

Como Presidente de Banca Examinadora declaro
que este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Mestrado, já defendida pelo
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DIFERENCIAL DE MISTURAS
GASOSAS INTERAGENTES ENTRE SI, COM LASERS: ESPECTROS DE
ABSORÇÃO E DISPERSÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO.

Alisio e aprovado pela Banca Examinadora,
com grau A.

Campinas, 19 de janeiro de 1987

João Inácio C. Vasconcelos

EDUARDO MENDES JUNIOR

Orientador: PROF. DR. JOSÉ INÁCIO COTRIM VASCONCELLOS

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Uni
versidade Estadual de Campinas - UNICAMP como parte dos re
quisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Fí
sica.

Classif.
Autor
V. Ex.
Tombo BC/	7725

I. FÍSICA - UNICAMP		
n.º classif.	TM	
n.º autor	M522 e	
..... ed.	v.	ex.
n.º tombo	TM1653	

C 4 000 299 586

AOS

Meus pais,

Seu Eduardo e Dã Neide.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Inácio Cotrim Vasconcellos não apenas pela proposta e orientação contínua deste trabalho, mas por me trazer à consciência o verdadeiro sentido da Ciência, da Filosofia Natural propriamente, ao longo de todo o tempo em que temos trabalhado juntos.

Aos professores Dr. J.A. Roversi e Dr.A.G.Balbin Villaverde por discussões e incentivo no tocante à espectroscopia Óptica Sub-Doppler em geral.

Aos amigos do grupo de Espectroscopia Óptica, Astrofísica e Sistemas Dispersos da Unicamp, pelo apoio fraterno em todos os sentidos.

À Márcia, Ana Cláudia e Sra. Luci, por pacientemente entenderem e confortarem-me durante os períodos difíceis por que passei ao longo da elaboração deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro.

À Sra. Inez pelo excelente trabalho datilográfico.

ÍNDICE

RESUMO.....01

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....02

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....04

II.1 - O SISTEMA E A GEOMETRIA.....04

II.2 - ALARGAMENTO HOMOGÊNEO.....05

II.3 - CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA.....12

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DE GASES NEUTROS COM LASERS..

.....16

III.1 - ABSORÇÃO.....16

III.2 - DISPERSÃO.....37

CAPÍTULO IV

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DE MISTURAS BINÁRIAS DE GASES

NEUTROS NÃO-IDEAIS.....51

IV.1 - ESPECTRO ÓPTICO SUB-DOPPLER DE ABSORÇÃO DE UMA MISTURA /

BINÁRIA DE GASES NÃO-IDEAIS.....55

IV.2 - ESPECTRO ÓPTICO SUB-DOPPLER DE DISPERSÃO DE UMA MISTURA/

BINÁRIA DE GASES NÃO IDEAIS.....62

CAPÍTULO V

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DIFERENCIAL DE GASES E VAPO-

RES COM LASERS.....73

V.1 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DIFERENCIAL DE ABSORÇÃO

.....77

V.2 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DIFERENCIAL DE DISPER-

SÃO.....81

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES.....92

APÊNDICE A

ESCOLHA DE FASE DAS FUNÇÕES DE ONDA.....93

APÊNDICE B

MÉDIA SOBRE AS FASES DOS CAMPOS ELÉTRICOS E OBTENÇÃO DA PARTE /
REAL DE Z94

APÊNDICE C

PROVA DE QUE X É PRATICAMENTE INDEPENDENTE DE V96

REFERÊNCIAS.....97

LISTA DE FIGURAS100

A B S T R A C T

We consider in this work the absorption and dispersion differential optical sub-Doppler spectra of a binary mixture of two mutually interacting gases with lasers, in order to obtain directly in the optical spectra the effects of such an interaction. The interactions are restricted to binary collisions and are treated in the so called binary approximation. In order to achieve the Doppler-free differential optical one-photon spectra, a convenient geometrical experimental set up is proposed. First we obtain the Doppler-free saturation spectra, using two counter-propagating laser beams, a strong and saturating one, and the other, a weak probe, of the two gases A and B separately. These signals are added, $\langle A \rangle + \langle B \rangle$, and Doppler-free differential optical spectra consist in obtaining the difference between the signal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ and $\langle A + B \rangle$, the later one obtained from a cell containing both gases A and B. Three main categories are obtained: Category I - We have enough resolution for both signals $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ and $\langle A + B \rangle$; Category II - Just signal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ shows enough resolution and in Category III - Just the differential signal is resolved. In all the cases, the differential signal displays the interaction characteristics of the two gases involved.

R E S U M O

Consideramos neste trabalho o espectro óptico Sub-Doppler diferencial de absorção e dispersão de uma mistura de dois gases diferentes que interagem entre si, no intuito de obter os efeitos de tal interação diretamente no espectro óptico. Tais interações são restritas às colisões binárias e tratadas na aproximação de impacto. Para obtermos o espectro óptico Sub-Doppler diferencial uma montagem conveniente se faz necessária. Primeiro obtém-se um espectro Sub-Doppler de saturação, usando-se dois lasers contra-propagantes, um forte e saturante e outro de prova, dos dois gases A e B separadamente. Estes sinais são somados, [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$], e o espectro óptico Sub-Doppler diferencial consiste em obtermos a diferença entre o sinal [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] e o sinal $\langle A + B \rangle$, este último obtido de uma célula que contém os dois gases. Três categorias principais de espectros são obtidas: Categoria I - apresenta resolução para os dois sinais [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] e $\langle A + B \rangle$; Categoria II - apenas o sinal [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] apresenta resolução suficiente e na categoria III - apenas o sinal diferencial é resolvido. Em todos os casos o sinal diferencial mostra as características de interação dos dois gases envolvidos.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O mascaramento dos detalhes, a largura e estrutura das linhas espectrais de amostras gasosas devido ao movimento térmico das moléculas foi um fator decisivo na espectroscopia óptica. Porém com o advento dos lasers no início da década de 60, a espectroscopia óptica tomou novos caminhos. Dentre eles destacou-se a espectroscopia óptica sub-Doppler de saturação à um fóton, a qual desejamos analisar neste trabalho.

No capítulo seguinte, o capítulo II, uma descrição geral dos fundamentos teóricos necessários bem como a geometria e disposição do sistema são apresentados. Apresentamos / ainda a forma através da qual o sistema sofre o dito alargamento homogêneo de linha espectral e como relaciona-se o tempo de relaxação com grandezas termodinâmicas.

Para tanto descrevemos no capítulo III, os cálculos desenvolvidos por Vasconcellos et al para a espectroscopia óptica sub-Doppler de absorção (16) e dispersão (23). A partir das equações vetoriais de Feynman, Vermon e Hellwarth (1), para um sistema de dois níveis, que neste modelo representa cada átomo ou molécula da amostra, em interação com dois feixes laser, linearmente polarizados e contra-propagantes, um forte e saturante e outro fraco e de prova, obtemos a potência de absorção do laser fraco na presença do laser forte bem como sua dispersão. Considera-se como mecanismo de alargamento homogêneo das linhas os processos de emissão espontâneo e decaimento devido à colisões binárias fortes. Ainda neste mesmo capítulo, a média sobre a distribuição de velocidades da amostra gasosa

é executada e as curvas ditas inomogêneas para a absorção e dispersão são obtidas.

No capítulo IV construímos o espectro óptico sub-Doppler tanto de absorção quanto de dispersão de uma mistura / binária de gases que interagem entre si. Para tanto, uma importante parametrização das grandezas físicas envolvidas se faz necessária sem que, entretanto, nenhum tipo de ajuste seja feito.

No capítulo V descrevemos o procedimento necessário à espectroscopia óptica Sub-Doppler diferencial, onde usando os resultados do capítulo anterior construímos os espectros dos gases A e B separadamente, [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$], o espectro dos gases na mistura $\langle A + B \rangle$, e o espectro diferencial, a diferença entre os dois sinais anteriores. Verifica-se a presença de três categorias de espectros, que são: I - Tanto os sinais [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] e $\langle A + B \rangle$ são resolvidos indicando a presença dos dois gases na mistura; II - O sinal [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] é resolvido enquanto $\langle A + B \rangle$ não; III - Apenas o sinal diferencial indica a presença dos dois gases na mistura. Em todos os três casos o espectro diferencial aumenta consideravelmente a resolução da mistura.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo voltamos nossa atenção para os conceitos fundamentais necessários à compreensão da Espectroscopia óptica sub-Doppler de saturação com lasers.

II.1 - O sistema e a geometria.

Basicamente o sistema considerado é um gás ou uma mistura de gases, em uma célula passiva cujas moléculas interagem fracamente de modo que cada molécula pode ser representada por um "ensemble" estatístico de moléculas idênticas no banho térmico das demais. Assumimos que cada molécula pode ser descrita por um sistema de dois níveis, ou seja, estes níveis estão separados suficientemente dos outros e em proximidade de ressonância com os campos externos aplicados ao sistema. Este sistema de dois níveis tem em suas funções de onda um conjunto completo, cuja fase pode ser escolhida arbitrariamente. (Apêndice A).

Submetemos o sistema a dois feixes laser, ambos polarizados em uma certa direção \hat{x} , e contra-propagantes como no diagrama da figura 1. Sendo um dos campos aplicados ao sistema muito mais forte que o outro, podemos tratar a resposta do conjunto, sistema gasoso e laser forte, ao segundo laser, em termos de uma perturbação. O cálculo explícito desta perturbação e respostas obtidas no formalismo do modelo vetorial de Feynman-Vernon e Hellwarth (1) é descrito no capítulo III.

