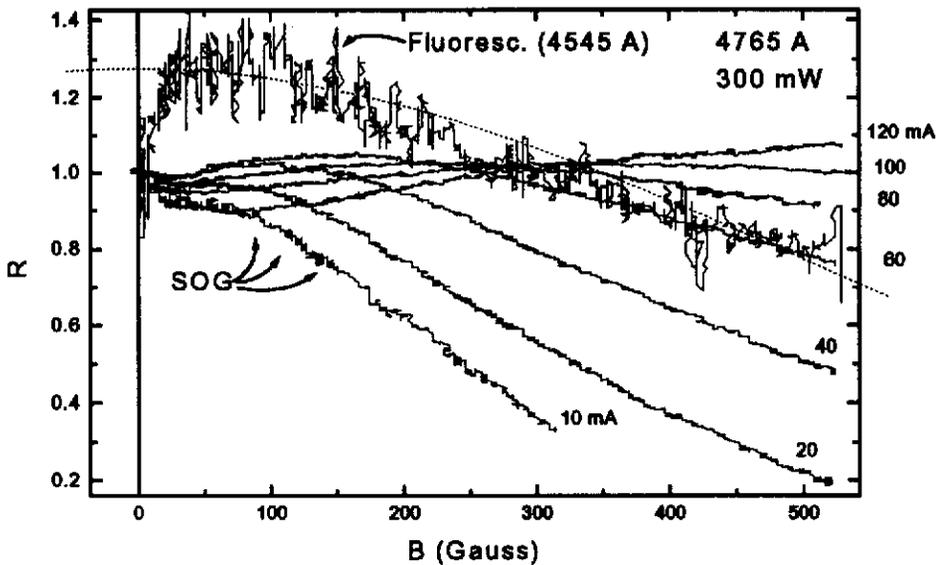


Fig.3.77 Variação do SOG da linha 4765 e da fluorescência da linha 4545 com o campo magnético para vários valores de corrente na lâmpada e potência, da linha 4765, igual a 300 mW. Vemos o SOG decrescer inicialmente com B e depois subir até um certo valor, que depende da corrente, como mostrado nas figuras da seção 3.2.3. Em seguida ele volta a decrescer novamente até zero. A fluorescência, por outro lado, sempre aumenta com B e depois passa a decrescer até zero.

### 3.3 Discussão dos resultados

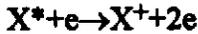
A utilização do efeito optogalvânico em espectroscopia apresenta importantes aspectos positivos. Muitas vezes a detecção optogalvânica é alternativa à detecção óptica ou mesmo é a única forma de detecção, permitindo o estudo de elementos não-voláteis. Além disto é uma técnica de detecção de grande sensibilidade e simplicidade no que se refere à instrumentação. Pode ainda, como vimos, ser combinada com técnicas de espectroscopia não-linear, permitindo que se atinja resolução sub-Doppler. Uma condição deve entretanto ser obedecida para que um pequeno efeito de variação na condutância de uma descarga elétrica, induzida por luz, seja utilizado como uma técnica espectroscópica: a de que esta variação seja proporcional ao número de fótons (2.3) e ainda proporcional à variação das populações dos estados envolvidos (3.12). Esta última condição, se satisfeita, permite que utilizemos os resultados teóricos das seção 2.2, que especificamente seriam válidos para a detecção da fluorescência ou da absorção, para o caso de detecção optogalvânica.

Quanto à descrição teórica do sinal optogalvânico, existem vários modelos na literatura, nenhum deles satisfatório e muitas vezes adequados somente a uma configuração particular de descarga elétrica. O motivo é que a variação da condutância da descarga, induzida por luz, depende de vários processos simultâneos que têm um papel mais ou menos importante dependendo do tipo de descarga elétrica particular, da transição específica que esta sendo induzida pela luz ou do valor da corrente na descarga. Uma mudança da impedância ocorre toda vez que um destes processos muda a densidade eletrônica (ou de íons), ou a mobilidade (3.13).

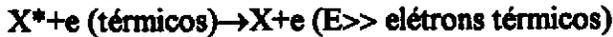
*Pfaff et al.* (3.13) investigaram o EOG para átomos e moléculas (incluindo o Ar e Ar<sup>+</sup>) em plasmas limitados por recombinação. Neste caso a recombinação elétron-íon, que pode ser seletiva nos estados, é dominante entre os mecanismos de perda no plasma. Os autores observam que embora em muitos casos, especialmente para átomos neutros, acredite-se que a absorção do laser causa um aumento da densidade de estados excitados e que isto levaria a um aumento das taxas de ionização por colisões dos átomos com elétrons térmicos, este mecanismo pode ser excluído para as transições do Ar<sup>+</sup> estudadas por eles e as transições laser estudadas por nós, onde os estados excitados pelo laser estão a mais de 80kT do segundo potencial de ionização. Para o Ar a primeira possibilidade é muito provável, pois os átomos são excitados de estados a mais de 25 kT do primeiro potencial de ionização para estados distantes por apenas 3 a 5 kT. O laser então aumenta muito o número de elétrons que são capazes de provocar ionização. Os autores ainda observam que um aumento do sinal optogalvânico com a corrente, que é um comportamento geral, é muito provavelmente atribuído a um aumento da população do nível inferior devido tanto a colisões inelásticas elétron-íon como a processos de recombinação, cujas taxas aumentam com a densidade do plasma. Esta explicação é em relação a átomos neutros. Para o caso de íons eles sugerem que o laser causa uma mudança da taxa de recombinação elétron-íon. Esta hipótese é sustentada pelo fato de que os sinais optogalvânicos medidos por eles foram máximos para máximo diâmetro do catodo. Um aumento do diâmetro do catodo teria o efeito de diminuir as perdas por difusão de íons e aumentar a importância relativa da recombinação elétron-íon.

Entre os principais processos responsáveis pelo SOG, podemos citar:

(1) Ionização por impacto de elétrons:



(2) Colisões superelásticas:



(3) Ionização associativa:



(4) Ionização de Penning:



Analisando o comportamento temporal do SOG e estimando valores para as taxas dos vários processos acima, os autores concluem que a ionização associativa é o principal processo para acoplar a anergia da luz no plasma, no caso de átomos neutros.

*Ben-Amar et al.* (3.14) estudam efeitos transientes com lasers pulsados em descargas de neônio e apresentam um modelo fenomenológico para prever o sinal do SOG. Eles observam inversão de população para uma transição do neônio.

*van Veldhuizen et al.* (3.15) apresentam um modelo para o efeito em átomos neutros. Eles estudam o SOG no neônio e concluem que o nível inferior da transição e as condições do plasma determinam o sinal do efeito. O sinal optogalvânico pode ser positivo ou negativo e depende da posição do volume irradiado, da corrente da descarga ou da transição atômica. Eles analisam o comportamento do SOG com a corrente e observam, para a linha 576.4 nm do neônio, um comportamento semelhante ao observado por nós para as linhas 476 nm e 514 nm do Ar<sup>+</sup>, onde o sinal cresce até um certo valor de corrente e então passa a diminuir. O aumento é explicado por um aumento da densidade de estados inferiores juntamente com o aumento da ionização cumulativa do estado superior. O decréscimo com a corrente é explicado por um aumento da taxa de desexcitação colisional que compensa o bombeamento ressonante, levando o sinal a decrescer até zero. Neste limite o laser teria efeito desprezível em relação ao acoplamento colisional. Finalmente eles concluem que o SOG consiste de duas contribuições: um aumento da ionização a partir do nível superior que dá um sinal optogalvânico positivo (decréscimo de impedância) e um decréscimo da ionização a partir do nível inferior que dá uma contribuição negativa (aumento de impedância).

*Keller et al.* (3.16) discutem a importância relativa dos dois mecanismos principais que contribuem simultaneamente para o SOG: o aumento da ionização por impacto eletrônico e a variação da temperatura eletrônica provocada por colisões superelásticas dos elétrons com os átomos excitados. No primeiro a excitação dos átomos para estados excitados aumenta o número de elétrons capazes de provocar a ionização. No segundo o laser perturba o equilíbrio estabelecido entre a temperatura eletrônica e a temperatura de excitação atômica. Colisões superelásticas então restauram o equilíbrio, sendo que a energia fornecida pelo laser termina por ocasionar um aumento da temperatura eletrônica e um consequente aumento da condutividade do plasma. Os dados obtidos por eles suportam o segundo mecanismo como dominante quando o estado excitado não é muito próximo do potencial de ionização.

Com relação aos resultados obtidos por nós, apresentados na seção 3.2, vemos que as características do SOG são semelhantes para as linhas 5145 e 4765 Å. Elas têm

curvas similares de SOG *versus* corrente, a mesma polaridade do sinal optogalvânico e curvas similares de SOG *versus* B. Por outro lado as características para as linhas 4965 e 4880 Å são diferentes das duas primeiras, mas semelhantes entre si. Em relação às linhas 5145 e 4765 Å elas possuem polaridades opostas e diferentes curvas de SOG *versus* corrente e SOG *versus* campo magnético. As polaridades das linhas não mudam com a corrente na lâmpada. Nós também não observamos variações das formas das curvas com o campo magnético quando lentes foram usadas para focalizar o feixe do laser no catodo. A diferença de polaridades do SOG observada entre as linhas 4765, 5145 e 4965, 4880 não está de acordo com os resultados *van Veldhuizen et al.* (3.15), que afirmam que o sinal é determinado pelo nível inferior e por ele ser metaestável ou não. Se assim fosse deveríamos ter mesmas polaridades para todas as transições, pelo fato dos níveis inferiores possuírem um decaimento rápido. Além disto as linhas 4765 e 4965 e as linhas 5145 e 4880 compartilham o mesmo nível inferior. Neste ponto voltamos a ressaltar que não existem linhas do titânio em coincidência com estas transições do argônio, que poderiam ser responsáveis por estes resultados. Observando as semelhanças dos dados para estes pares de linhas, somos tentados a achar que a polaridade do SOG e o comportamento deste com corrente e campo magnético estão relacionados.

Em relação às curvas experimentais apresentadas na seção 3.2.3 (SOG *versus* campo magnético), as formas não são simplesmente descritas por um aumento, devido ao NLHE, seguido por um decréscimo, devido à varredura do perfil Doppler da transição. As formas das curvas mostram uma grande dependência com a corrente na lâmpada (variada de 5 a 140 mA). Entretanto esta dependência é bastante regular. Nas curvas obtidas para a linha 4765 (Figs.3.29-3.41), observa-se uma ressonância estreita em torno de  $B=0$ , que corresponde ao NLHE no nível superior, superposta a outra ressonância mais larga, que sofre ainda um alargamento com o aumento da corrente na lâmpada. Finalmente, para valores maiores de B, o sinal decresce devido à varredura do perfil Doppler. A altura da ressonância estreita possui uma grande dependência com a potência do laser, como esperado para o NLHE, mas a ressonância mais larga depende apenas da corrente na lâmpada. O NLHE aparece como um decréscimo do SOG para a linha 4765. Nós procuramos por possíveis erros experimentais, devido à detecção com o *lock-in*, mas observamos que o sinal sempre decrescia, independente de condições de detecção, ajustes de fase, etc. Não temos conhecimento de que o NLHE tenha sido observado, na literatura, como um decréscimo, no caso de detecção optogalvânica. O NLHE não foi observado para a transição em 5145 Å porque ela possui uma intensidade de saturação aproximadamente 10 vezes maior do que as outras transições (3.2). Provavelmente o NLHE apareceria também como um decréscimo do SOG. Para esta linha a ressonância mais larga possui a mesma variação com a corrente da lâmpada do que para a linha 4765.