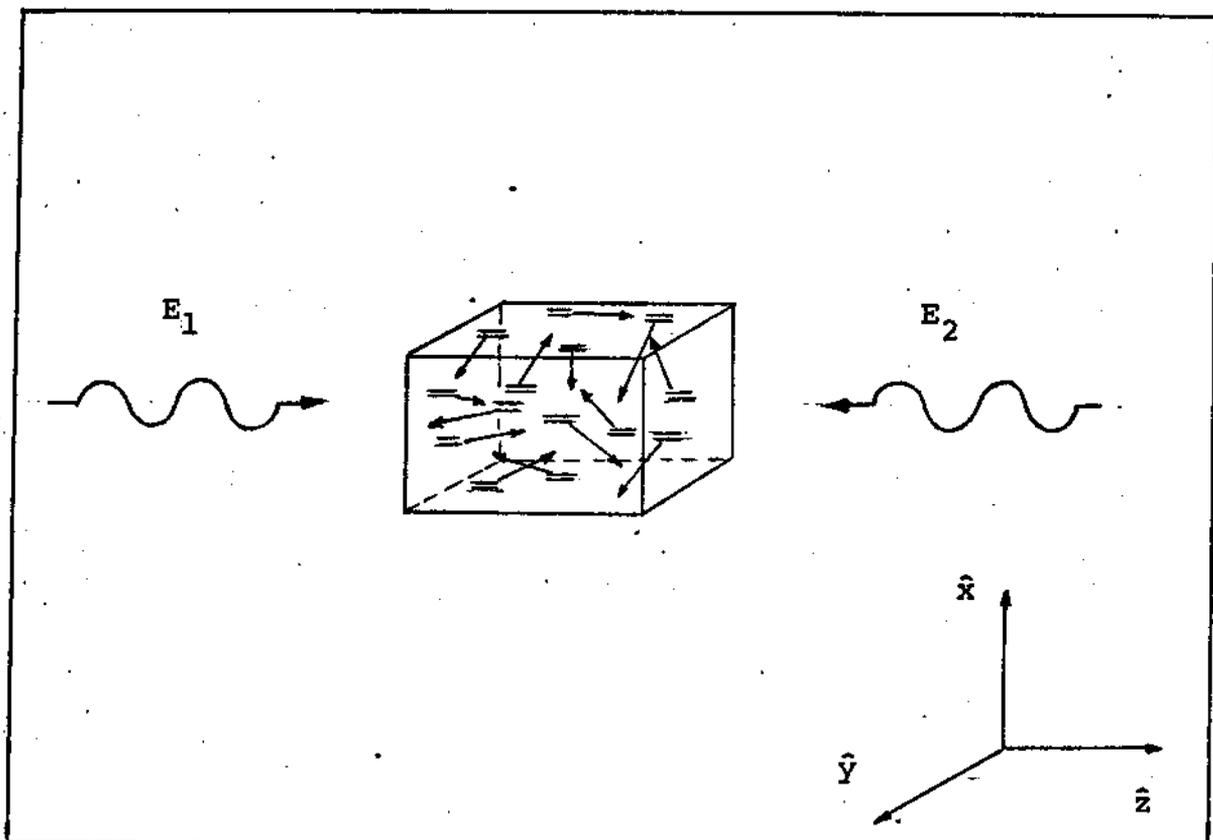


Fig.1 - Representação esquemática da geometria e disposição de um sistema óptico sub-Doppler. E_1 e E_2 são os dois lasers forte e fraco respectivamente, e contra-propagantes.

Dos processos que dão forma e largura às linhas espectrais, homogêneos, isto é, o mesmo para todas as moléculas e, inhomogêneas isto é, diferente para cada molécula do sistema, consideramos apenas, como processo inhomogêneo ao longo deste trabalho, o alargamento devido a distribuição Maxwelliana / de velocidades do gás (cap.III). Os processos homogêneos são descritos à seguir.

II.2 - Alargamento Homogêneo

Muitos fatores contribuem para a largura finita das linhas espectrais em gases. A maioria está relacionada aos processos de relaxação dos níveis de energia do átomo ou molé

cula em questão, causando o que chamamos de alargamento homogêneo. Estes são os processos de alargamento à que estão igualmente submetidas todas as moléculas do sistema. Destes processos consideramos a emissão espontânea e a emissão por colisão entre as moléculas. A emissão espontânea é devida a interação das moléculas do gás com a vibração de ponto zero do campo eletromagnético sempre presente no espaço livre. Esta interação que implica em decaimento espontâneo proporciona o que chamamos de largura natural da linha espectral.

O alargamento colisional é estudado na chamada aproximação de impacto, que permite não só a consideração de colisões entre moléculas, como também as colisões de moléculas do gás com as paredes do recipiente, que contém o gás (2). Nesta aproximação as colisões são assumidas randômicas e fortes o suficiente à ponto de se perder, imediatamente após a colisão, toda a informação de fase do sistema.

A interação da molécula com o laser pode ser interrompida tanto por um decaimento espontâneo como por uma colisão entre moléculas. O caráter de randomicidade somado ao fato de serem os dois processos estatisticamente independentes nos permite a formulação unificada dos dois mecanismos, que passamos a chamar de "mecanismo interrupcional", que significa colisão ou emissão espontânea.

Considere portanto a função $f(\theta)$ que é a probabilidade da molécula não ser interrompida durante o intervalo $\theta = t - t'$, t' o tempo em que sofreu a última interrupção. A probabilidade de ocorrência de uma interrupção no intervalo infinitesimal seguinte $d\theta$ é $d\theta/\tau$, onde τ é o tempo médio entre interrupções. Este tempo é aqui denominado de tempo de relaxação interrupcional. Portanto, a probabilidade de que a molécula não se

ja interrompida em sua interação com o campo externo no intervalo entre θ e $\theta + d\theta$ é:

$$f(\theta) (1 - d\theta/\tau) = f(\theta + d\theta) \quad (\text{II-1})$$

que nos leva à

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} = - \frac{f(\theta)}{\tau} \quad (\text{II-2})$$

com efeito

$$f(\theta) = \exp(-\theta/\tau) \quad (\text{II-3})$$

e a probabilidade de que a molécula, depois de sobreviver um tempo θ sem colisões experimente uma colisão no intervalo entre θ e $\theta + d\theta$ é

$$g(\theta) d\theta = e^{-\theta/\tau} \frac{d\theta}{\tau} \quad (\text{II-4})$$

a qual tem a forma de uma distribuição de Poisson. Obviamente esta distribuição de probabilidade é normalizada à unidade, e sua forma é consequência da randomicidade do processo de interrupção.

Denominando τ_c o tempo médio entre colisões, ou seja o tempo de relaxação colisional e τ_n o tempo entre dois decaimentos espontâneos sucessivos, ou seja o tempo natural de relaxação, podemos escrever, devido à natureza independente dos dois processos um tempo τ relaxação interrupcional como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_n} \quad (\text{II-5})$$

Para mais de dois processos que apresentam as mesmas condições de randomicidade e independência estatística, podemos escrever

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \tag{II-6}$$

onde a soma é estendida sobre todos os processos presentes.

Neste trabalho consideramos o tempo de relaxação natural τ_n e o tempo de relaxação colisional τ_c . O parâmetro τ_n não depende de quantidades termodinâmicas, enquanto τ_c depende. O que faremos a seguir é uma breve discussão da dependência de τ_c , o tempo de relaxação colisional e / grandezas termodinâmicas, como pressão e temperatura.

Para esta conexão usamos a conhecida expressão (3) para o tempo de relaxação colisional

$$\tau_c = \frac{1}{\bar{n} \sigma_0 \bar{V}} \tag{II-7}$$

onde \bar{V} é a velocidade média relativa entre duas moléculas, \bar{n} o número médio de moléculas por unidade de volume e σ_0 é a seção de choque total média.

A velocidade quadrática média relativa \bar{V}^2 em termos das velocidades quadráticas médias \bar{v}_1^2 e \bar{v}_2^2 das moléculas que colidem é dada por

$$\bar{V}^2 = \bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 \tag{II-8}$$

mas, em geral

$$\bar{v}^2 = \frac{3\pi}{8} \bar{v}^2 \tag{II-9}$$

com efeito

$$\bar{v} = (\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2)^{1/2} \tag{II-10}$$

onde \bar{v} é a velocidade média da molécula no gás,

$$\bar{v} = \left(\frac{8}{\pi} \frac{KT}{m} \right)^{1/2} \tag{II-11}$$

onde m é a massa das moléculas, T a temperatura absoluta e K a constante de Boltzmann (= $1,4 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{OK}}$) se as moléculas são idênticas,

$$\bar{v} = (2\bar{v}^2)^{1/2} = \sqrt{2} \left(\frac{8}{\pi} \frac{KT}{m} \right)^{1/2} \tag{II-12}$$

se as moléculas são diferentes,

$$\bar{v} = \left(\frac{8}{\pi} \frac{KT}{\mu} \right)^{1/2} \tag{II-13}$$

onde $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ é a massa reduzida do sistema de duas moléculas, com massas m_1 e m_2 respectivamente.

Consideremos agora o recipiente onde existem apenas um único tipo de moléculas, digamos moléculas do tipo A. O tempo de relaxação interrupcional pode ser escrito

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{CA}} + \frac{1}{\tau_{NA}} \tag{II-14}$$

onde os índices C e N correspondem à "colisão" e "natural" respectivamente. Um outro recipiente com moléculas do tipo B sómente apresenta para o tempo interrupcional da espécie B

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_{CB}} + \frac{1}{\tau_{NB}} \tag{II-15}$$

analogamente, se agora considerarmos o recipiente que contém os dois gases A e B misturados, podemos escrever para o tempo de interrupção de uma molécula do tipo A e uma outra do tipo B

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{CA}} + \frac{1}{\tau_{NA}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \quad (\text{II-16})$$

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_{CB}} + \frac{1}{\tau_{NB}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \quad (\text{II-17})$$

respectivamente. Agora, tanto a expressão do tempo interrupcional das moléculas do tipo A, τ_A , quanto a do tipo B, τ_B , ganham um termo comum, τ_{AB} que corresponde às colisões entre moléculas de espécies diferentes. Portanto moléculas da espécie A tem decaimento espontâneo expresso pelo termo τ_{NA} , colidem entre si, com um tempo médio entre colisões τ_{CA} e colidem com moléculas de espécie B com um tempo médio entre colisões τ_{AB} . Raciocínio análogo é levado para as moléculas do tipo B com um tempo interrupcional τ_B .

Considerando-se a seção de choque entre duas moléculas do tipo A e B, dada por

$$(\sigma_0)_{AB} = \pi (a_A^2 + a_B^2) \quad (\text{II-18})$$

onde a_A e a_B são os raios das moléculas A e B respectivamente, podemos escrever para os tempos colisionais

$$\frac{1}{\tau_{CA}} = \bar{n}_A (\sigma_0)_{AA} \quad \bar{V}_{AA} = \bar{n}_A \cdot \pi a_A^2 \cdot 2\sqrt{2} \left(\frac{8}{\pi} \frac{KT}{m_A} \right)^{1/2}$$

$$\frac{1}{\tau_{CB}} = \bar{n}_B (\sigma_0)_{BB} \quad \bar{V}_{BB} = \bar{n}_B \cdot \pi a_B^2 \cdot 2\sqrt{2} \left(\frac{8}{\pi} \cdot \frac{KT}{m_B} \right)^{1/2} \quad (\text{II-19})$$

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \bar{n} (\sigma_0)_{AB} \quad \bar{v}_{AB} = (\bar{n}_A + \bar{n}_B) \cdot \pi (a_A^2 + a_B^2) \sqrt{2} \left(\frac{8 KT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

onde $\bar{n} = (\bar{n}_A + \bar{n}_B)$ é o número total de moléculas por unidade de volume.

As duas primeiras expressões para τ_A e τ_B são decorrências da expressão (II-7) e da expressão (II-18) para moléculas com o mesmo diâmetro. A expressão para τ_{AB} é explicada facilmente com base no argumento seguinte.

Considere o livre caminho médio L_{AB} de uma molécula A (com diâmetro d_A) em uma mistura binária com \bar{n}_A moléculas do tipo A por unidade de volume e \bar{n}_B moléculas do tipo B por unidade de volume. Se \bar{v}_A é a velocidade média das moléculas do tipo A, $\Gamma(A) = \bar{v}_A / L_{AB}$ é o número de colisões moleculares por unidade de tempo com moléculas do tipo B. Portanto $\Gamma(A)$ é o número total de colisões por unidade de tempo sofridas por moléculas do tipo A em média.

Se temos \bar{n}_A moléculas do tipo A

$$\frac{\bar{v}_A}{L_{AA}} = \frac{1}{\tau_{CA}} = \pi \bar{v}_A \sqrt{2} d_A^2 \bar{n}_A \quad (II-20)$$

representa o número médio de colisões entre moléculas do tipo A na unidade de tempo. Analogamente para as moléculas do tipo B,

$$\frac{\bar{v}_B}{L_{BB}} = \frac{1}{\tau_{CB}} = \pi \bar{v}_B \sqrt{2} d_B^2 \bar{n}_B \quad (II-21)$$

Para \bar{n}_B moléculas do tipo B por unidade de volume uma molécula do tipo A colide com moléculas do tipo B na unidade de tempo, \bar{v}_A / L_{AB} vezes, que é igual à

$$\frac{\bar{v}_A}{L_{AB}} = \bar{v}_A \pi d_{AB}^2 \bar{n}_B \frac{(\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2}}{\bar{v}_A} \quad (\text{II-22})$$

onde $d_{AB} = (d_A + d_B)/2$

e o termo $\frac{(\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2}}{\bar{v}_A}$ é devido à relação entre as velocidades relativas das moléculas dos gases A e B, respectivamente.

Da mesma forma temos para uma molécula do tipo

B na mistura

$$\frac{\bar{v}_B}{L_{BA}} = \bar{v}_B \pi d_{AB}^2 \bar{n}_A \frac{(\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2}}{\bar{v}_B} \quad (\text{II-23})$$

então

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \pi d_{AB}^2 (\bar{n}_A + \bar{n}_B) \bar{v}_{AB} \quad (\text{II-24})$$

ou

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \pi (\sigma_0)_{AB} \bar{v}_{AB} \quad (\text{II-25})$$

onde $\bar{n} = \bar{n}_A + \bar{n}_B$ e $(\sigma_0)_{AB} = \pi (a_A + a_B)^2$.

II.3 - Conexão com a termodinâmica

A conexão com a termodinâmica é dada por uma escolha adequada da equação de estado.

No caso, por exemplo, de um gás ideal, onde existem apenas uma espécie de moléculas que não interagem entre si, podemos usar a equação de Clapeyron

$$\bar{n} = \frac{\bar{P}}{KT} \quad (\text{II-26})$$

Para sistemas químicos, mais gerais, podemos expressar a pressão como uma função da função de partição Z na seguinte maneira:

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \ln Z \quad (\text{II-27})$$

onde $\beta=1/kT$, k a constante de Boltzmann. Podemos então escrever para o caso ideal e para o caso não ideal

$$\frac{\bar{P}}{kT} = f(\bar{n}, T) = \frac{\partial}{\partial v} \ln Z \quad (\text{II-28})$$

O conhecimento da função de partição Z nos permite determinar a função de estado $f(\bar{n}, T)$ que pode em geral ser expressa na forma de expansão do virial

$$f(\bar{n}, T) = \bar{n} + B_2(T)\bar{n}^2 + B_3(T)\bar{n}^3 + \dots \quad (\text{II-29})$$

onde os B_i 's são os coeficientes de virial.

Neste trabalho restringimo-nos às colisões binárias e portanto a expansão (II-29) pode ser cortada:

$$f(\bar{n}, T) = \bar{n} + \bar{B}_2(T) \bar{n}^2 \quad (\text{II-30})$$

Como é bem conhecido, o segundo coeficiente do virial é dado em termos do potencial intermolecular,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty [\exp(-\beta V(R)) - 1] R^2 dR \quad (\text{II-31})$$

Para o caso de uma mistura de gases, o segundo coeficiente de virial é dado por (4)

$$B_2(T) = \chi_A^2 B_{AA} + 2 \chi_A \chi_B B_{AB} + \chi_B^2 B_{BB} \quad (\text{II-32})$$

onde χ_A e χ_B são as frações molares

$$\chi_A = \frac{v_A}{v_A + v_B} = \frac{\kappa}{R} \frac{\overline{n_A}}{\overline{n}} \quad (\text{II-33})$$

$$\chi_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} = \frac{\kappa}{R} \frac{\overline{n_B}}{\overline{n}}$$

com v_A e v_B o número de moles dos gases A e B respectivamente, κ a constante de Boltzmann e R a constante de Clapeyron. As quantidades B_{AA} e B_{BB} são os segundos coeficientes de virial para as espécies A e B respectivamente, e a quantidade B_{AB} a contribuição dada pela interação entre os dois gases ao coeficiente $B_2(T)$ total da mistura.

Este procedimento nos permite usar potenciais / intermoleculares diferentes para o gás A, outro para o gás B e um terceiro para a interação entre moléculas diferentes.

Estabelecendo-se uma relação entre $B_2(T)$, o segundo coeficiente de virial da mistura, os potenciais intermoleculares $V_{ij}(R)$; as seções de choque totais $(\sigma_0)_{ij}$, e os tempos de relaxação τ_{ij} , com $i, j = A, B$, podemos usar a espectroscopia óptica sub-Doppler como prova para as diferentes formas de potencial intermolecular.

Por exemplo, para o potencial de esfera-dura

$$V(R) = \begin{cases} \infty, & R < d \\ 0, & R > d \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

onde d é o diâmetro da molécula, obtemos

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} d^3 = \frac{2}{3} d \sigma_0 \quad (\text{II-35})$$

isto nos dá

$$\frac{1}{\tau_{ii}} = n_{ii} \left(\frac{8KT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \frac{3}{2} \frac{B_{ii}(T)}{d_i}, \quad i = A, B$$

(II-36)

e

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \bar{n} \left(\frac{8KT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{3}{2} \frac{B_{AB}(T)}{d_{AB}}$$

Um estudo mais detalhado para outras formas de potencial intermolecular requer também um conhecimento das seções de choque envolvidas, para que possamos isolar com precisão os efeitos de uma mistura binária de gases. É importante salientar que o potencial $1/r$ não pode ser testado desta forma pois só podemos usar a expansão do virial para potenciais que são mais rápidos do que $1/r^3$ (4).

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DE GASES

NEUTROS COM LASERS

Ao longo deste capítulo descrevemos o espectro óptico sub-Doppler de absorção e dispersão de um laser fraco na presença de um laser forte saturante e contra-propagante / para um gás de sistemas de dois níveis. Para tal, usamos a descrição vetorial do sistema em interação com os campos eletro-magnéticos, desenvolvida por Vasconcellos et. al (16 e 23).

III.1 - Absorção

Espectroscopia óptica sub-Doppler de gases e vapores é um dos principais ramos de espectroscopia desenvolvidos desde o advento dos lasers. De experimentos feitos por Szöke e Javan (5) e, independentemente por McFarlane, Bennett e Lamb (6), em 1963, sobre a característica da potência de saída dos Lasers de He-Ne, emergiram novas possibilidades para a espectroscopia óptica que culminaram no desenvolvimento da espectroscopia de alta-resolução, a espectroscopia óptica sub-Doppler. A potência de saída dos lasers de He-Ne observado pelos autores mencionados acima mostraram dois picos de ressonância, duas frequências principais no espectro de emissão do sistema He-Ne. Szöke e Javan (5) usando uma amostra isotopicamente enriquecida de Ne (99.5% Ne²⁰ no lugar de uma mistura natural com 90.92% de Ne²⁰, 0.26% de Ne²¹ e 8.82% de Ne²²) obtiveram um único poço de Lamb (Lamb dip) previsto pela teoria de Lamb (7). Neste mesmo trabalho, os autores estudaram o comportamento da saturação da transição $2P_4 \rightarrow 2S_2$ do

neônio (1.15μ) alargada pelo efeito Doppler do laser de He-Ne, observando efeitos isotópicos relacionados ao Ne^{20} e Ne^{22} . Medidas acuradas foram obtidas no que concerne os desvios isotópicos, parâmetros de saturação e suas relações com efeitos de / pressão e decaimento espontâneo.

A interação não-linear (devida à efeitos de saturação) das moléculas de um gás com uma onda eletromagnética/ dá origem à um poço de absorção, "Lamb dip". A largura deste poço é devida a mecanismos homogêneos (veja capítulo II) devido à colisões moleculares, decaimento espontâneo, alargamento por potência, etc. Este tipo de alargamento é muito menor em geral que o alargamento Doppler devido ao movimento térmico das moléculas do gás. A observação deste poço nos permite obter diretamente no espectro óptico informações sobre a largura de linha dos níveis do gás devido a efeitos de pressão, temperatura, composição do gás, decaimento espontâneo etc. Em 1967, Cordover et al (8) mediram desvios isotópicos em neônio usando alargamento de linha induzido pela radiação laser. Desvios isotópicos e estrutura hiperfina de átomos foram também determinadas com auxílio da "espectroscopia de Lamb dip"; uma técnica / depois extendida à lasers moleculares como H_2O , CO_2 e HCN / (9,10,11).