Para as linhas 4880 e 4965 as curvas são diferentes (Figs.3.48-3.63). Para correntes baixas (5, 10 e 20 mA) observamos o NLHE como um decréscimo do SOG, seguido de um aumento, para valores maiores de B. As formas das curvas são similares às curvas para as linhas 4765 e 5145 a altas correntes. Para a linha 4880 vemos uma inversão do NLHE (i.e., de um decréscimo para um aumento do SOG) com a potência do laser em  $i=20$  mA (Fig.3.50). Então para valores maiores de corrente o NLHE aparece sempre como um aumento do SOG. Para a linha 4965 esta inversão ocorre em  $i=10$  mA (Fig.3.56).

O NLHE no nível superior também foi observado para as transições em 4965 e 4765 Å, através da detecção síncrona da fluorescência das transições em 4727 e 4545 Å que compartilham o nível superior com as duas primeiras, respectivamente. Os resultados são apresentados na seção 3.2.4. As principais características destas medidas são:

- a largura da ressonância devido ao NLHE é a mesma obtida das curvas com detecção optogalvânica (seção 3.2.3).

- as formas das curvas, entretanto, são diferentes, como vemos ao comparar os resultados para a linha 4765 com as curvas de fluorescência da transição 4545. Neste caso o NLHE aparece sempre como um aumento do sinal. Isto indica que as curvas de NLHE com detecção optogalvânica são típicas desta forma de detecção. O aumento da fluorescência é então seguido por um decréscimo, devido à varredura do perfil Doppler da transição.

- a magnitude do aumento, devido ao NLHE, é diferente para detecção optogalvânica da linha 4765 e da fluorescência da linha 4545. Este aumento é, porém, semelhante para as linhas 4965 (SOG) e 4727 (fluorescência).

As larguras associadas ao NLHE, com detecção optogalvânica ou da fluorescência, praticamente não dependem da corrente na lâmpada, para todas as transições, o que nos permite estimar um único valor para a largura homogênea do nível superior.

A partir das várias medidas obtivemos valores para as larguras (FWHM) e para os tempos de vida efetivos dos níveis superiores das transições 4765 (ou 4545), 4880 e 4965 (ou 4727) ( $\tau=1/(2\pi\gamma_u)$ ), que são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Larguras homogêneas, obtidas por nós, e tempos de vida efetivos para os níveis superiores de transições laser do Ar<sup>+</sup>.

Linha do Ar <sup>+</sup> (Å)	$\gamma_u$ FWHM (MHz)	$\tau=1/(2\pi\gamma_u)$ (10 <sup>-9</sup> s)
4765	(4p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> <sup>o</sup> ) 35±10	4.5
4880	(4p <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub> <sup>o</sup> ) 40±10	4.0
4965	(4p <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> <sup>o</sup> ) 40±10	4.0

Utilizamos a relação  $\gamma_u$  (FWHM) = 2g<sub>r</sub>μB<sub>HM</sub> onde B<sub>HM</sub> é o valor do campo magnético quando o aumento (ou decréscimo) do NLHE atinge metade de seu valor máximo, μ é o magneton de Bohr e g<sub>r</sub> é o fator de Landé do nível superior. Para os níveis <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub><sup>o</sup>, <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub><sup>o</sup> e <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub><sup>o</sup> eles valem 1.244, 1.241 e 0.918 respectivamente (3.9).

Valores experimentais e calculados para a largura homogênea (FWHM) de transições laser do Ar<sup>+</sup> foram obtidos por *Sze e Bennett* (3.17) e são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Larguras homogêneas de transições laser do Ar<sup>+</sup>, obtidas na ref.(3.17)

Linha do Ar <sup>+</sup> (Å)	$\Delta v_{\text{HOMOG}}$ MHz	$\Delta v_{\text{radiativo}}$ (calculado) MHz
4579	502±19	463
4765	478±49	462
4965	452±16	462
4727	476±10	455
4880	486±10	456
5145	414±15	460

Os valores experimentais acima foram obtidos em tubos de lasers, medidos a baixas pressões e extrapolados para corrente nula.

Usando um Fabry-Perot, *Csillag e Jánossy* (3.18) determinam os seguintes valores para as larguras homogêneas e Doppler das linhas 4765 e 4806:

Tabela 3.3 Larguras homogêneas de transições do Ar<sup>+</sup>, obtidas na ref.(3.18).

Linha do Ar <sup>+</sup> (Å)	$\Delta v_{\text{homog}}$ MHz	$\Delta v_{\text{radiativo}}$ * MHz	$\Delta v_{\text{Doppler}}$ MHz
4765	620±50	500±50	1990±50
4806	170±50	23±6	1980±50

\* Ref.(7) incluída em (3.18)

Estes valores foram obtidos em descargas de cátodo ôco com uma mistura de Ar e He a várias pressões. Eles ainda obtêm  $\alpha = 5 \pm 3$  e  $6 \pm 3$  MHz/mbar para o coeficiente de alargamento por pressão das linhas 4765 e 4806, supondo uma dependência linear ( $\Delta v_{\text{homog}} = \Delta v_{\text{radiativo}} + \alpha p$ ; 1mbar = 0.75 Torr), e T = 780 e 785 K para as temperaturas obtidas a partir das larguras Doppler.

Através do bombeamento óptico de transições do tipo  $7/2 \rightarrow 5/2$  em um feixe de Ar<sup>+</sup> *Eichhorn et al.* (3.8) obtêm curvas Hanle, cujas formas são explicadas pela criação de coerências entre subníveis Zeeman com  $\Delta M = \pm 2, \pm 4$  e  $\pm 6$ . Eles apresentam um tratamento teórico para estas curvas e determinam o tempo de vida efetivo do níveis superiores ( $J=5/2$ ) destas transições:

$$\begin{aligned} \tau(4p^4P_{5/2}) &= 5.6 \pm 0.5 \text{ ns} & \Rightarrow & \gamma_u = 1/(2\pi\tau) = 28.4 \text{ MHz} \\ \tau(4p^2F_{5/2}) &= 8.3 \pm 1.0 \text{ ns} & \Rightarrow & \gamma_u = 1/(2\pi\tau) = 19.2 \text{ MHz} \end{aligned}$$

### 3. Efeito Hanle não-linear em transições laser do Ar<sup>+</sup>

*Hicham et al.*(3.19) obtêm o tempo de vida radiativo de vários níveis do Ar<sup>+</sup> através de espectroscopia resolvida no tempo. Para os níveis superiores das transições estudadas por nós, estes valores são dados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Tempos de vida radiativos para os níveis superiores das transições laser do Ar<sup>+</sup>, estudadas por nós, obtidos na ref.(3.19).

Linha do Ar <sup>+</sup> (Å)	$\tau$ (10 <sup>-9</sup> s) (nível superior)	$\gamma_u=1/(2\pi\tau)$ (MHz)
4765	10.2	15.6
4880	10.3	15.5
4965	8.8	18.1
5145	7.9	20.1

Os valores obtidos por nós, mostrados na Tabela 3.1, estão de acordo com os valores de *Hicham et al.*(3.19) da Tabela 3.4. As larguras homogêneas, no nosso caso, são maiores devido ao alargamento por pressão e à desexcitação colisional por impacto com elétrons, os quais determinam um tempo de vida efetivo menor para os níveis. Comparando os resultados das tabelas 3.1 e 3.4 teríamos, no nosso caso, um valor aproximado de 20 MHz para a contribuição destes alargamentos.

Uma compilação de dados sobre probabilidades de transição e tempos de vida de níveis do Ar<sup>+</sup> foi apresentada mais recentemente por *Vujnovic e Wiese* (3.20). Seus resultados são apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5 Tempos de vida para os níveis superiores das transições laser do Ar<sup>+</sup>, de acordo com a ref.(3.20).

Nível superior	$\tau$ (10 <sup>-9</sup> s)
$4p\ ^2P_{3/2}^0$ (4765 e 4545)	8.5±10%
$4p\ ^2D_{3/2}^0$ (4965 e 4727)	9.52±1%
$4p\ ^2D_{5/2}^0$ (4880)	9.52±1%
$4p\ ^4D_{3/2}^0$ (5145)	7.54±1%

Neste ponto devemos mencionar a seguinte observação experimental, no caso da detecção da fluorescência da linha 4545, sob excitação com a linha 4765: na ausência de excitação com o laser, a linha 4545 apresenta, como todas as outras transições do Ar<sup>+</sup>

observadas por nós, uma fluorescência "de fundo", porque seus níveis são populados pela descarga elétrica; entretanto ao incidir o laser, na linha 4765, observamos um decrécimo no nível desta fluorescência, observada no sinal proveniente da fotomultiplicadora. Isto poderia então ser uma evidência de que teríamos inversão de população entre os níveis da transição em 4765 Å. Este decréscimo foi de até 3%, nas melhores condições, porém nitidamente observável. Nós procuramos por algum erro experimental nesta observação, mas não encontramos nenhum ao qual atribuir este comportamento. O mais trivial seria a incidência, na fotomultiplicadora, da luz de excitação, em 4765 Å, juntamente com a linha 4727 que já está selecionada. Isto porém faria o sinal da fotomultiplicadora aumentar, e não diminuir como observamos.

Na seção seguinte apresentamos uma conclusão do capítulo e sobre a possibilidade mencionada acima de ocorrer inversão de população.

### 3.4 Conclusão

Neste capítulo realizamos medidas com detecção optogalvânica em transições laser do  $\text{Ar}^+$  contido em descargas de catodo ôco. As transições mais importantes do laser de  $\text{Ar}^+$  foram facilmente detectadas.

Medidas de NLHE com detecção optogalvânica permitiram que obtivéssemos as larguras homogêneas dos níveis superiores das transições em 476, 496 e 488 nm. Os valores encontrados estão em acordo com resultados da literatura, considerando que o alargamento colisional também contribui para os nossos resultados. Medidas de NLHE nas linhas 4765 e 4965 também foram realizadas através da detecção da fluorescência das linhas 4545 e 4727 que compartilham o nível superior com as duas primeiras.

As formas das curvas obtidas para o sinal optogalvânico em função do campo magnético foram diferentes do esperado. Elas também diferem das formas das curvas obtidas por detecção da fluorescência descrita acima. No caso de detecção optogalvânica observamos o NLHE (para baixos valores de B) como um decréscimo do sinal, em vez de um aumento.

Uma hipótese que necessita maior investigação é a de que inversão de população esteja ocorrendo para a linha 4765, e possivelmente para a linha 5145, a despeito do baixo valor de pressão que utilizamos nas lâmpadas e das correntes bem abaixo dos níveis empregados em lasers de  $\text{Ar}^+$ . Em favor desta hipótese temos: 1) O sinal optogalvânico apresentou polaridades iguais para as linhas 4765 e 5145 e polaridades opostas para as linhas 4880 e 4965. Uma vez que todas estas transições possuem nível superior metaestável, a hipótese de ocorrer inversão de população explicaria estas diferenças na polaridade; 2) Os *dips* associados ao NLHE no nível superior da transição são invertidos para a linha 4765, usando detecção optogalvânica; 3) Ao monitorar a intensidade de fluorescência da linha 4545 observamos um decréscimo desta ao incidirmos o laser na linha 4765. Estas duas transições compartilham o nível superior; 4) A linha 4765 é a mais intensa em lasers de catodo ôco (portanto com maior ganho), de acordo com a ref.(3.18) e foi a mais intensa observada por nós através de detecção optogalvânica e da fluorescência.