Brewer, Kelly e Javan colocaram uma célula de / NH_2D na cavidade do laser de CO_2 para estudar a estrutura roto-vibracional da linha ν_2 do NH_2D . Um campo eletrostático foi aplicado para acoplar as linhas moleculares à frequência do laser (efeito Stark). Valiosa informação sobre esta técnica conhecida como "espectroscopia de Lamb dip invertido" podem ser encontradas nos artigos de Brewer et al. (12) Shimoda e Shimizu (13).

Outro importante passo no desenvolvimento da espectroscopia óptica de alta resolução foi dado quando Hänsch, Sharin e Schawlow (HSS) colocaram uma célula de hidrogênio atômico fora da cavidade do laser e fizeram dois lasers contra-propagantes, um forte e saturante e outro fraco e de prova, atravessar o vapor de hidrogênio atômico. (14). Neste experimento histórico, a estrutura fina da linha H_{α} da série de Balmer centrada em 6563 \AA foi resolvida e o "desvio de Lamb", ("Lamb Shift") medida diretamente no espectro óptico. Eles observaram linhas com largura de 250 e 300 MHz contra um fundo Doppler de 6000 MHz. A mesma técnica foi aplicada para medir a estrutura de mais de 40 linhas do sódio (linhas D), para a medida da constante de Rydberg, a velocidade da luz e muitas outras aplicações. (15).

Nesta seção basicamente calculamos o espectro óptico sub-Doppler de absorção de um laser fraco, na presença de um outro laser forte, saturante e contra-propagante para um gás de moléculas de sistemas de dois níveis (16). Esta última consideração é feita sabendo-se que os dois lasers tem frequência muito próxima dos dois níveis em questão os quais são consideradas não-degenerados por simplicidade.

A função de onda que descreve o sistema de dois níveis por uma escolha adequada das fases (Apêndice A) pode ser escrita

$$\psi(t) = C_1(t) \psi_1(t) + C_2(t) \psi_2(t) \quad (\text{III.1})$$

onde $\psi_1(t)$ e $\psi_2(t)$ são funções de onda reais e auto-funções

do Hamiltoniano não perturbado.

$$\hat{H}_0 \psi_i = E_i \psi_i \quad i = 1, 2 \quad (\text{III-2})$$

e $C_1(t)$ e $C_2(t)$, coeficientes complexos. O conjunto $\{\psi_1(t), \psi_2(t)\}$ forma um conjunto completo na descrição dos estados do sistema.

A frequência de ressonância do sistema é

$$\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (\text{III-3})$$

onde E_1 e E_2 são as energias dos níveis 1 e 2.

Usando-se a representação geométrica da equação de Schrödinger(1) para um sistema de dois níveis,

$$\frac{d}{dt} \vec{r} = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad (\text{III-4})$$

onde o vetor \vec{r} , que descreve o sistema, e $\vec{\omega}$ que descreve a perturbação sobre o sistema, têm três dimensões em um espaço / abstrato e são dados por:

$$\begin{aligned} r_1 &= C_1 C_2^* + C_1^* C_2 \\ r_2 &= i(C_2 C_1^* - C_1 C_2^*) \\ r_3 &= C_2 C_2^* - C_1 C_1^* \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

e

$$\omega_1 = 1/\hbar \quad (V_{12} + V_{21})$$

$$\omega_2 = \frac{i}{\hbar} (V_{21} - V_{12}) \quad (\text{III-6})$$

$$\omega_3 = \omega_0 + \frac{V_{22} - V_{11}}{\hbar}$$

onde $V_{ij} = \langle i | V | j \rangle$ são os elementos de matriz da perturbação $\hat{V} = \hat{V}(t)$ do Hamiltoniano perturbado.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{III-7})$$

Assumimos que as duas ondas planas que se propagam em uma direção \vec{Z} do espaço, estão polarizadas em uma direção \vec{X} por simplicidade. ($\vec{X} \cdot \vec{Z} = 0$), e o campo elétrico total é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = (E_1 \cos \lambda_1 + E_2 \cos \lambda_2) \hat{x}, \quad (\text{III-8})$$

com

$$\lambda_1 = \omega_- t - \phi_1 \quad \phi_1 = \vec{k}_1 \cdot \vec{r}_0 = \frac{\omega_1}{c} z_0 \quad (\text{III-9})$$

$$\lambda_2 = \omega_+ t + \phi_2 \quad \phi_2 = -\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_0 = \frac{\omega_2}{c} z_0,$$

onde

$$\omega_- = \omega_1 (1 - v/c) \quad \text{e} \quad \omega_+ = \omega_2 (1 + v/c) \quad (\text{III-10})$$

são as frequências Doppler das ondas, vistas do referencial M, solidário à molécula; ω_1 e ω_2 são as frequências das ondas forte e fraca respectivamente, no referencial do laboratório; E_1 e E_2 as amplitudes dos campos forte e fraco, ϕ_1 e ϕ_2 são fases que dependem da posição inicial da molécula, \vec{k}_1 e \vec{k}_2 os vetores de onda respectivos às ondas forte e fraca, c a velocidade da luz no vácuo e $\vec{r}_0 (X_0, Y_0, Z_0)$ a posição inicial da molécula no momento da interação com o laser. Os índices 1 e 2 representam os lasers forte e fraco respectivamente.

Admitindo-se que $|\vec{E}_1| \gg |\vec{E}_2|$, podemos escrever/ para o vetor \vec{R} que representa o estado do sistema de dois níveis na presença das duas ondas como

$$\vec{R} = \vec{r} + \delta\vec{r} \quad (\text{III-11})$$

onde \vec{r} é a resposta do sistema quando está presente somente a onda forte e $\delta\vec{r}$, a perturbação ao estado do sistema devido a onda fraca sobre o sistema na presença da onda forte. Da mesma forma podemos escrever para a perturbação

$$\vec{\Omega} = \vec{\omega} + \delta\vec{\omega}, \quad (\text{III-12})$$

onde $\vec{\omega}$ é a perturbação devida ao campo forte somente e $\delta\vec{\omega}$ a sua modificação introduzida pelo campo fraco. A equação de movimento do sistema na presença das duas ondas é:

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{R} \quad (\text{III-13})$$

que pode imediatamente ser expandida com o auxílio das equações (III-11) e (III-12) em:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{d(\delta\vec{r})}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r} + \vec{\omega} \times \delta\vec{r} + \delta\vec{\omega} \times \vec{r} + \delta\vec{\omega} \times \delta\vec{r} \quad (\text{III-14})$$

Para solucionar a equação (III-14) a desmembramos em duas equações, uma referente à presença da onda forte apenas

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad (\text{III-15})$$

e outra

$$\frac{d(\delta\vec{r})}{dt} = \vec{\omega} \times \delta\vec{r} + \delta\vec{\omega} \times \vec{r} + \delta\vec{\omega} \times \delta\vec{r} \quad (\text{III-16})$$

que envolve todos os termos da onda fraca e mistos.

Para solucionar a equação (III-15), escrevemos um Hamiltoniano de interação do tipo dipolar

$$\hat{V} = \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}_1, \quad (\text{III-17})$$

com \vec{E}_1 dado por

$$\vec{E}_1 = E_1 \cos \lambda_1 \hat{x} \quad (\text{III-18})$$

os elementos de matriz do operador \hat{V} podem ser escritos

$$V_{12} = V_{21} = -\mu_{12} E_1 \cos \lambda_1 \quad (\text{III-19})$$

$$V_{11} = V_{22} = 0$$

já que, $\mu_{12} = \mu_{21}$ (Apendice A). As componentes do vetor $\vec{\omega}$ são:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -2\mu_{12}E_1/\hbar \cos \lambda_1 \\ \omega_2 &= 0 \\ \omega_3 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

Estas equações estão escritas até agora no referencial da molécula, que chamamos de M, já que as frequências/que ela "observa" dos lasers está desviada por um termo proporcional à sua velocidade.

Para simplificar as equações de movimento usamos uma rotação do sistema de coordenadas passando para o referencial M', um referencial que gira em torno do eixo 3 do espa

ço \vec{r} , através do vetor de rotação $\vec{\omega}_- = (0, 0, \omega_-)$. A matriz de rotação é dada por:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \omega_- t & \text{sen} \omega_- t & 0 \\ -\text{sen} \omega_- t & \cos \omega_- t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III-21})$$

As grandezas vetoriais passam a ser escritas no sistema M' , como

$$\begin{array}{ccc} M & \longrightarrow & M' \\ \vec{r} & \longrightarrow & \vec{r}' \\ \vec{\omega} & \longrightarrow & \vec{\omega}' \\ \frac{d\vec{r}}{dt} & \longrightarrow & \frac{d\vec{r}'}{dt} + \vec{\omega}_- \times \vec{r}' \end{array} \quad (\text{III-22})$$

A equação de movimento no novo referencial M' , então, se torna

$$\frac{d\vec{r}'}{dt} = (\vec{\omega}' - \vec{\omega}_-) \times \vec{r}'$$

Fazendo-se a rotação do vetor $\vec{\omega}$ obtemos:

$$R \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega'_1 \\ \omega'_2 \\ \omega'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_1 \cos \omega_- t + \omega_2 \text{sen} \omega_- t \\ -\omega_1 \text{sen} \omega_- t + \omega_2 \cos \omega_- t \\ \omega_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III-23})$$

ou seja

$$\begin{aligned} \omega'_1 &= \left(-\frac{2\mu_{12}E_1}{\hbar} \right) \cos(\omega_- t - \phi_1) \cos \omega_- t \\ \omega'_2 &= \left(+\frac{2\mu_{12}E_1}{\hbar} \right) \cos(\omega_- t - \phi_1) \text{sen} \omega_- t \\ \omega'_3 &= \omega_0 \end{aligned} \quad (\text{III-24})$$

Para uma simplificação maior das equações, usamos a aproximação do vetor girante- RWA (rotating wave approximation) que substitui uma grandeza que oscila muito rapidamente no tempo pelo seu valor médio. Obtemos

$$\vec{\omega}' = \begin{cases} \omega'_1 &= - \frac{\mu_{12} E_1}{\hbar} \cos \phi_1 \\ \omega'_2 &= + \frac{\mu_{12} E_1}{\hbar} \sin \phi_1 \\ \omega'_3 &= \omega_0 \end{cases} \quad (\text{III-25})$$

Usando-se o mesmo procedimento para o vetor \vec{r} , podemos escrever no sistema M'

$$R \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r'_1 \\ r'_2 \\ r'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Re} [(r_1 + ir_2)\exp(-i\omega_- t)] \\ \text{Im} [(r_1 + ir_2)\exp(-i\omega_- t)] \\ r_3 \end{bmatrix} \quad (\text{III-26})$$

onde Re significa "parte real de" e Im significa "parte imaginária de". A equação de movimento no referencial M' fica:

$$\frac{d\vec{r}'}{dt} = (\vec{\omega}' - \vec{\omega}_-) \times \vec{r}' \quad (\text{III-27})$$

$$\frac{dr'_1}{dt} = (\omega_- - \omega_0) r'_2 + \omega'_2 r'_3$$

$$\frac{dr'_2}{dt} = -(\omega_- - \omega_0) r'_1 - r'_3 \omega'_1 \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dr'_3}{dt} = \omega'_1 r'_2 - \omega'_2 r'_1$$

Este sistema pode ser resolvido pelo método de transformadas / de Laplace usando-se as condições iniciais:

$$r'_1(\theta = 0) = r'_2(\theta = 0) = 0 \quad (\text{III-29})$$

$$r'_3(\theta = 0) = -1 \quad (\text{III-30})$$

onde $\theta = t - t'$, é o tempo passado desde a última interrupção sofrida pela molécula em t' . Repare que com estas condições / iniciais a molécula começa a interagir com o laser em seu es tado de mais baixa energia.

Usando o símbolo (\bar{S}) para significar "transformada de Laplace de ..." temos, que

$$\bar{S} \mathcal{E}[r'_1] - (\omega_- - \omega_0) \mathcal{E}[r'_2] - \omega'_2 \mathcal{E}[r'_3] = 0$$

$$(\omega_- - \omega_0) \mathcal{E}[r'_1] + \bar{S} \mathcal{E}[r'_2] + \omega'_1 \mathcal{E}[r'_3] = 0 \quad (\text{III-31})$$

$$\omega'_2 \mathcal{E}[r'_1] - \omega'_1 \mathcal{E}[r'_2] + \bar{S} \mathcal{E}[r'_3] = -1,$$

onde \bar{S} é o parâmetro de Laplace, onde as condições iniciais dadas foram usadas.

o determinante do sistema é:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \bar{s} & -(\omega_- - \omega_0) & -\omega_2' \\ (\omega_- - \omega_0) & \bar{s} & \omega_1' \\ \omega_2' & -\omega_1' & \bar{s} \end{vmatrix} = \bar{s}(\bar{s}^2 + \Omega^2) \quad (\text{III-32})$$

$$\text{onde } \Omega^2 = (\omega_- - \omega_0)^2 + \omega_1'^2 + \omega_2'^2 \quad (\text{III-33})$$

resolvendo o sistema, obtemos:

$$\begin{aligned} r_1'(\bar{s}) &= \frac{1}{\Delta} [\omega_1' (\omega_- - \omega_0) - \bar{s}\omega_2'] \\ r_3'(\bar{s}) &= \frac{1}{\Delta} [\bar{s}\omega_1' + \omega_2' (\omega_- - \omega_0)] \\ r_3'(\bar{s}) &= -\frac{1}{\Delta} [\bar{s}^2 + (\omega_- - \omega_0)^2] \end{aligned} \quad (\text{III-34})$$

e usando

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{-1} \left(\frac{1}{\bar{s}(\bar{s}^2 + \Omega^2)} \right) &= \frac{1}{\Omega} (1 - \cos \Omega\theta) \\ \mathcal{E}^{-1} \left(\frac{1}{\bar{s}^2 + \Omega^2} \right) &= \frac{1}{\Omega} \text{sen } \Omega\theta \\ \mathcal{E}^{-1} \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s}^2 + \Omega^2} \right) &= \frac{1}{\Omega} \cos \Omega\theta \end{aligned} \quad (\text{III-35})$$

encontramos as transformadas inversas:

$$r_1'(\theta) = \frac{\omega_1' (\omega_- - \omega_0) (1 - \cos \Omega \theta)}{\Omega^2} - \frac{\omega_2'}{\Omega} \sin \Omega \theta$$

$$r_2'(\theta) = \frac{\omega_2' (\omega_- - \omega_0) (1 - \cos \Omega \theta)}{\Omega^2} + \frac{\omega_1'}{\Omega} \sin \Omega \theta \quad (\text{III-36})$$

$$r_3'(\theta) = - \left\{ \frac{(\omega_- - \omega_0)^2}{\Omega^2} + \left[1 - \left(\frac{\omega_- - \omega_0}{\Omega} \right)^2 \right] \cos \Omega \theta \right\}$$

que são finalmente as componentes de \vec{r} no referencial girante M' .

Passamos agora a resolver a equação (III-16) em $\delta \vec{r}$, desprezando em primeira aproximação o termo não-linear, ficando com:

$$\frac{d(\delta \vec{r})}{dt} = \vec{\omega} \times \delta \vec{r} + \delta \vec{\omega} \times \vec{r} \quad (\text{III-37})$$

Nesta aproximação, calculamos a partir de (III-37) a perturbação em \vec{r} que nos interessa. Estamos interessados na terceira componente do vetor $\delta \vec{r}$, que nos indica a absorção da onda fraca, pois é quadrática em E_2 e portando a primeira aproximação do cálculo. Portanto, a partir da equação (III-37) calculamos δr_1 e δr_2 , de onde pode ser imediatamente obtida a terceira componente referente à perturbação da onda fraca $[\delta \vec{\omega} \times \delta \vec{r}]_3 = \delta \omega_1 \delta r_2 - \delta \omega_2 \delta r_1$. Finalmente a variação temporal da terceira componente de $\delta \vec{r}$ pode ser escrita:

$$\frac{d\delta r_3}{dt} = \delta \omega_1 \delta r_2 - \delta \omega_2 \delta r_1 \quad (\text{III-38})$$

Usamos a mesma técnica de solução que no caso anterior, passando para o referencial M' e obtendo:

$$\frac{d(\delta \vec{r}')}{dt} = (\vec{\omega}' - \vec{\omega}_-) \times \delta \vec{r}' + \delta \vec{\omega}' \times \vec{r}' \quad , \quad (\text{III-39})$$

Como anteriormente, usamos o hamiltoniano de perturbação

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}_2 = -\mu E_2 \cos \lambda_2$$

com

$$V_{12} = V_{21} = -\mu_{12} E_2 \cos \lambda_2$$

e

$$V_{11} = V_{22} = 0$$

onde λ_2 é dado em (III-9). Pelo modelo vetorial

$$\delta \omega_1 = 1/\hbar (V_{12} + V_{21}) = -2/\hbar \cdot \mu_{12} \cos \lambda_2$$

$$\delta \omega_2 = 1/\hbar (V_{12} - V_{21}) = 0 \quad (\text{III-40})$$

Fazendo a rotação em torno do eixo 3 passando para o referencial M' e usando a aproximação do vetor girante, (RWA) obtemos:

$$\delta \omega_1 = -\frac{\mu_{12} E_2}{\hbar} \cos [(\omega_+ - \omega_-)t + \phi_1]$$

$$\delta \omega_2 = -\frac{\mu_{12} E_2}{\hbar} \text{sen} [(\omega_+ - \omega_-)t + \phi_2] \quad (\text{III-41})$$

$$\delta \omega_3 = 0$$

O sistema a ser resolvido no referencial M' é:

$$\frac{d(\delta r_1')}{dt} = \omega_2' \delta r_3' + (\omega_- - \omega_0) \delta r_2' + \delta \omega_2' r_3'$$

$$\frac{d(\delta r_2')}{dt} = -(\omega_- - \omega_0) \delta r_1' - \omega_1' \delta r_3' - \delta \omega_1' r_3'$$

$$\frac{d(\delta r_3')}{dt} = \omega_1' \delta r_2' - \omega_2' \delta r_1' + \delta \omega_1' r_2' - \delta \omega_2' r_1'$$

e rearranjando fica:

$$\frac{d}{dt} (\delta r_1') - (\omega_- - \omega_0) \delta r_2' - \omega_2' \delta r_3' = \delta \omega_2' \delta r_3'$$

$$(\omega_- - \omega_0) \delta r_1' + \frac{d}{dt} (\delta r_2') + \omega_1' \delta r_3' = -\delta \omega_1' r_3' \quad (\text{III-42})$$

$$\omega_2' \delta r_1' - \omega_1' \delta r_2' + \frac{d}{dt} (\delta r_3') = \delta \omega_1' r_2' - r_1' \delta \omega_2'$$

tomando as transformadas de Laplace com condições iniciais

$$\delta r_1'(\theta=0) = \delta r_2'(\theta=0) = \delta r_3'(\theta=0) = 0$$

$$\bar{s} \delta r_1'(\bar{s}) - (\omega_- - \omega_0) \delta r_2'(\bar{s}) - \omega_2' \delta r_3'(\bar{s}) = a_1$$

$$(\omega_- - \omega_0) \delta r_1'(\bar{s}) + \bar{s} \delta r_2'(\bar{s}) + \omega_1' \delta r_3'(\bar{s}) = a_2 \quad (\text{III-43})$$

$$\omega_2' \delta r_1'(\bar{s}) - \omega_1' \delta r_2'(\bar{s}) + \bar{s} \delta r_3'(\bar{s}) = a_3$$

com

$$a_1 = \varepsilon [\delta \omega_2' r_3']$$

$$a_2 = \varepsilon [-\delta \omega_1' r_3']$$

$$a_3 = \varepsilon [\delta\omega_1' r_2' - \delta\omega_2' r_1']$$

O determinante dos coeficientes continua sendo

$$\Delta = \bar{S}(\bar{S}^2 + \Omega^2)$$

e obtemos para as incógnitas:

$$\delta r_1' = \frac{1}{\Delta} [\bar{S}^2 a_1 + \omega_1' a_2 \omega_2' - (\omega_- - \omega_0) \omega_1' a_3 + \omega_2' a_3 \bar{S} + (\omega_- - \omega_0) a_2 \bar{S} + \omega_1'^2 a_1] \quad (\text{III-44})$$

$$\delta r_2' = \frac{1}{\Delta} [\bar{S}^2 a_2 - \omega_2' a_3 (\omega_- - \omega_0) + \omega_2'^2 a_2 - a_1 \bar{S} (\omega_- - \omega_0) - \omega_1' \bar{S} a_3 + a_1 \omega_1' \omega_2'] \quad (\text{III-45})$$

$$\delta r_3' = \frac{1}{\Delta} [(\bar{S}^2 + (\omega_- - \omega_0)^2) a_3 + \bar{S} (\omega_1' a_2 - \omega_2' a_1) - (\omega_- - \omega_0) (\omega_2' a_3 + \omega_1' a_1)] \quad (\text{III-46})$$