Sabe-se que em descargas de lasers a inversão de população se dá através de pelo menos quatro mecanismos propostos (3.21). Em todos eles, entretanto, ela acontece simplesmente porque os níveis superiores 4p possuem tempos de vida bem maiores do que os inferiores 4s, e não por algum tipo de excitação seletiva. As correntes utilizadas neste caso são bem mais altas do que em descargas de catodo ôco, como as que utilizamos (este é, aliás, o motivo para as altas correntes dos lasers de  $\text{Ar}^+$ ). No caso de lasers de catodo ôco de  $\text{Ar}^+$ , as pressões utilizadas são maiores e a excitação dos níveis superiores 4p é seletiva, através de colisões com átomos de hélio metaestáveis (3.18). Na literatura observamos que inversão de população em geral ocorre para pressões maiores do que 1 Torr. Um dos métodos existentes para medir a população de níveis lasers utiliza a inversão do sinal do efeito Hanle quando a população é invertida. Isto é feito na ref.(3.22). Variando a pressão numa descarga de laser de He-Ne os autores observam inversão de população para pressões em torno de 7 Torr. Eles ainda fazem referência a um trabalho onde ela é observada a 4 Torr, para o mesmo tipo de descarga. Portanto de um lado somos levados a acreditar que inversão de população não seria possível no nosso caso,

mas, por outro, não é claro para nós porquê ela não deveria ocorrer, uma vez que é baseada na diferença entre tempos de vida dos níveis. Uma vez que tanto os níveis inferiores 4s como os superiores 4p são populadas pela descarga, mesmo a baixas correntes, não vemos razões para que ela não ocorra.

Quanto à ressonância mais larga, observada nas curvas de SOG *versus* B, não temos uma boa explicação, mas ela parece estar relacionada a um "efeito de população", no sentido de que se torna mais larga à medida que a corrente é aumentada, quando então esperaríamos uma maior densidade de íons na descarga (ou seja, uma maior população dos níveis inferior e superior). Considerando as curvas para a linha 4765, podemos notar que o ponto onde o SOG começa novamente a decrescer com B, quando esta ressonância "termina", corresponde a um certo grupo de velocidades dentro da distribuição Doppler. Analisando as várias curvas, podemos talvez especular que à medida que este ponto se desloca em direção a maiores valores de B, quando a corrente aumenta (ver Fig.3.77), ele corresponderia a diferentes grupos de velocidade que teriam em comum o número de íons. Então medidas de B correspondente a este ponto nos dariam informações sobre este número, que talvez se relacione com alguma característica do SOG para íons. No caso de íons, como mencionamos, o SOG é dominado por alterações na taxa de recombinação elétron-íon (3.13). Uma proporcionalidade do SOG com o número de íons com que o feixe laser interage, para valores deste número abaixo de um certo limiar, e uma proporcionalidade do SOG com o inverso deste número, quando ele é maior do que o limiar, poderiam também explicar as diferenças nas formas das curvas de SOG *versus* B para as linhas 4765 e 5145, em relação à forma da curva esperada (Fig.2.24).

O estudo de NLHE em transições laser do  $\text{Ar}^+$  em lâmpadas de catodo ôco merece maior investigação em trabalhos futuros. Assim são necessárias medidas realizadas variando a pressão, com uma adequada configuração da lâmpada de forma a evitar instabilidades devidas ao campo magnético.

### 3.5 Referências

- 3.1 M.H.Dunn e J.N.Ross, "The Argon Ion Laser", em *Prog.Quant.Electr.* vol.4, 233-269, Pergamon Press (1976)
- 3.2 F.Strumia, "Non linear Hanle effect: optogalvanic detection and application to power enhancement in gas lasers", *J.Physique, Colloque C7*, 11, (44), 117-126 (1983)
- 3.3 F.Strumia, C.Luperini, F.Maccarrone, "Power enhancement of argon ion laser in an external magnetic field", *X Int. Conf. on Laser Spectroscopy*, M.Ducloy, E.Giacobino, G. Camy Eds., World Scientific, pg. 388 (1991)
- 3.4 M.Ducloy, "Nonlinear effects in optical pumping of atoms by a high-intensity multimode gas laser. General theory", *Physical Review A*, 8(4), 1844-1859 (1973).
- 3.5 M.Ducloy, "Nonlinear effects in optical pumping of atoms by a high-intensity multimode gas laser. Exact theory for small angular momenta", *Physical Review A*, 9(3), 1319-1342 (1974).
- 3.6 M.P.Gorza, B.Decomps, M.Ducloy, "Effects nonlineares d'ordre eleve dans un laser a gaz: anomalie de saturation observable sur une transition  $J=1 - J=2$ " *Opt.Commun.*, 8(4), 323-328 (1973)
- 3.7 B.Decomps, M.Dumont, M.Ducloy, "Linear and nonlinear phenomena in laser optical pumping" em "Topics in Applied Physics", vol.2, H.Walther, Editor, Springer-Verlag (1976)
- 3.8 A.Eichhorn, M.Elbel, W.Kamke, R.Quad, H.J.Seifner, "Optical pumping of an Argon ion beam", *Physica* 124C, 282-290 (1984).
- 3.9 A.R.Striganov e N.S.Sventitskii, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", Plenum (1968)
- 3.10 Cap.4 da ref.(1.8)
- 3.11 ver C.S.Willet "Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms", Pergamon Press (1974)
- 3.12 H.A.Bachor, P.J.Manson, R.J.Sandeman, "Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy", *Opt. Commun.*, 43(5), 337-342 (1982).
- 3.13 J.Pfaff, M.H.Begemann, R.J.Saykally, "An investigation of the laser optogalvanic effect for atoms and molecules in recombination limited plasmas", *Molecular Physics*, 52(3), 541-566 (1984).
- 3.14 A.Ben-Amar, G.Erez, R.Shuker, "Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharge", *J. Appl. Phys.*, 54(7), 3688-3698 (1983).
- 3.15 van Veldhuizen E.M., F.J.de Hoog, D.C.Schram, "Optogalvanic effects in a hollow cathode glow discharge plasma", *J. Appl. Phys.*, 56(7), 2047-2055 (1984).
- 3.16 R.A.Keller, B.E.Warner, E.F.Zalewski, P.Dyer, R.Engleman,Jr., B.A.Palmer, "The mechanism of the optogalvanic effect in a hollow-cathode discharge", *J.Physique, Colloque C7*, 11, (44), 23-33 (1983)
- 3.17 R.C.Sze e W.R.Bennet,Jr. "Spontaneous-emission profiles of argon-ion laser transitions", *Phys.Rev. A*, 5(2), 837-853 (1972)
- 3.18 L.Csillag, M.Jánossy, "Linewidth studies on the  $Ar^+$  476.5 nm and 480.6 nm lines excited in a Helium-Argon hollow cathode discharge", *Appl. Phys. B*, 55, 401-404 (1992).

- 3.19** S.Hicham, P.Boduch, A.Cassimi, M.Chantepie, A.Gosselin, J.P.Grandin, D.Hennecart, X.Husson, D.Lecler, A.Lepoutre, L.H.Zhang, "Time-resolved spectroscopy of Ar II recoil ions in the 300-600 nm wavelength range", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 1935-1943 (1993).
- 3.20** V.Vujnovic, W.L.Wiese, "A critical compilation of atomic transition probabilities for singly ionized argon", *J.Phys.Chm.Ref.Data*, **21**(5), 919-939 (1992)
- 3.21** E.I.Gordon, E.F.Labuda, W.B.Bridges, "Continuous visible laser action in singly ionized Argon, Krypton, and Xenon", *Appl.Phys.Lett.* **4**(10) 178-180 (1964); V.F.Kitaeva, A.N.Odintsov, N.N.Sobolev, "Continuously operating argon ion laser", *Sov.Phys.Usp.* **2**, 699-730 (1970); ver também ref.(3.11)
- 3.22** V.N.Grigorieva, P.R.Karavasilev, G.C.Todorov, *Bulg.J.Phys.* **11**(273) (1984); Esta é a ref.(19) do cap.2 da ref.(1.8); artigo em russo, tradução do Prof. Aruy Marotta (UNICAMP)

## Apêndice A. O laser de corante CR 699-21

Como fonte de radiação para as medidas de espectroscopia de saturação no iodo (Capítulo 1), de intermodulação e efeito Hanle não-linear no titânio (Capítulo 2) e intermodulação no urânio (Apêndice E), utilizamos um laser de corante Coherent CR 699-21, bombeado por um laser de Ar<sup>+</sup> Coherent INNOVA 200-15. Uma descrição do laser de corante é encontrada no próprio manual e na ref.(A.1). Este é um laser contínuo, com cavidade em anel, com estabilização ativa em frequência, possuindo uma largura de linha da ordem de 1 MHz. Como corante utilizamos a Rhodamina 6G. O laser de argônio também foi utilizado nas medidas de efeito Hanle não-linear no Ar<sup>+</sup> (Capítulo 3). Ele é estabilizado em potência e pode operar em cada uma das linhas ou em regime multilinha. Para o bombeamento do laser de corante usa-se tipicamente o argônio operando na linha 514 nm, com potência típica de 6 W. Utilizamos também o bombeamento com 8W em regime multilinha.

O esquema da cavidade do laser de corante é ilustrado na Figura A1. O laser de Ar<sup>+</sup> incide no jato de corante, posicionado em ângulo de Brewster. A cavidade é formada pelos espelhos M2, M3, M4 e M6, que é o espelho de saída. Como elementos intracavidade temos:

- 1) um filtro birrefringente (placa de Lyot), utilizado para a sintonia "grossa" de comprimento de onda;
- 2) um diodo óptico, baseado na rotação de Faraday e cuja função é "cortar" a oscilação laser em um dos sentidos. Isto evita o *hole burning* espacial no jato de corante, devido à interferência entre os feixes contrapropagantes, que pode reduzir a potência.
- 3) Rombos para a correção de astigmatismo;
- 4) um conjunto de dois etalons cuja função é estreitar a largura de linha favorecendo a oscilação monomodo;
- 5) uma placa em ângulo de Brewster, antes do espelho de saída, com função de sintonia fina do laser através da variação do comprimento efetivo da cavidade.

Existe ainda uma cavidade de referência externa, estabilizada em temperatura, usada para a estabilização em frequência do laser. Um sinal de realimentação é enviado a um dos etalons intracavidade, a um PZT, onde é fixado o espelho M2 e à placa em ângulo de Brewster. Assim pode-se obter uma varredura em um único modo de até 30 GHz. Pode-se saltar de um modo para o seguinte posicionando-se um dos etalons intracavidade.

### Referências

A.1 T.F.Johnson,Jr, R.H.Bardy, W.Proffitt, "Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum", Appl. Opt., 21(13), 2307-2316 (1982)

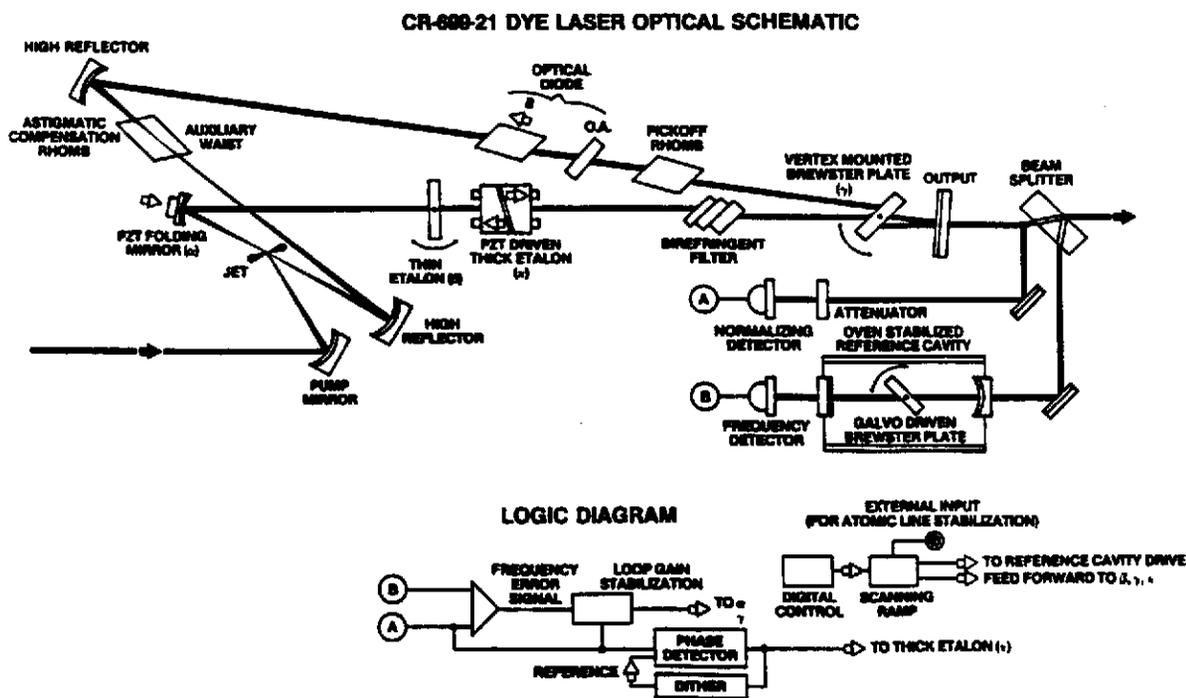


Fig. A1 Diagrama do laser de corante CR-699-21 (ref.A1).

## Apêndice B. Construção de um interferômetro de Fabry-Perot, com *free-spectral-range* de 75 MHz

Em medidas de espectroscopia a laser de alta resolução, é necessário que se tenha uma leitura precisa da frequência do laser durante uma varredura. Assim a varredura do laser em torno de uma transição atômica estreita deve ser acompanhada numa medida. Ela pode não ser perfeitamente linear, causando erros na determinação do centro das transições, na determinação de desvios isotópicos, de largura homogêneas, etc. Uma forma de acompanhar a varredura do laser é utilizar os picos de transmissão de um interferômetro de Fabry-Perot. Estes picos possuem espaçamento fixo e conhecido, e podem ser usados para corrigir estas distorções de varredura do laser.

Nas medidas descritas nos capítulos 1 e 2 é necessária a utilização deste procedimento, como verificamos. Por isto construímos um interferômetro de Fabry-Perot confocal de 1 m de comprimento (Figura B.1). Ele possui um *free-spectral-range* de 75 MHz e portanto seus picos de transmissão são separados por este intervalo, fornecendo uma marcação de frequência particularmente eficiente para intervalos de varredura pequenos, com menos de 1 GHz ( $\approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ). Utilizando espelhos com refletividade de 99%, conseguimos uma finesse da ordem de 30, em condições de alinhamento ótimo, portanto com um excelente contraste entre as franjas de interferência. Os espelhos podem ainda ser trocados com facilidade, permitindo a utilização do interferômetro em várias regiões do espectro, particularmente no infravermelho próximo, onde temos os recentes lasers de diodo que vêm sendo cada vez mais utilizados em espectroscopia de alta resolução (B1).

Observamos que, ao alinhar os espelhos na ausência do tubo, as franjas de interferência não eram estáveis devido a perturbações causadas pelo ar. Porém elas se estabilizavam simplesmente introduzindo o tubo e fixando os espelhos nas suas extremidades. Não houve necessidade de se fazer vácuo.

Os espelhos foram fixados nas extremidades do tubo com suportes adequados e um deles foi fixado sobre um PZT. Assim pequenas variações no comprimento do interferômetro podem ser feitas, permitindo outras aplicações.

### Referências

B.1 C. Wieman e L.Holberg, "Using diode lasers for atomic physics", Rev.Sci.Instrum., 62(1), 1-20 (1991)

## Apêndice C. Expressões para os termos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético no Hamiltoniano hiperfino do iodo

No capítulo 1 consideramos os termos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético no Hamiltoniano hiperfino do iodo a fim de calcular o espectro hiperfino teórico com um nível de precisão compatível com a precisão experimental. A um nível de precisão maior do que o nosso pode ser necessária a inclusão de termos hiperfinos adicionais, como discutido no capítulo 1.

Os Hamiltonianos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético são dados por:

$$H_{\text{neq}} = \sum_{i=1}^2 eQq \left\{ \frac{3(\vec{I}_i \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}\vec{I}_i \cdot \vec{J} - |\vec{I}|^2 \cdot |\vec{J}|^2}{2J(2J-1)I_i(2I_i-1)} \right\}$$

$$H_{\text{sr}} = \sum_{i=1}^2 C\vec{I}_i \cdot \vec{J}$$

Uma característica do termo de quadrupolo elétrico ( $H_{\text{neq}}$ ) é que ele não é diagonal na base  $|J, I, F, M_F\rangle$ , enquanto o termo de dipolo é diagonal nesta base. Portanto as energias de quadrupolo elétrico são obtidas diagonalizando o termo  $H_{\text{neq}}$  e os novos estados diagonalizados são  $|J, \varepsilon, F, M_F\rangle$  onde  $\varepsilon$  é o *pseudospin*, ou seja, o valor de  $I$  que dá a maior contribuição ao novo autoestado.

O elemento de matriz do termo de quadrupolo elétrico na base  $|J, I, F, M_F\rangle$  é dado por (C1), (C2), (C3):

$$\langle J, I, F, M_F | H_{\text{neq}} | J', I', F', M'_F \rangle = (-1)^{F+J+2I} \frac{1}{2} eQq(J, J') [(2I+1)(2I'+1)]^{1/2} \\ \times \left[ \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J & 2 \\ J & -J & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & I \\ 2 & I' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I' & J' \end{Bmatrix}$$

sendo que os elementos não nulos são aqueles para os quais  $\Delta I=0, \pm 2$  e  $\Delta J=0, \pm 2$ . A expressão acima não inclui o elemento de matriz para  $\Delta J=\pm 4$ , que em alguns poucos casos pode ser necessário (C4). A matriz de  $H_{\text{neq}}$  na base  $|J, I, F, M_F\rangle$  é então diagonal em blocos. A expressão acima permite calcular a energia de quadrupolo elétrico até segunda ordem, isto é, com inclusão dos níveis com  $J \pm 2$ . As expressões explícitas que utilizamos são dadas por *Hanes et al.* (C1).

O termo de dipolo magnético é diagonal na base  $|J, I, F, M_F\rangle$  e é dado por (C1), (C2), (C3):

$$\langle J, I, F, M_F | H_w | J', I', F', M'_F \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{II'} \frac{1}{2} C [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$$

Este termo é adicionado à matriz de  $H_{\text{neq}}$  antes da diagonalização.

Expressões para os termos de interação spin-spin escalar e tensorial podem ser encontradas na ref.(C3).

## Referências

- C1** G.R.Hanes, J.Lapierre, P.R.Bunker, K.C.Shotton, "Nuclear Hyperfine Structure in the electronic spectrum of  $^{127}\text{I}_2$  by saturated absorption spectroscopy, and comparison with theory", *J.Mol.Spectrosc.*, **39**,506-515 (1971)
- C2** M.Broyer, J.Vigué, J.C.Lehmann, "Effective hyperfine Hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine", *J.Physique*, **39**, 591-509 (1978)
- C3** H.J.Foth e F.Spieweck, "Hyperfine Structure of the R(98) 58-1 line of  $^{127}\text{I}_2$  at 514.5 nm", *Chem.Phys.Lett.*, **65**(2), 347-352 (1979)
- C4** Ch.J.Bordé, G.camy, B.Decomps, J.P.Descoubes, J.Vigué, "High precision saturation spectroscopy of  $^{127}\text{I}_2$  with argon lasers at 5145 Å and 5017 Å", *J.Physique*, **42**, 1393-1411 (1981)

## Apêndice D. Expressões para formas de linhas em espectros saturados sob influência de colisões que mudam a velocidade

Os resultados apresentados aqui podem ser encontrados na ref. (2.1), ou ainda, com menos detalhes, nas refs.(2.3) e (2.22). Não vamos reproduzir estes resultados, mas apenas descrever os aspectos principais de forma qualitativa.

A teoria para as formas de linhas de espectros saturados (ou intermodulados), sob influência de colisões que mudam a velocidade, é apresentada de uma forma mais geral por *Tenenbaum et al.* (2.1). Eles consideram os átomos como um sistema de dois níveis (a e b) interagindo com um gás buffer. Além disto, consideram o sinal observado como a diferença entre a transmissão do feixe de prova, com e sem a presença do feixe de bombeamento. É deduzida uma expressão para o sinal observado, e observa-se que este sinal é proporcional à distribuição de velocidades dos átomos no estado excitado da transição,  $n_b(v)$  (esta quantidade é a densidade de átomos com velocidade  $v$  no estado b). A equação de taxa para  $n_b(v)$  inclui o efeito do bombeamento pelo laser, de colisões com o gás *buffer* e de colisões que mudam a velocidade. Neste ponto consideram-se dois tipos de colisões, como mencionamos no capítulo 2: colisões fortes, onde uma única colisão causa uma mudança de velocidade *da ordem desta velocidade*, e colisões fracas, onde esta mudança ocorre após muitas colisões, ou seja, uma única colisão causa uma pequena variação de velocidade.

O termo de colisões fortes na equação de taxa para  $n_b(v)$  pode ser escrito como:

$$\left(\frac{dn_b(v)}{dt}\right)_{\text{forte}} = -\Gamma(n_b(v) - N_b G(v))$$

onde  $N_b$  é a densidade total de átomos,  $G(v)$  é a distribuição gaussiana de velocidades,  $G(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi\bar{v}}} \exp\left(-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)$  onde  $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$  é a velocidade média dos átomos;  $\Gamma$  é a taxa de colisões fortes. Para colisões fracas tem-se:

$$\left(\frac{dn_b(v)}{dt}\right)_{\text{fraca}} = v_c \frac{\partial}{\partial v} \left( v n_b(v) + \frac{\bar{v}^2}{2} \frac{\partial}{\partial v} n_b(v) \right)$$

onde  $v_c$  é ataxa de colisões fracas.

Definindo uma velocidade  $v_r = \bar{v} \left( \frac{v_c}{2(\Gamma + \gamma)} \right)^{1/2}$  onde  $\gamma$  é a taxa de decaimento

do nível b, pode-se distinguir dois casos, que dependem da razão entre as taxas de colisões fracas e fortes  $\Gamma/v_c$  e da pressão do gás (que altera  $\gamma$ ):

**Caso A:**  $k.v_r$  é muito maior do que a largura homogênea da transição, ou seja,  $k.v_r/2\pi \gg \gamma_0$ . Neste caso os autores obtêm a seguinte expressão para o sinal observado, ou seja, o perfil dos espectros intermodulados:

$$S(\Delta\nu) = \frac{\sigma_0 \gamma_0 d}{2\sqrt{\pi} \Delta\nu_D} \left\{ \exp(-2|\Delta\nu|/\Delta\nu_r) + C \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2] \right\} \\ \times \frac{N \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]}{1 + D + C \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]}$$

onde  $\sigma_0$  é a seção de choque de absorção ressonante,  $\gamma_0$  é a largura homogênea da transição,  $\Delta\nu$  é a frequência do laser em relação ao centro da linha (detuning),  $\Delta\nu_D = kv/2$  é a largura Doppler e  $\Delta\nu_r = kv_r/2\pi$ . O parâmetro C significa a contribuição relativa do termo gaussiano e D especifica a dependência não-linear com a intensidade do bombeamento e colisões. Eles são definidos como:

$$C = \frac{2\nu_r \Gamma}{\sqrt{\pi\nu} \gamma^*} \qquad D = \frac{2k\nu_r(\Gamma + \gamma)}{\pi\sigma_0 I_p \gamma_0(1 + \alpha)}$$

Nestas expressões  $\alpha$  é a razão entre as taxas de decaimento dos níveis a e b ,  $\gamma^* = \frac{\gamma}{2}[2 + (1 - \alpha)(\Gamma + \gamma)]$  e  $I_p$  é a intensidade do feixe de bombeamento.