III.1.a - A Absorção com Alargamento Homogêneo na Aproximação de Impacto

Como a rotação foi feita em torno do eixo 3 de vemos ter:

$$\frac{d(\delta r_3)}{dt} = \frac{d(\delta r_3')}{dt} = \delta\omega_1' \delta r_2' - \delta\omega_2' \delta r_1' \quad (\text{III-47})$$

e a potência de absorção da onda fraca pode ser escrita

$$\frac{dW}{dt} = N \frac{\hbar\omega_0}{2} [\delta\omega_1' \delta r_2' - \delta\omega_2' \delta r_1'] \quad (\text{III-48})$$

Integrando-se sobre o mecanismo de alargamento

homogêneo, obtemos a potência de absorção homogênea da onda fraca na aproximação de impacto:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] \frac{d\theta}{\tau} \left(\frac{dW}{dt}\right) \quad (\text{III-49})$$

A expressão (III-48) envolve $\delta r_1'$ e $\delta r_2'$ que implica no cálculo das transformadas inversas de Laplace de $\delta r_1'(s)$ e $\delta r_2'(s)$.

Entretanto, a analogia formal entre esse cálculo e a transformada de Laplace permite-nos escolher o parâmetro de Laplace como

$$s_- = \frac{1}{\tau} - i\alpha, \quad (\text{III-50})$$

com $\alpha = \omega_+ - \omega_-$, executando-se simultaneamente a inversão e a média sobre o alargamento homogêneo. Tal procedimento simplifica extremamente o cálculo da expressão para a potência de absorção homogênea da onda fraca. Mesmo assim, tal cálculo ainda é extremamente longo e é delineado a seguir.

Da expressão (III-49) e das considerações acima, obtemos uma expressão para a potência de absorção homogênea:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = N \frac{h\omega\theta}{2} \left(-\frac{\mu_{12}E_2}{\hbar\tau}\right) (\Gamma_1 - \Gamma_2), \quad (\text{III-51})$$

com

$$\Gamma_1 = \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] d\theta \delta r_2' \cos(\alpha\theta + \phi_3) \quad (\text{III-52})$$

e

$$\Gamma_2 = \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] d\theta \delta r_1' \sin(\alpha\theta + \phi_3)$$

fazendo-se $\phi_3 = \alpha t' + \phi_2$, obtemos:

$$\begin{aligned}\Gamma_1^- &= \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] d\theta \delta r_2' [\cos \alpha \theta \cos \phi_3 - \sin \alpha \theta \sin \phi_3] = \\ &= \cos \phi_3 I_1 + \sin \phi_3 I_2,\end{aligned}$$

onde

$$I_1 = \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] d\theta \cos \alpha \theta \delta r_2' = \frac{1}{2} [\delta r_2'(S_-) + \delta r_2'(S_+)]$$

$$\text{com } S_- = \frac{1}{\tau} - i\alpha, S_+ = S_-^* = \frac{1}{\tau} + i\alpha$$

A expressão $\delta r_2'(S_-)$ significa transformada de Laplace de $\delta r_2'$ com parâmetro S_- . O mesmo ocorre para $\delta r_2'(S_+)$. De forma similar temos

$$I_2 = \int_0^{\infty} \exp[-\theta/\tau] d\theta \sin \alpha \theta \delta r_2' = -\frac{1}{2i} [\delta r_2'(S_-) - \delta r_2'(S_+)]$$

donde

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2} [e^{i\phi_3} \delta r_2'(S_-) + \text{C.C.}] \text{ onde "C.C." significa "complexo conjugado". De forma similar,}$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2i} [e^{i\phi_3} \delta r_2'(S_-) - \text{C.C.}]$$

Donde,

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{1}{2} e^{i\phi_3} [\delta r_2'(S) + i \delta r_1'(S) - \text{C.C.}]$$

Definindo

$$Z = e^{i\phi_3} [\delta r_2'(S_-) + i \delta r_1'(S_-)], \quad (\text{III-53})$$

temos:

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{1}{2} (Z + \text{C.C.}) = \text{Re } Z \quad (\text{III-54})$$

onde Re significa "parte real de ...". Portanto fazer o parâmetro de Laplace tomar o valor S_- tem o efeito de automaticamente ser executada a média sobre os processos de alargamento homogêneo.

Para calcularmos a parte real de Z , um longo / cálculo se faz necessário, o qual também envolve o cálculo das expressões a_1 , a_2 e a_3 ; a média sobre as fases ϕ_1 , ϕ_2 , e ϕ_3 . Este cálculo está esquematizado no apêndice B. O resultado final para a potência de absorção da onda fraca é

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = N \frac{\hbar\omega_0}{2} \frac{\mu_{12}^2 E_2^2}{\hbar^2} \tau \left[\frac{\eta[1 + (x - \frac{1}{2}z)^2] - s^2 Q}{(1+y^2)(1+z^2) \cdot [(1+y^2-z^2)^2 + 4z^2]} \right] \quad (\text{III-55})$$

onde

$$x = [\tau(\omega_- - \omega_0) + \alpha/2]$$

$$z = \tau\alpha$$

$$y = \tau\Omega$$

$$Y^2 = (x - z/2)^2 + s^2$$

$$s = \frac{\mu_{12} E_1}{\hbar} \tau \quad (\text{parâmetro de saturação})$$

$$\eta = (1+y^2-3z^2) (1+zx - \frac{3}{2} z^2 + \frac{1}{2} s^2) + z(z^2-y^2-3)(x-5/2 z)$$

$$Q = \frac{1}{4} (Q_1 + Q_2)$$

$$Q_1 = (2x-z) \{ (1-z^2 + y^2) (x - \frac{1}{2}z) + 2z [1-z(x - 3/2 z)] \}$$

$$Q_2 = 2 \{ (1-z^2+y^2) [1-z(x-3/2z)] - 2z(x-z/2) \}$$

é conveniente ainda definir as seguintes variáveis:

$$x_2 = \tau(\omega_2 - \omega_0) \quad \rightarrow \quad \text{frequência de sintonia do laser}$$

fraco

$$x_1 = \tau(\omega_1 - \omega_0) \quad \rightarrow \quad \text{frequência de sintonia do laser}$$

forte

$$\xi = \frac{\omega_1 + \omega_2}{c} v \tau \quad \rightarrow \quad \text{termo dependente da velocidade}$$

e podemos expressar

$$x = \frac{x_1 + x_2}{2} + \frac{(x_2 - x_1)}{2(x_2 + x_1 + 2\omega_0\tau)} \xi \quad (\text{III-56})$$

$$z = (x_2 - x_1) + \xi \quad (\text{III-56}')$$

$$s = \frac{\mu_{12} E_1}{\hbar} \tau$$

Mostramos no apêndice C que para a temperatura / ambiente é muito boa a aproximação

$$x = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

A figura 2 mostra curvas homogêneas para lasers com frequências diferentes obtidas por Mohallen e Vasconcellos (17). Podemos observar o deslocamento do poço de absorção devido a diferença de frequência dos lasers, que selecionam o grupo de moléculas com determinada velocidade que proporciona ressonância. Estes resultados são por nós reproduzidos.

Ainda observamos que no limite $v \rightarrow 0$ e $s \rightarrow 0$, obtemos

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = N \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(\frac{\mu_{12}^2 E_2^2}{\hbar^2}\right) \frac{\tau}{1+x^2} \quad (\text{III-57})$$

que é uma Lorentziana com largura de linha à metade da intensidade máxima, igual à $2/\tau$, como é esperado.

III.1.b - Média sobre as velocidades e alargamento inhomogêneo.

Agora que já temos a expressão (III-55) que dá a potência homogênea absorvida da onda fraca, podemos calcu

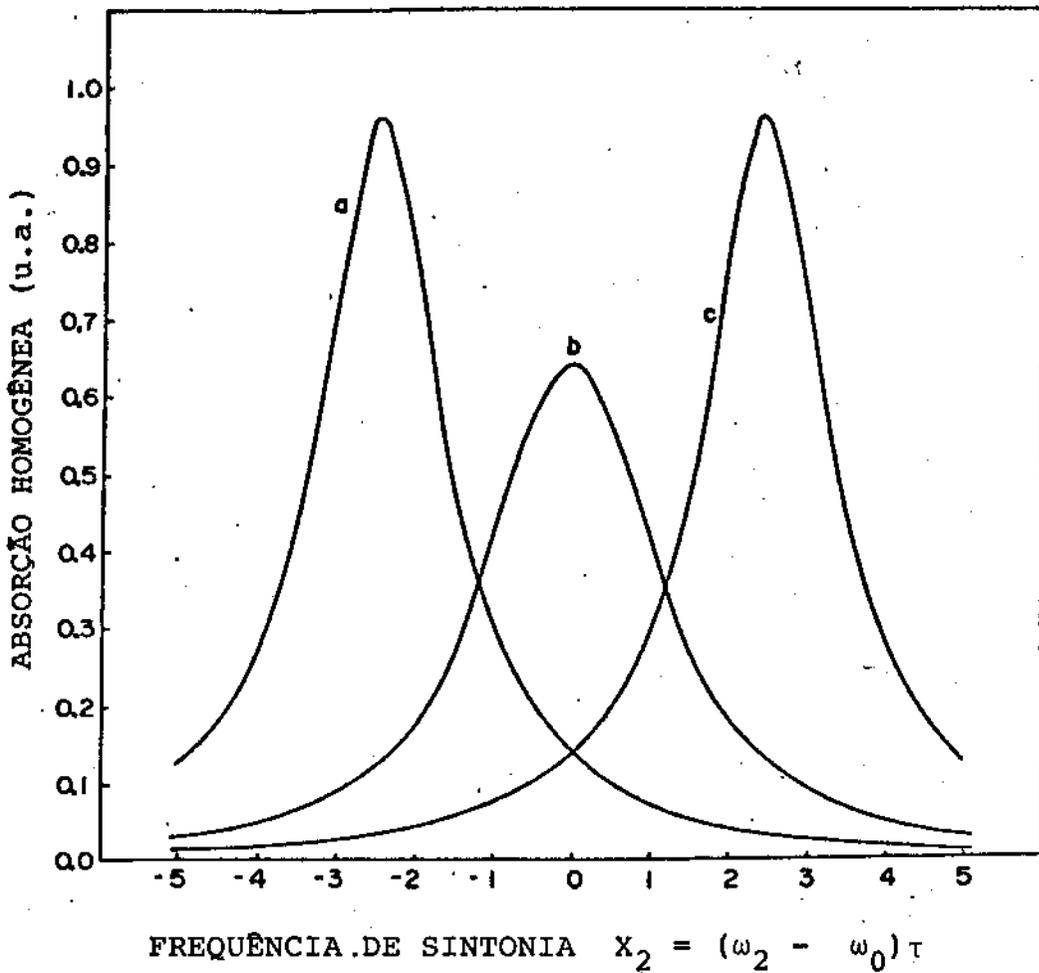


Figura - 2 - Absorção homogênea para lasers com frequências diferentes. (17)