Para bombeamento fraco, tem-se  $D \gg 1 + C$  e o sinal na eq.(1) é proporcional à intensidade. Para um bombeamento forte  $D \ll 1$  e o sinal é quase independente da intensidade do feixe de bombeamento. Para o caso de colisões fracas  $C \ll 1$  e tem-se uma exponencial multiplicada por uma gaussiana mais larga, o que dá uma forma exponencial.

**Caso B.**  $k\nu_r$  é muito menor do que a largura homogênea da transição, ou seja,  $k\nu_r/2\pi \ll \gamma_0$ . Este caso ocorre somente quando colisões fortes são predominantes, tal que  $\Gamma \gg \nu_c$ . Neste caso a expressão para a forma de linha dos espectros intermodulados é:

$$S(\Delta\nu) = \frac{\sigma_0 \gamma_0 d}{2\sqrt{\pi} \Delta\nu_D} \left\{ \frac{(\gamma'_0/2)^2}{(\gamma'_0/2)^2 + \Delta\nu^2} + C' \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2] \right\} \\ \times \frac{N \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]}{1 + D' + C' \exp[-(\Delta\nu/\Delta\nu_D)^2]}$$

onde os parâmetros C'e D'são agora dados por:

$$C' = \sqrt{\pi} \frac{\gamma'_0 \Gamma}{\Delta\nu_D \gamma^*} \qquad D = \frac{2\pi(\Gamma + \gamma)}{\sigma_0 I_p (1 + \alpha)}$$

onde  $\gamma_0$  é a largura homogênea incluindo alargamento por potência.;  $C'$  representa a contribuição das colisões fortes e  $D'$  dá a contribuição não linear da intensidade do feixe de bombeamento e das colisões. Para um bombeamento fraco tem-se  $D' \gg 1$  e quando, além disto,  $D' \gg C'$  temos a aproximação linear do resultado obtido por *Smith e Hänsch* (D1). Se  $D' \ll C'$  a forma da linha é uma gaussiana com largura Doppler,  $\Delta\nu_D$ , e o sinal é independente do bombeamento. Neste caso as colisões fortes destroem o sinal homogêneo sub-Doppler. Se  $C' \ll 1$  a forma do pedestal é gaussiana com largura  $\Delta\nu_D / \sqrt{2}$ , mas se  $C' \gg 1$  a forma do pedestal é gaussiana com largura  $\Delta\nu_D$ .

## Referências

D1. P.W.Smith e T.Hänsch, "Cross-Relaxation effects in the saturation of the 6328 Å neon-laser line", *Phys.Rev.Lett.*, 26(13), 740-743 (1971)

## Apêndice E Estrutura hiperfina e análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no urânio

Consideraremos aqui a utilização da técnica de espectroscopia optogalvânica de intermodulação na obtenção de espectros com resolução sub-Doppler de duas transições do urânio:  $^3L_6-^7M_7$ , em 5915.4 Å, e  $^3L_6-^5K_6$ , em 6056.8 Å. A primeira ( $^3L_6$  é o estado fundamental) é a mais intensa na região dos lasers de corante.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com M.G.Destro e C.Schwab, do IEAv - CTA - São José dos Campos, e A.Mirage, do IPEN - CNEN - São Paulo. Foram utilizadas lâmpadas de catodo ôco de urânio natural, preenchidas com argônio e neônio. Ambas as transições foram detectadas para o isótopo  $^{238}\text{U}$ , de maior abundância. Analisando as formas de linhas, obtidas com resolução Doppler e sub-Doppler, determinamos as larguras homogêneas e inhomogêneas, supondo um regime de "colisões fortes". A grande sensibilidade, aliada a um sistema de detecção simples, tornam a técnica atrativa no estudo de elementos não-voláteis como o urânio, que podem ser facilmente evaporados por *sputtering* numa descarga elétrica. Além de em espectroscopia, o EOG vem sendo utilizado em análise isotópica e em calibração e estabilização de lasers.

A montagem experimental utilizada foi a mesma descrita no Capítulo 2. Utilizamos lâmpadas de catodo ôco de urânio natural (99.3% de  $^{238}\text{U}$  e 0.7% de  $^{235}\text{U}$ ), contendo Ar a uma pressão de 2 Torr, e outra contendo Ne a uma pressão de 3 Torr. As lâmpadas foram operadas com valores de corrente de até 200 mA e refrigeradas com água ( $T \approx 15^\circ\text{C}$ ). Como fonte de radiação foi utilizado o laser de corante descrito no Apêndice A.

A Figura D1 apresenta registros, com resolução Doppler, das transições estudadas, obtidos com detecção optogalvânica e apenas um feixe laser. As Figuras D1a (transição em 5915.4 Å) e D1c (transição em 6056.8 Å) foram obtidas com a lâmpada contendo Ar, a uma pressão de 2 Torr e correntes de 90 mA e 75 mA, respectivamente; a Figura D1b (transição em 5915.4 Å) foi obtida com a lâmpada contendo Ne, a uma pressão de 8 Torr e corrente de 80 mA. As linhas são alargadas por efeito Doppler. As larguras (FWHM), determinadas pelo ajuste computacional a uma função gaussiana (círculos na Fig. D1), são de  $780 \pm 5$  MHz (Fig.D1a),  $865 \pm 5$  MHz (Fig.D1b) e  $725 \pm 5$  MHz (Fig.D1c). A partir destes valores estimamos a temperatura cinética do gás para cada caso (1.18). Os valores encontrados foram  $T = 1155 \pm 15$  K,  $T = 1425 \pm 15$  K e  $T = 994 \pm 15$  K. Estas diferenças são devidas aos diferentes valores de corrente e pressão na lâmpada em cada medida.

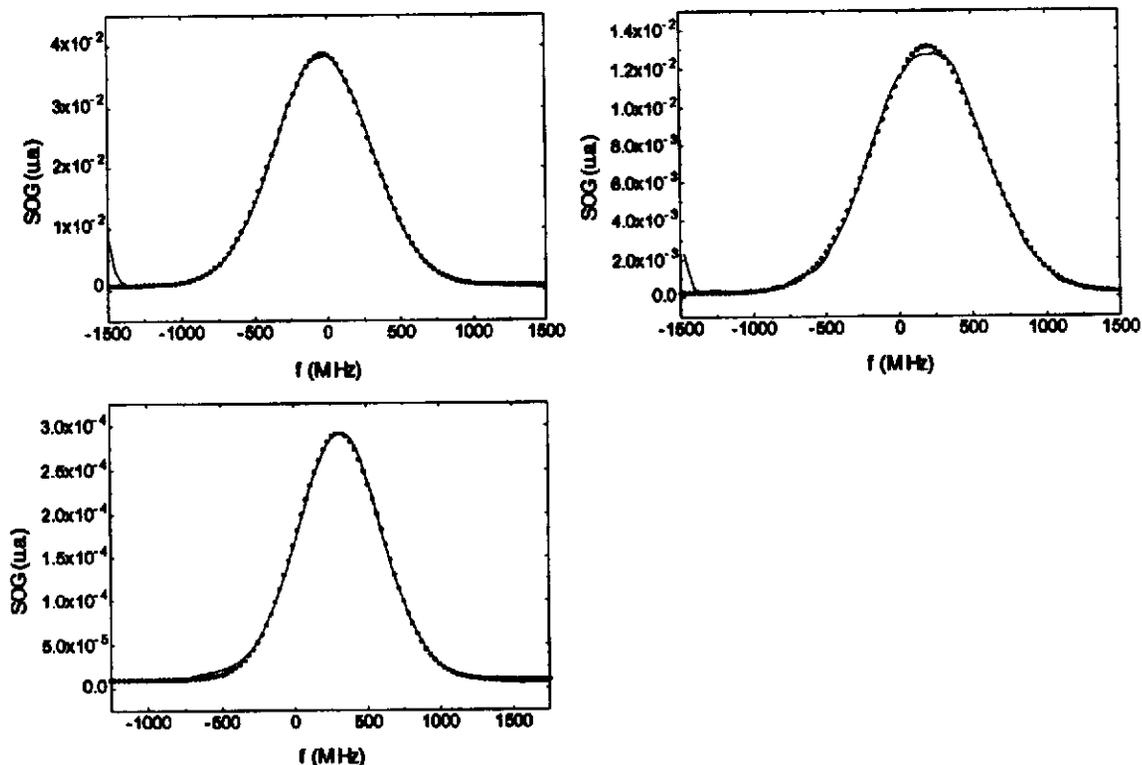


Fig.D1 Espectros Doppler das transições estudadas. Linha sólida: curva experimental; linha pontilhada: curva teórica. D1a) Curva superior a esquerda; 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ar (2 Torr), 90 mA; D1b) Curva superior à direita, 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ar (8 Torr), 80 mA; D1c) 6056.8 Å, lâmpada preenchida com Ar (2 Torr), 75 mA.

As Figuras D2a e D2b apresentam espectros sub-Doppler obtidos com a técnica de intermodulação para a transição em 5915.4 Å, com as lâmpadas contendo argônio e neônio respectivamente. Os círculos nestas figuras referem-se ao ajuste da equação (2.1) à curva experimental, pelo método de mínimos quadrados. A partir destes ajustes, determinamos  $\gamma=157$  MHz e  $C=9.9$ , para a Fig.D2a, e  $\gamma=205$  MHz e  $C=15.7$ , para a Fig.D2b.

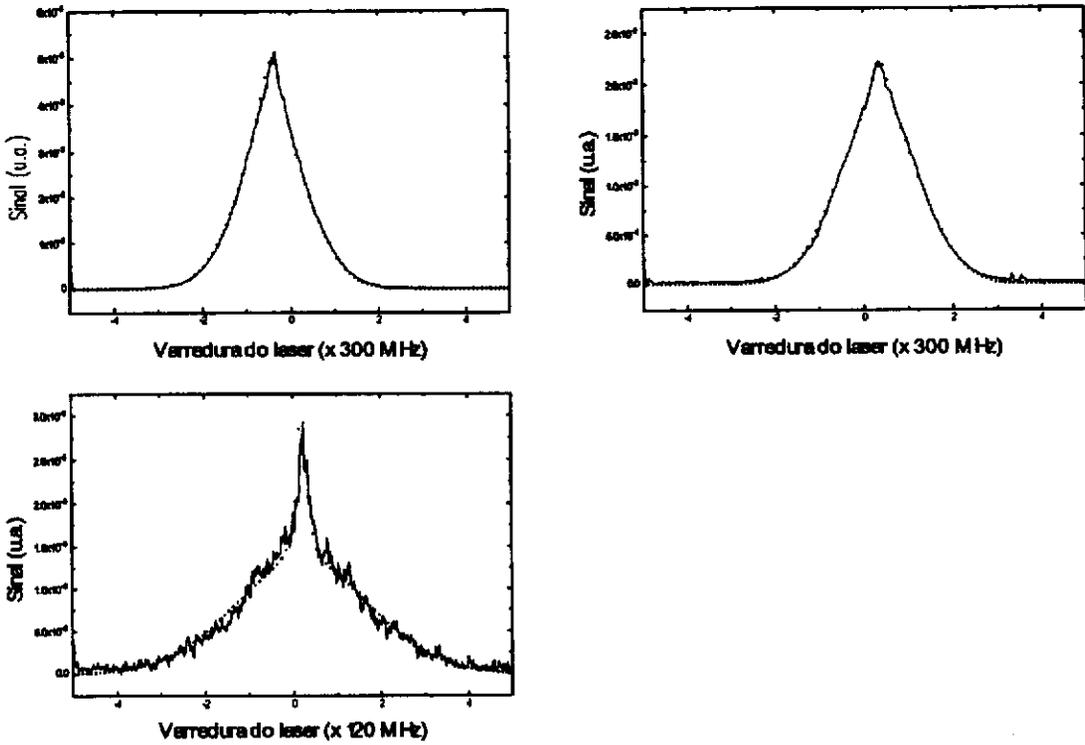


Fig.D2 Espectros sub-Doppler da transição em 5915.4 Å e 6056.8 Å. Linha sólida: curva experimental; linha pontilhada: curva teórica. D2a) Curva superior à esquerda: 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ar (2 Torr); D2b) Curva superior à direita: 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ne (8 Torr); D2c) Curva inferior: 6056.8 Å, lâmpada contendo Ar (2 Torr)

A largura homogênea é, no nosso caso, uma soma das contribuições do alargamento natural, colisional e por potência (1.18). Como o tempo de vida do nível superior desta transição é  $\tau=205$  ns (E1), a largura natural é  $\Delta\nu_{natural}=1/2\pi\tau=0.77$  MHz.

A partir do valor medido para a largura homogênea, podemos estimar a contribuição do alargamento por potência, através da relação:

$$\gamma = \frac{2\bar{\gamma}}{1 + \left(1 + \frac{\phi}{\phi_s}\right)^{1/2}} \quad (D1)$$

onde  $\bar{\gamma}$  é a largura homogênea sem a contribuição do alargamento por potência e  $\gamma$  é a largura homogênea medida (que inclui a contribuição do alargamento por potência);  $\phi$  é o fluxo de fótons incidente e  $\phi_s$  é o fluxo de saturação do meio. O fluxo de saturação pode ser estimado através da relação:

$$\phi_s = \frac{1}{2\sigma\tau} \quad (D2)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque de absorção no centro da transição. Substituindo os parâmetros dados na ref.(E.1), para a transição em 5915.4 Å ( $\sigma=3.2\times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup> e  $\tau=205$  ns), na eq.(D2), obtém-se  $\phi_s=7.6\times 10^{18}$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>.

Podemos fazer uma estimativa para o fluxo de fótons,  $\phi$ , considerando que os feixes do laser, com uma potência de saída típica de 500 mW, preenchem todo o diâmetro do catodo da lâmpada ( $\approx 3$ mm). Usando estes valores na definição de fluxo, obtemos  $\phi \approx 2.1 \times 10^{19}$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>, para a transição em 5915.4 Å.

A partir dos valores obtidos acima e com, por exemplo,  $\tilde{\gamma}=157$  MHz (valor medido), obtemos  $\gamma=107$  MHz. Esta é portanto uma estimativa para o alargamento homogêneo, já descontada a contribuição para o alargamento por potência. Como a largura natural é muito menor do que este valor, esta é efetivamente uma estimativa da largura colisional.

A largura colisional pode ser estimada teoricamente (1.18),(E.2) a partir do modelo de Weisskopf (E.2), onde consideramos que a interação nas colisões é do tipo van der Waals e que parâmetros de impacto típicos estão entre 5 e 10 Å (E.2). Com estas estas considerações encontra-se que  $\gamma$  deve estar no intervalo entre 20 e 85 MHz. Vemos que estes valores são da mesma ordem de grandeza do valor estimado para a largura colisional, a partir do valor medido da largura homogênea.

A Figura D3c apresenta o registro sub-Doppler da transição em 6056.8 Å, obtido com a lâmpada contendo argônio. Determinamos  $\gamma = 26$  MHz e  $C=3.75$ . Para esta transição o tempo de vida do nível superior é  $\tau=400$  ns (E.1) e a largura natural é, portanto,  $\Delta\nu_{\text{natural}}=0.40$  MHz. Como  $s=0.59\times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> para esta transição (E.1), podemos proceder de forma análoga ao que foi feito para a transição em 5915.4 Å e obter  $\phi_s=2.2\times 10^{20}$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>,  $\phi=2.15\times 10^{19}$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. Portanto  $\gamma = 25.4$  MHz, já eliminada a contribuição do alargamento por potência.

Convém observar que a suposição de um regime de colisões fortes, adotada aqui, pode não ser válida para os casos de colisões U-Ar e U-Ne. *Barbieri et al.* (2.21) sugerem que as colisões U-Ne são de intensidades intermediárias entre os casos extremos de colisões "fortes" e "fracas". Observando, entretanto a qualidade dos ajustes e a consistência dos parâmetros obtidos, podemos considerar que esta hipótese seja ainda uma boa aproximação para os casos considerados aqui.

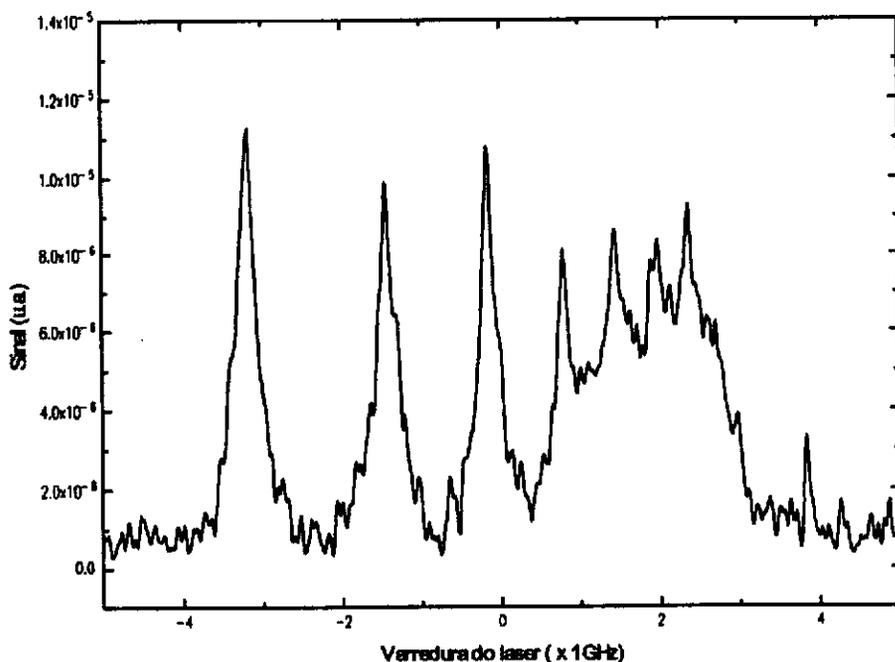


Fig.D3 Estrutura hiperfina do  $^{235}\text{U}$ , obtida por espectroscopia optogalvânica de intermodulação.

A Fig. D3 apresenta a estrutura hiperfina da transição em  $5915.4 \text{ \AA}$  do  $^{235}\text{U}$ , obtida por espectroscopia optogalvânica de intermodulação. Uma análise destes resultados pode ser encontrada na ref. (E3)

### Referências

- E.1 E.Miron, R.David, G.Erez, S.Lavi, J.Opt.Soc. Am. **69** (2), 256 (1979); L.R.Carlson, J.A.Paisner, F.F.Worden, S.A.Johson, C.A.May, R.W.Solarz, J.Opt.Soc.Am. **66**(8), 846 (1976)
- E.2 Alan Corney "Atomic and Laser Spectroscopy" Clarendon Press, Oxford 1977
- E.3 M.G.Destro, C.Schwab, F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, A.Mirage, Rev.Bras. Fis.Aplic. Instrum., **7** (2), 64 (1992)

## Apêndice F. Expressões para os coeficientes nas eqs.(2.12) e (2.22) da seção 2.2

Os coeficientes A, B, C e D que aparecem na eq.(2.12), pg.58, são dados por ( $dw \equiv \delta\omega$ ,  $g \equiv \gamma$ ):

$$A = dw^2 + g^2$$

$$B = (dw^2 + g^2 + W^2)^2$$

$$C = -2*dw^4 + 2*g^4 + 6*dw^2*W^2 + 6*g^2*W^2 + W^4$$

$$D = dw^6 + 3*dw^4*g^2 + 3*dw^2*g^4 + g^6 + 2*dw^4*W^2 + 8*dw^2*g^2*W^2 + 6*g^4*W^2 + 5*dw^2*W^4 + 9*g^2*W^4 + 4*W^6$$

Os coeficientes A', B', C', D' e E' que aparecem na eq.(2.22), pg.65, são dados por ( $dw \equiv \delta\omega$ ,  $gpl \equiv \gamma_l$ ,  $gpu \equiv \gamma_u$ ,  $gexl \equiv \gamma_{exl}$ ,  $gexu \equiv \gamma_{exu}$ ,  $g \equiv \gamma$ ):

$$A' = 4*dw^2 + gpu^2$$

$$D' = -8*dw^4 + 2*dw^2*gpl^2 + 4*dw^2*gpl*gpu + (gpl^2*gpu^2)/2 + gpl*gpu^3 + gpu^4/2 + 4*dw^2*gpl^2*S + 20*dw^2*gpl*gpu*S + (4*dw^2*gexl*gpl*gpu*S)/gexu + 8*dw^2*gpu^2*S + (4*dw^2*gexl*gpu^2*S)/gexu + 3*gpl^2*gpu^2*S + 5*gpl*gpu^3*S + (gexl*gpl*gpu^3*S)/gexu + 2*gpu^4*S + (gexl*gpu^4*S)/gexu + 4*gpl^2*gpu^2*S^2$$

$$E' = ((4*dw^2 + gpl^2 + 2*gpl*gpu + gpu^2 + 4*gpl^2*S + 4*gpl*gpu*S) * (16*dw^4*gexu + 4*dw^2*gexu*gpl^2 + 8*dw^2*gexu*gpl*gpu + 8*dw^2*gexu*gpu^2 + gexu*gpl^2*gpu^2 + 2*gexu*gpl*gpu^3 + gexu*gpu^4 + 16*dw^2*gexl*gpl*gpu*S + 16*dw^2*gexl*gpu^2*S + 32*dw^2*gexu*gpu^2*S + 8*gexu*gpl^2*gpu^2*S + 4*gexl*gpl*gpu^3*S + 16*gexu*gpl*gpu^3*S + 4*gexl*gpu^4*S + 8*gexu*gpu^4*S + 16*gexu*gpl^2*gpu^2*S^2 + 16*gexl*gpl*gpu^3*S^2 + 32*gexu*gpl*gpu^3*S^2))/(16*gexu)$$