lar a média sobre o processo de alargamento inhomogêneo, ou seja, a média sobre as velocidades. Consideramos a distribuição de velocidade de Maxwell - Boltzmann de um gás com moléculas de massa m à temperatura T

$$G(v)dv = \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv,$$

onde k é a constante de Boltzmann. Podemos escrever uma função para a integração da curva (III-55) com auxílio de uma mudança de variáveis fazendo

$$G(\delta)d\delta = \frac{\tau_G}{\sqrt{\pi}} e^{-\tau_G^2 \delta^2} d\delta \quad (\text{III-57})$$

onde

$$\tau_G = \left(\frac{mc^2}{2kT}\right)^{1/2} \frac{1}{\omega_0} \quad (\omega_2 \sim \omega_1 \sim \omega_0) \quad (\text{III-58})$$

é o tempo gaussiano e,

$$\delta = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2c} v = \frac{\xi}{2\tau} \quad (\text{III-59})$$

a função ainda é normalizada à unidade com

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(\delta)d\delta = 1$$

a absorção inhomogênea fica então dada por

$$\left(\frac{dw}{dt}\right)_{IN} = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\delta) \left(\frac{dw}{dt}\right)_H d\delta \quad (\text{III-60})$$

Para o caso em que a linha Doppler $\Delta\omega_G$ é muito maior que a largura da linha homogênea $\Delta\omega_H$, podemos aproximar

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{IN} \approx G(\omega_2 - \omega_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\left(\frac{dW}{dt}\right)}_H d\delta \quad (\text{III-61})$$

explicitando

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{IN} \approx N \frac{\hbar \omega_0}{2} \frac{\mu_{12}^2 E_2^2 \tau^2}{\hbar^2} 2\sqrt{\pi} \frac{\tau G}{\tau} \exp\left[-\left(\frac{\tau G}{\tau}\right)^2 x_2^2\right] \int_{-\infty}^{+\infty} I d\delta \quad (\text{III-62})$$

com

$$I = \left[\frac{\eta \left[1 + \left(x - \frac{1}{2} z\right)^2 - S^2 Q \right]}{(1 + y^2) (1 + z^2) \left[(1 + y^2 - z^2) + 4z^2 \right]} \right] \quad (\text{III-63})$$

Esta integral pode ser resolvida por métodos numéricos ou através do Teorema dos Resíduos. A figura (3) ilustra uma curva inhomogênea de absorção.

III.2 - Dispersão

Nesta seção consideramos a variação da parte real da susceptibilidade elétrica do meio para o feixe fraco, na presença do feixe forte saturante e contra-propagante. Desta forma evita-se o problema do alargamento Doppler, análogamente ao caso da variação da parte imaginária da susceptibilidade / elétrica do sistema (absorção), como foi pela primeira vez mostrado por Bordé(18) et.al. para a linha 514.5 nm do I₂. Em 1975, Couillard et.al.(19) resolveram com esta técnica, que pode também ser denominada Espectroscopia Óptica Sub-Doppler de Dispersão Saturada, a estrutura hiperfina do iodeto próximo à 590 nm.

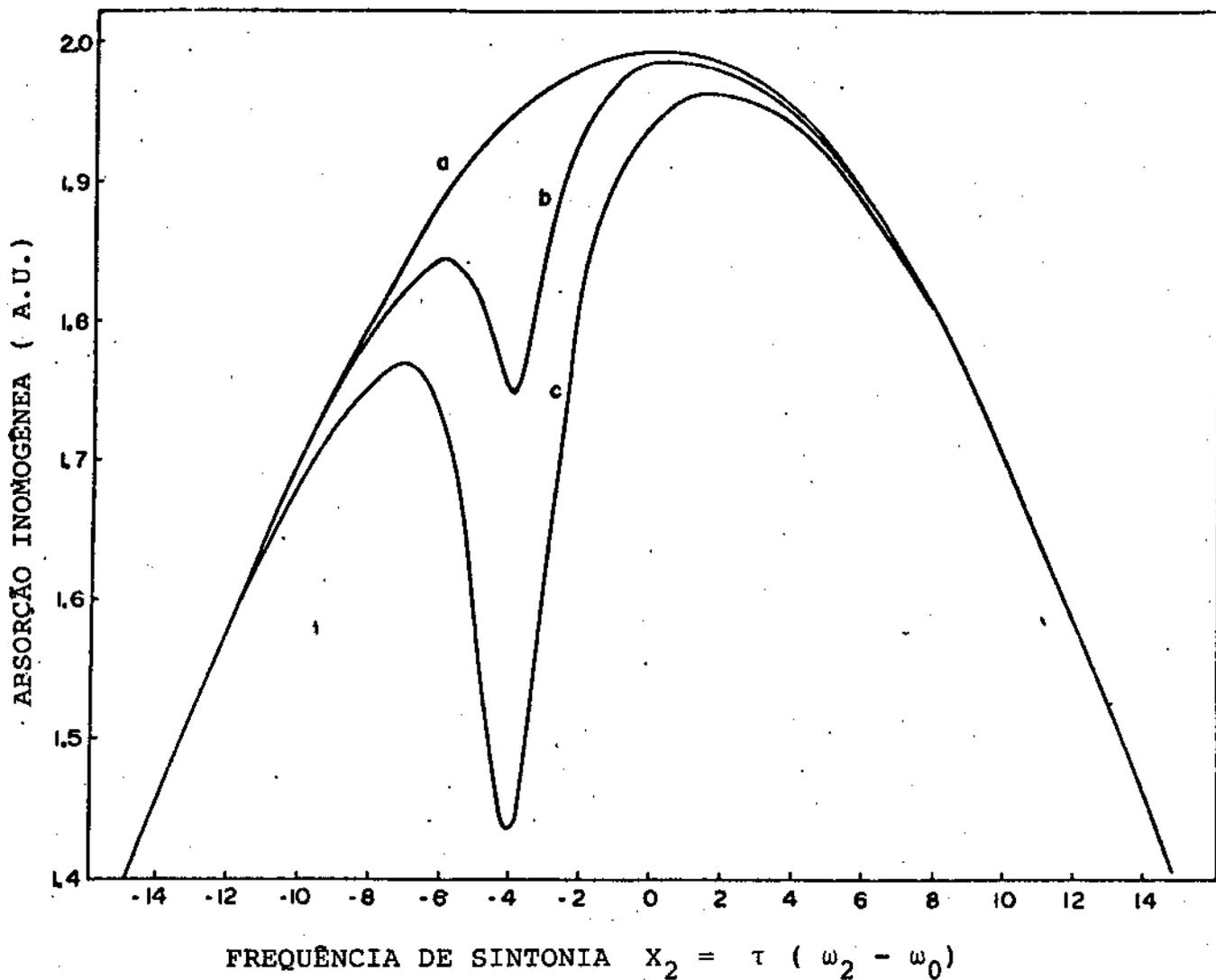


Figura - 3 - Absorção inhomogênea para vários valores de saturação e frequências dos lasers diferentes. (17)

Outro método para lidar com linhas espectrais mais estreitas que a largura Doppler é baseado na anisotropia óptica induzida por um feixe saturante, circularmente polarizado num feixe de prova fraco e contra propagante. Este método, primeiramente desenvolvido por Wieman et al (20) para medir o espectro da linha H_{α} da série de Balmer do hidrogênio foi utilizado extensivamente por outros autores como Keller et al. (21), para a linha 607,4 nm do N_e e por Ritze et al. (22) para a banda intravermelha ν_3 do SF_6 . Esses dois últimos métodos baseados na variação do índice de refração real do meio e no estado de polarização do feixe de prova, mostram-se melhores no que diz respeito à razão sinal/ruído, em comparação com o método de absorção saturada Sub-Doppler.

Passamos agora a calcular a parte real da susceptibilidade elétrica do meio (23). Os campos associados às ondas dos dois lasers contra-propagantes podem ser escritos no referencial da molécula (referencial M) como

$$\vec{E}_1 = E_1 \cos(\omega_- t) \hat{x}$$

$$\vec{E}_2 = E_2 \cos(\omega_+ t + \psi) \hat{x}$$

com $|\vec{E}_1| \gg |\vec{E}_2|$, e ψ é uma diferença de fase arbitrária entre os dois feixes. Usando-se o modelo vetorial como anteriormente obtemos

$$\omega_1 = - \left(\frac{2 \mu_{12} E_1}{\hbar} \right) \cos \omega_- t$$

$$\omega_2 = 0$$

$$\omega_3 = \omega_0$$

e

$$\delta\omega_1 = \left(-\frac{2\mu_{12}E_2}{\hbar} \right) \cos(\omega_+ t + \psi)$$

$$\delta\omega_2 = 0$$

$$\delta\omega_3 = 0$$

e no sistema em rotação (referencial M')

$$\omega'_1 = -\left(\frac{\mu_{12}E_1}{\hbar} \right)$$

$$\omega'_2 = 0$$

$$\omega'_3 = \omega_0$$

e

$$\delta\omega'_1 = -\left(\frac{\mu_{12}E_2}{\hbar} \right) \cos(\alpha t + \psi)$$

$$\delta\omega'_2 = -\left(\frac{\mu_{12}E_2}{\hbar} \right) \text{sen}(\alpha t + \psi)$$

$$\delta\omega'_3 = 0$$

onde $\alpha = \omega_+ - \omega_-$. De acordo com o modelo vetorial, a polarização do meio gasoso devida ao campo fraco na presença do campo forte é dada por

$$\underline{\delta P} = N \mu_{12} \delta r_1 = N \mu_{12} (\delta r'_1 \cos \omega_- t - \delta r'_2 \text{sen} \omega_- t)$$

onde N é a densidade de partículas, δr_1 é a perturbação da primeira componente do vetor \vec{R} devido ao campo fraco e $\delta r'_1$ e $\delta r'_2$ as componentes δr_1 e δr_2 transformadas por rotação respec

tivamente.