$A' = 4*dw^2 + g^2$  (este é o coeficiente de  $\Delta\omega^4$  que aparece no denominador de (2.22); ele é igual ao coeficiente de  $\Delta\omega^4$  que aparece no numerador quando  $\gamma = \gamma_u$ , como mencionado no primeiro parágrafo da pg.65)

$$B' = -8*dw^4 + 2*dw^2*gpl^2 + 4*dw^2*gpl*gpu + (gpl^2*gpu^2)/2 + gpl*gpu^3 + gpu^4/2 + 8*dw^2*gpl^2*S + 24*dw^2*gpl*gpu*S + 8*dw^2*gpu^2*S + 4*gpl^2*gpu^2*S + 6*gpl*gpu^3*S + 2*gpu^4*S + 4*gpl^2*gpu^2*S^2$$

$$C' = \frac{((4*dw^2 + gpl^2 + 2*gpl*gpu + gpu^2 + 4*gpl^2*S + 4*gpl*gpu*S)^2 * (4*dw^2 + gpu^2 + 8*gpu^2*S))}{16}$$

Os coeficientes K e K' da eq.(2.26) são dados por:

$$K = ((gpl + gpu)*(-(gexu*gpl) + gexl*gpu)*(4*dw^2 + gpu^2)*S)/gexu$$

$$K' = \frac{((-(gexu*gpl) + gexl*gpu)*S * (4*dw^2 + gpl^2 + 2*gpl*gpu + gpu^2 + 4*gpl^2*S + 4*gpl*gpu*S) * (4*dw^2*gpl + 4*dw^2*gpu + gpl*gpu^2 + gpu^3 + 4*gpl*gpu^2*S))}{(4*gexu)}$$

## Referências

### Capítulo 1

- 1.1 R.S.Mulliken, "Iodine Revisited", *J.Chem.Phys.*, **55**(1) 288-314 (1971)
- 1.2 S.Gerstenkorn e P.Luc, "Atlas du spectre d'absorption du la molecule d'iode", Editions du CNRS, Paris 1978 et complement
- 1.3 T.W.Hansch, M.D.Levenson, A.L.Schawlow, "Complete hyperfine structure of a molecular iodine line", *Phys.Rev.Lett.*, **26**(16) 946-949 (1971)
- 1.4 G.R.Hanes, C.E.Dahlstrom, "Iodine hyperfine structure observed in saturated absorption at 633 nm", *Appl.Phys.Lett.*, **14**(11) 362-364 (1969)
- 1.5 J.C.D.Brand, A.R.Hoy, "Multiphoton spectra and states of halogens", *Appl.Spect.Rev.*, **23**(3&4), 285-328 (1987)
- 1.6 M.S.Sorem e A.L.Schawlow, "Saturation spectroscopy in molecular iodine by intermodulated fluorescence", *Opt.Commun.*, **5**(3), 148-151 (1972)
- 1.7 M.Broyer e J.C.Lehmann, "Rotational Landé factors in the  $^3\Pi^+_{0u}$  state of iodine", *Phys.Lett.*, **40A**(1) 43-44 (1972); ver também M.Broyer, J.C.Lehmann, J.Vighe, "g Factors and lifetimes in the B state of molecular iodine", *J.Physique*, **36**, 235-241 (1975)
- 1.8 "The Hanle effect and Level-Crossing Spectroscopy", G.Moruzzi, F.Strumia, Eds., Plenum Press, New York (1991)
- 1.9 M.Broyer, F.W.Dalby, J.Vighe, J.C.Lehmann, "Observation of a new effect on the fluorescence of molecular iodine excited by ionized argon or krypton lasers", *Can.J.Phys.*, **51**, 226-228 (1973)
- 1.10 R.Wallenstein, J.A.Paisner, A.L.Schawlow, "Observation of Zeeman Quantum Beats in molecular iodine", *Phys.Rev.Lett.*, **32** (24), 1333-1336 (1974)
- 1.11 P.F.Williams, D.L.Rousseau, S.H.Dworetzky, "Resonance fluorescence and resonance Raman scattering: lifetimes in molecular iodine", *Phys.Rev.Lett.*, **32**(5), 196-199 (1974)
- 1.12 E.E.Marinero e M.Stuke, "Doppler-free optoacoustic spectroscopy", *Opt.Commun.*, **30**(3) 349-350 (1979)
- 1.13 R.M. Bowman, M. Dantus, A.H.Zewal, "Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: from strongly bound to repulsive surface dynamics", *Chem.Phys.Lett.*, **161**(4&5) 297-302 (1989)
- 1.14 A.Levinger, N.Katzenellenbogen, Yehiam Prior, "High-resolution hyperfine spectroscopy in real space", *Opt.Lett.*, **15**(11), 625-627 (1990)
- 1.15 A.N.Goncharov, S.V.Gateva-Kosteva, M.N.Skvortsov, V.P.Chebotayev, "Direct observation of the anomalous Zeeman effect at the X $\rightarrow$ B transition of molecular iodine by the method of nonlinear laser spectroscopy", *Appl.Phys.B*, **52**, 311-314 (1991)
- 1.16 *Comptes Rendus 17e CGPM*, 45-49 (1983)
- 1.17 BIPM Proc.-Verb, Com.Int.Poids et mesures 51, Recommendation 1, 25 (CI-1983), Documents concerning the New Definition of the Metre, *Metrologia* **19**, 163 (1984)

- 1.18 W.Demtröder, "Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation", Springer-Verlag, Corrected 3<sup>rd</sup> printing(1988)
- 1.19 W.G.Schweitzer,Jr., E.G.Kessler,Jr., R.D.Deslattes, H.P.Layer, J.R.Whetstone, "Description, Performance and Wavelentghs of iodine stabilized lasers", Appl.Opt. 12, (12) 2927-2937 (1973)
- 1.20 Ch.J.Bordé, G.camy, B.Decomps, J.P.Descoubes, J.Vigué, "High precision saturation spectroscopy of  $^{127}\text{I}_2$  with argon lasers at 5145 Å and 5017 Å", J.Physique, 42, 1393-1411 (1981)
- 1.21 M.Gläser, D.Kegung, H.J.Foth, "Hyperfine structure and fluorescence analysis of enriched  $^{129}\text{I}_2$  at the 612 nm wavelength of the He-Ne laser", Opt.Commun. 38, (2) 119-123 (1981)
- 1.22 M.Gläser, "Identification of hyperfine structure components of the iodine molecule at 640 nm wavelength", Opt.Commun., 54(6) 335-342 (1985)
- 1.23 K.Sugiyama, S.Iwasaki, A.Morinaga, "Hyperfine structure of the P(48) line in the 11-3 band of iodine molecules by FM saturation spectroscopy at 612 nm", Opt.Lett., 13(7) 556-558 (1988)
- 1.24 A.Morinaga, K.Sugiyama, N.Ito, J.Helmcke, "Hyperfine structure of low-lying vibrational levels in the B electronic state of molecular iodine", J.Opt.Soc.Am.B,6(9) 1656-1659 (1989)
- 1.25 J.M.Chartier, S.Fredin-Picard, L.Robertsson, "Frequency-stabilized 543 nm HeNe laser systmes: a new candidate for the realization of the metre?", Opt.Commun., 74(1&2) 87-92 (1989)
- 1.26 S.Fredin-Picard, A.Razet, "On the hyperfine structure of  $^{127}\text{I}_2$  at the 543 nm wavelength of the HeNe laser", Opt.Commun., 78(2) 149-152 (1990)
- 1.27 H.Simonsen e O.Poulsen, "Frequency stabilization of an internal mirror HeNe laser at 543.5 nm to  $\text{I}_2$ -saturated absorptions", Appl.Phys.B, 50, 7-12 (1990)
- 1.28 L.F.Vitushkin, Yu.G.Zakharenko, I.V.Ivanov, G.I.Leibengardt, V.Shur, "Measurement of the wavelentgh of a highly stable He-Ne/ $\text{I}_2$  laser ( $\lambda = 0.612 \mu\text{m}$ )", Opt.Spectrosc.(USSR) 68(3) 412-413 (1990)
- 1.29 A. Arie e R.L.Byer, "Laser heterodyne spectroscopy of  $^{127}\text{I}_2$  hyperfine structure near 532 nm", J.Opt.Soc.Am.B, 10(11) 1990-1997 (1993)
- 1.30 J.A.Harrison, M.Zahedi, J.W.Nibler, "Use of seeded Nd:YAG lasers for high-resolution spectroscopy", Opt.Lett.,18, 149-151 (1993)
- 1.31 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, "Espectroscopia fotoacústica do iodo", Rev. Bras. Fis. Aplic. Instrum., 6(3), 119-129 (1991)
- 1.32 D.Pereira, E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, "Espectrômetro optoacústico sub-Doppler: aplicações à espectroscopia molecular", Rev. Bras. Fis. Aplic. Instrum., 5(3), 165-168 (1991)
- N.Beverini, E.Pascua, E.Maccioni, D.Pereira, F.Strumia, G.Vissani, Y.Z.Wang, G.Novero, "Evidence for laser cooling in a magnesium atomic beam", Opt.Lett., 14(7) 350-352 (1989); N.Beverini, E.Maccioni, D.Pereira, F.Strumia, G.Vissani, Y.Z.Wang, "Wavelentgh, Isotopic shift, and transition rate of the Mg I resonance line" Opt Commun., 77(4), 299-302 (1990); A.Amy-Klein, O.Gorceix, S.Le Boiteux, J.R.Rios Leite, M.Ducloy, "Doppler-free spectroscopy of Mg using uv-visible saturated absorption", Opt.Commun. 90, 265-269 (1992)

- 1.34 V.Bagnato, G.Lafyatis, A.Martin, E.Raab, R.Bitars, D.Pritchard, *Phys.Rev.Lett.* 58, 2596 (1987); V.S.Bagnato, L.G.Marcassa, M.Oriá, G.I.Surdutovich, S.C.Zílio, "Spatial distributions of optically trapped cooled neutral atoms", *Laser Physics*, 2 (2) 1992
- 1.35 M.Kroll, "Hyperfine structure in the visible molecular-iodine absorption spectrum", *Phys.Rev.Lett.*, 23(12), 631-633 (1969)
- 1.36 M.Broyer, J.Vigué, J.C.Lehmann, "Effective hyperfine Hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine", *J.Physique*, 39, 591-509 (1978)
- 1.37 J.L.Hall, L.Holberg, T.Baer, H.G.Robinson, "Optical heterodyne saturation spectroscopy", *Appl. Phys.Lett.*, 39(9), 680-682 (1981)
- 1.38 M.D.Levenson, L.Schawlow, "Hyperfine interactions in molecular iodine", *Phys. Rev.A*, 6(1), 10-20 (1972)
- 1.39 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, "Hyperfine structure of the R(115) 20-1 line of  $^{127}\text{I}_2$  at 570 nm", *N.Cimento D*, em impressão (1994)
- 1.40 G.R.Hanes, J.Lapierre, P.R.Bunker, K.C.Shotton, "Nuclear Hyperfine Structure in the electronic spectrum of  $^{127}\text{I}_2$  by saturated absorption spectroscopy, and comparison with theory", *J.Mol.Spectrosc.*, 39, 506-515 (1971)
- 1.41 Definidos, por exemplo, em "Numerical recipes in C, The Art of Scientific Computing", William H.Press, Brian P.Flannery, Saul A.Teukolsky, William T.Vetterling, Cambridge University Press (1989), seção 14.3
- 1.42 P.Luc, "Molecular constants and Dunham expansion parameters describing the B-X system of the iodine molecule", *J.Mol.Spectrosc.*, 80, 41-55 (1980)
- 1.43 D.H.Rank, B.S.Rao, "Molecular constants of the ground state of  $\text{I}_2$ " *J.Mol.Spectrosc.*, 13, 34 (1964); J.I.Stinfeld, R.N.Zare, L.Jones, M.Lerk, W.Klemperer, "Spectroscopic constants and vibrational assignment for the  $\text{B}^3\Pi^+_{0u}$  state of iodine" *J.Chem.Phys.* 42, 25-33 (1965)

## Capítulo 2

- 2.1 J.Tenenbaum, E.Miron, S.Lavi, J.Liran, M.Strauss, J.Oreg, G.Erez, "Velocity changing collisions in saturation absorption of U", *J.Phys.B: At.Mol.Phys.*, 16, 4543-4553 (1983)
- 2.2 F.M. Penning, *Physica* 8, 137 (1928)
- 2.3 B.Barbieri, N.Beverini, A.Sasso, "Optogalvanic Spectroscopy", *Rev.Mod.Phys.* 62(3), 603-644 (1990)
- 2.4 K.Ernst, M.Inguscio, "Unconventional techniques in laser spectroscopy", *Riv. N. Cimento*, 2, 1-66 (1988)
- 2.5 N. Beverini, M. Galli, M.Inguscio, F. Strumia, G. Bionducci, "Intermodulated optogalvanic Zeeman spectroscopy in a hollow-cathode discharge", *Opt.Commun.* 43(4), 261-264 (1982)
- 2.6 A.Mirage, D.Pereira, F.C.Cruz, A.Scalabrin, "Determination of the saturation parameter of electronic transition in a Uranium-Neon hollow-cathode discharge by optogalvanic spectroscopy", *N. Cimento* 14 D(6), 605-610 (1992)

- 2.7 H.D.Wohlfahrt, E.B.Shera, M.V.Hoehm, Y.Yamazaki, R.M.Steffen, Phys.Rev. C, **23**(1), "Nuclear charge distribution in  $1f_{7/2}$ -shell nuclei from muonic x-ray measurements", 533-548 (1981)
- 2.8 Y.Maruyama, Y.Suzuki, T.Arisawa, K.Shiba, "Laser isotope separation of titanium by two-step photoionization", Appl.Phys. B **44**, 143-166 (1987)
- 2.9 L.Gianfrani, O.Monda, A.Sasso, M.I.Schisano, G.M.Tino, M.Inguscio, "Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I e Ti II", Opt.Comm. **83**(5&6), 300-306 (1991)
- 2.10 P.Forsberg, "The spectrum and term system of neutral Titanium, Ti I", Phys. Scripta **44**, 446-476 (1991)
- 2.1 C.E.Moore, "Atomic Energy Levels", vol.1, NSRDS-NBS 35 (1971)
- 2.12 D.R.Lid, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 72<sup>nd</sup> Edition (1991-1992)
- 2.13 W.H.King, "Isotope Shift in Atomic Spectra", Plenum Press (1984)
- 2.14 A.Aspect, J.Bauche, M.Godefroid, P.Grangier, J.E.Hansen, N.Vaeck, "Experimental and MCHF isotope shifts of strongly perturbed levels in Ca I and Sr I", J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 4077-4099 (1991)
- 2.15 L.Gianfrani, A.Sasso, G.M.Tino, M.Inguscio, "Experimental indication of a nuclear volume contribution to the isotope shift of atomic oxygen", Opt.Comm. **78**(2), 158-162 (1990)
- 2.16 J.Bauche and R.J.Champeau, Adv.At.Mol.Phys., **12**, 39(1976)
- 2.17 F.C. Cruz, A. Mirage, J.V.B. Gomide, A. Scalabrin, D. Pereira, "Wavenumber and isotopic shifts of the  $^3P_0$ - $^3D_1$  transition of titanium", Opt. Commun. **106**(1,2 & 3), 59-64 (1994)
- 2.18 Zeeman IMOGS...
- 2.19 Ch. Hertzler, H.J.Foth, "Sub-Doppler polarization spectra of He, N<sub>2</sub> and Ar<sup>+</sup> recorded in discharges", Chem.Phys.Lett., **166**(5&6), 551-559 (1990)
- 2.20 F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, M.G.Destro, C.Schwab, A.Mirage, "Análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no urânio", Rev.Bras.Fis.Aplic.Instrum. **7**(3), 108-113 (1992)
- 2.21 B.Barbieri, N.Beverini, M.Galli, M.Inguscio, F.Strumia, "A hollow cathode for high-resolution spectroscopy: application to uranium", N.Cimento **4D**(2), 172-180 (1984)
- 2.22 A.Sasso, G.M.Tino, M.Inguscio, N.Beverini, M.Francesconi, "Investigation of collisional lineshapes of neon transitions in noble gases mixtures", N.Cimento **10D**(8), 941-957 (1988)
- 2.23 L.N.Novikov, G.V.Skrotskii, G.I.Solomakho, "The Hanle Effect", Sov.Phys.-Usp., **17** (4), 542-557 (1975)
- 2.24 U.Fano, "Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques", Reviews of Modern Physics, **29**(1), 74-93 (1957).
- 2.25 N.Sokabe, Y.Tamura, K.Matsushima, A.Murai, "Nonlinear level crossing in the infrared transitions of optically pumped far infrared laser media", Int.J.Inf.Mill.Waves, **8**(9), (1987)
- 2.26 N.Beverini, K.Ernst, M.Inguscio, F.Strumia, "Optogalvanic Nonlinear Hanle effect by a singly-frequency laser: a quantitative analysis", Appl.Phys.B **37**, 17-29 (1985)

- 2.27 K.P.Zetie, R.B.Warrington, M.J.D.Macpherson, D.N.Stacey, "Interpretation of nonlinear Faraday rotation in samarium vapour", *Opt.Commun.*, 91 (3&4), 210-214 (1992)
- 2.28 A.Weis, J.Wurster, S.I.Kanorsky, "Quantitative interpretation of the nonlinear Faraday effect as a Hanle effect of a light-induced birefringence", *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(4), 716-724 (1993).
- 2.29 P.Jungner, T.Fellman, B.Stahlberg, "Forward scattering induced by laser fields in atomic  $J=1 \rightarrow J=0$  systems", *Opt.Commun.*, 73 (1), 38-42 (1989)
- 2.30 S. Wolfram, "Mathematica: a system for doing mathematics" (1991)
- 2.31 I.S.Gradshiteyn e I.M.Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products, Corrected and Enlarged Edition", Academic Press (1980)
- 2.32 C.G.S.Costa, "Espectroscopia optogalvânica em lâmpadas de de catodo ôco contendo argônio", Tese de Mestrado, UNICAMP, (1989); C.G.S.Costa, A.Scalabrin, A.Mirage, "A simple method for the optogalvanic detection of argon ion transitions in hollow cathode lamps", *N.Cimento D* 14(6) 613-616 (1992)
- 2.33 W.L.Wiese, J.R.Fuhr, "Atomic transition probabilities for Scandium and Titanium (A critical data compilation of allowed lines)", *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 4(2), 263- (1975)

### Capítulo 3

- 3.1 M.H.Dunn e J.N.Ross, "The Argon Ion Laser", em *Prog.Quant.Electr.* vol.4, 233-269, Pergamon Press (1976)
- 3.2 F.Strumia, "Non linear Hanle effect: optogalvanic detection and application to power enhancement in gas lasers", *J.Physique, Colloque C7*, 11, (44), 117-126 (1983)
- 3.3 F.Strumia, C.Luperini, F.Maccarrone, "Power enhancement of argon ion laser in an external magnetic field", X Int. Conf. on Laser Spetroscopy, M.Ducloy, E.Giacobino, G. Camy Eds., World Scientific, pg. 388 (1991)
- 3.4 M.Ducloy, "Nonlinear effects in optical pumping of atoms by a high-intensity multimode gas laser. General theory", *Physical Review A*, 8(4), 1844-1859 (1973).
- 3.5 M.Ducloy, "Nonlinear effects in optical pumping of atoms by a high-intensity multimode gas laser. Exact theory for small angular momenta", *Physical Review A*, 9(3), 1319-1342 (1974).
- 3.6 M.P.Gorza, B.Decomps, M.Ducloy, "Effects nonlineares d'ordre eleve dans un laser a gaz: anomalie de saturation observable sur une transition  $J=1 - J=2$ " *Opt.Commun.*, 8(4), 323-328 (1973)
- 3.7 B.Decomps, M.Dumont, M.Ducloy, "Linear and nonlinear phenomena in laser optical pumping" em "Topics in Applied Physics", vol.2, H.Walther, Editor, Springer-Verlag (1976)
- 3.8 A.Eichhorn, M.Elbel, W.Kamke, R.Quad, H.J.Seifner, "Optical pumping of an Argon ion beam", *Physica* 124C, 282-290 (1984).
- 3.9 A.R.Striganov e N.S.Sventitskii, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", Plenum (1968)
- 3.10 Cap.4 da ref.(1.8)

- 3.11 ver C.S.Willet "Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms", Pergamon Press (1974)
- 3.12 H.A.Bachor, P.J.Manson, R.J.Sandeman, "Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy", *Opt. Commun.*, **43**(5), 337-342 (1982).
- 3.13 J.Pfaff, M.H.Begemann, R.J.Saykally, "An investigation of the laser optogalvanic effect for atoms and molecules in recombination limited plasmas", *Molecular Physics*, **52**(3), 541-566 (1984).
- 3.14 A.Ben-Amar, G.Erez, R.Shuker, "Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharge", *J. Appl. Phys.*, **54**(7), 3688-3698 (1983).
- 3.15 van Veldhuizen E.M., F.J.de Hoog, D.C.Schram, "Optogalvanic effects in a hollow cathode glow discharge plasma", *J. Appl. Phys.*, **56**(7), 2047-2055 (1984).
- 3.16 R.A.Keller, B.E.Warner, E.F.Zalewski, P.Dyer, R.Engleman,Jr., B.A.Palmer, "The mechanism of the optogalvanic effect in a hollow-cathode discharge", *J.Physique, Colloque C7*, **11**, (44), 23-33 (1983)
- 3.17 R.C.Sze e W.R.Bennet,Jr. "Spontaneous-emission profiles of argon-ion laser transitions", *Phys.Rev. A*, **5**(2), 837-853 (1972)
- 3.18 L.Csillag, M.Jánossy, "Linewidth studies on the  $\text{Ar}^+$  476.5 nm and 480.6 nm lines excited in a Helium-Argon hollow cathode discharge", *Appl. Phys. B*, **55**, 401-404 (1992).
- 3.19 S.Hicham, P.Boduch, A.Cassimi, M.Chantepie, A.Gosselin, J.P.Grandin, D.Hennecart, X.Husson, D.Lecler, A.Lepoutre, L.H.Zhang, "Time-resolved spectroscopy of Ar II recoil ions in the 300-600 nm wavelength range", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 1935-1943 (1993).
- 3.20 V.Vujnovic, W.L.Wiese, "A critical compilation of atomic transition probabilities for singly ionized argon", *J.Phys.Chm.Ref.Data*, **21**(5), 919-939 (1992)
- 3.21 E.I.Gordon, E.F.Labuda, W.B.Bridges, "Continuous visible laser action in singly ionized Argon, Krypton, and Xenon", *Appl.Phys.Lett.* **4**(10) 178-180 (1964); V.F.Kitaeva, A.N.Odintsov, N.N.Sobolev, "Continuolsy operating argon ion laser", *Sov.Phys.Usp.* **2**, 699-730 (1970); ver também ref.(3.11)
- 3.22 V.N.Grigorieva, P.R.Karavasilev, G.C.Todorov, *Bulg.J.Phys.* **11**(273) (1984); Esta é a ref.(19) do cap.2 da ref.(1.8); artigo em russo, tradução do Prof. Aruy Marotta (UNICAMP)