Por outro lado, $\underline{\delta P}$ pode ser também expresso por

$$\begin{aligned} \underline{\delta P} = \epsilon_0 \delta\chi' E_2 \cos(\omega_+ t + \Psi) + \\ + \epsilon_0 \delta\chi'' E_2 \sin(\omega_+ t + \Psi) \end{aligned}$$

onde $\delta\chi'$ e $\delta\chi''$ são as partes real e imaginária da susceptibilidade óptica complexa $\delta\chi = \delta\chi' + i\delta\chi''$, respectivamente, para o feixe fraco e ϵ_0 é a susceptibilidade do vácuo. Das duas últimas equações:

$$\delta\chi' = \frac{N \mu_{12}}{\epsilon_0 E_2} [\delta r_1' \cos(\alpha t + \Psi) + \delta r_2' \sin(\alpha t + \Psi)]$$

III.2.a - Susceptibilidade Homogênea

Fazendo-se a média sobre os processos de alargamento homogêneo da expressão anterior, obtemos para a parte real da susceptibilidade $\delta\chi'$, que é dada por

$$\begin{aligned} \delta\chi_H' &= \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-\theta/\tau} \delta\chi'(\theta) d\theta \\ &= \frac{N \mu_{12}}{\epsilon_0 E_2 \tau} \operatorname{Re} [e^{i\Psi} (\delta r_1'(\bar{S}) - i\delta r_2'(\bar{S}))] \end{aligned}$$

onde $\Psi_1 = \Psi + \alpha t'$, $\theta = t - t'$ e $\bar{S} = \frac{1}{\tau} - i\alpha$, como anteriormente.

Como no caso da absorção calculamos em seguida $\delta r_1'(\bar{S})$ e $\delta r_2'(\bar{S})$. Obtemos finalmente para a susceptibilidade homogênea.

$$\delta\chi_H' = - \frac{N \mu_{12}^2 \tau}{\epsilon_0 \bar{n} \Delta(y, z)} [(1+x'^2)(x'-2z) + \frac{1}{2} S^2 z] (1+y^2-3z^2) +$$

$$+ Z(3-Z^2+y^2) [(1+x'^2)(1+Zx'-Z^2) + \frac{x'ZS^2}{2}]$$

com: $\Delta(y, Z) = (1+y^2)(1-Z^2) [(1-Z^2+y^2)^2 + 4Z^2]$

$$Z = \alpha\tau = (\omega_+ - \omega_-) \tau$$

$$X' = x - Z/2 = (\omega_- - \omega_0) \tau$$

$$S = (\mu_{12} E_1 \tau / \hbar) e$$

$$y^2 = x'^2 + S^2$$

a notação é a mesma usada no caso da absorção.

Esta expressão apresenta algumas propriedades / importantes como por exemplo

$$\delta\chi_H'(-z, -x, S) = -\delta\chi_H'(z, x, S)$$

que é válida para qualquer valor de S. Para o caso em que a saturação é nula, (S=0), temos

$$\delta\chi_H'(S=0) = \frac{N\mu_{12}\tau}{\epsilon_0\hbar} \frac{x''}{1+x''^2}$$

onde $x'' = x' + z = x + z/2 = \omega_+ - \omega_0$, que é a frequência de sintonia / normalizada do feixe fraco de prova. Esta expressão nos dá a curva de dispersão característica, como uma raiz localizada em $x'' = 0$, ou seja, em $x = -z/2$, que corresponde à ressonância da frequência deslocada por efeito Doppler da onda fraca com relação à frequência de transição do sistema de 2 níveis, isto é, $\omega_+ = \omega_0$. Assim, para valores de S muito próximos de zero, ve

rifica-se que as curvas de dispersão são apenas transladadas, sem praticamente nenhuma mudança de forma quando se aumenta a velocidade da partícula (fig. 4a).

A medida que o parâmetro S torna-se diferente/ de zero, observamos diversas características, para um dado valor de z , como por exemplo, todas as curvas tornam-se mais baixas à medida que aumentamos o valor de S perdendo ainda seu caráter antissimétrico que ocorre no caso não saturado. Ainda o ponto de intersecção do eixo das frequências começa a se deslocar de seu valor para $S=0$ em direção à origem, a medida que a saturação aumenta cruzando-o no ponto $x=0$, para valores suficientemente elevados de S . (fig.4b e 4c).

Finalmente o efeito mais interessante é o aparecimento de uma não-linearidade que aumenta, e tende a deslocar-se para frequências mais altas, à medida que a saturação aumenta.

Este comportamento pode ser entendido em termos do efeito Stark dinâmico. Quando o campo elétrico do feixe forte torna-se mais intenso, uma separação em cada um dos dois níveis ocorre. Passa a haver então, duas frequências de ressonância no sistema de dois níveis, que são funções da sintonia do laser e da intensidade da onda forte. Então,

$$\omega_- = \omega_0 - kv \pm \Omega = \omega_0 - z/2 \pm \sqrt{x'^2 + S^2}$$

onde $\Omega = \sqrt{x'^2 + S^2}$ é a frequência de Rabi generalizada, multiplicada por τ . Como tem-se uma ressonância toda vez que é satisfeita a relação $\omega_- = \omega_+$, encontramos

$$\omega_0 - z/2 \pm \sqrt{x'^2 + S^2} = \omega_0 + z/2$$

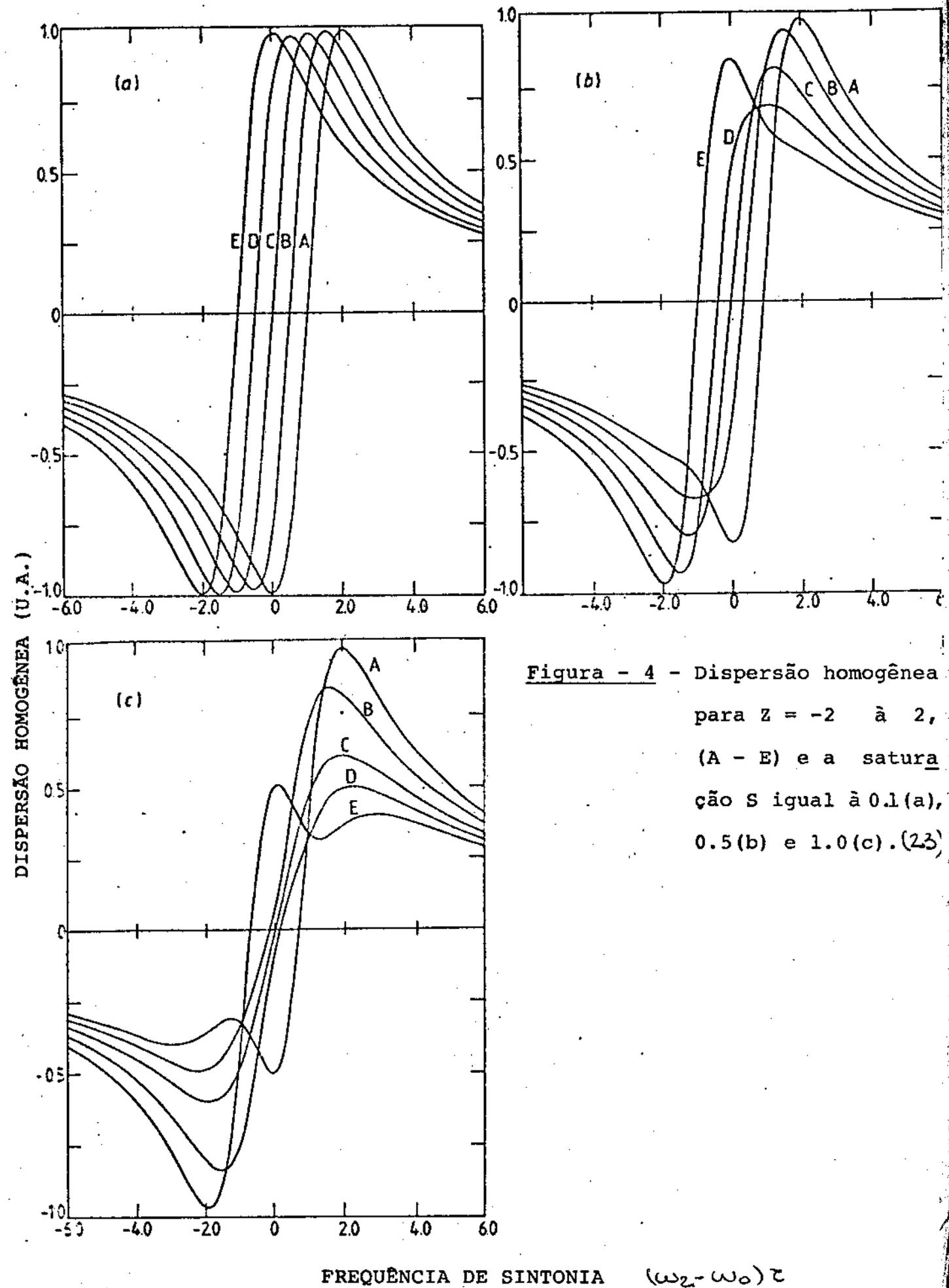


Figura - 4 - Dispersão homogênea para $z = -2$ à 2 , (A - E) e a saturação S igual à 0.1 (a), 0.5 (b) e 1.0 (c). (23)

$$X = z/2 \pm \sqrt{z^2 - S^2}$$

A transição mais forte para $z > 0$, corresponde ao sinal menos diante da raiz. Para $z < 0$, vale o inverso. Para um valor fixo de z , a posição da ressonância varia de $X = -z/2$ para $X = +z/2$, a medida que aumentamos o parâmetro de saturação havendo inversão de sinal da frequência de sintonia no valor X , para um dado valor de S . As curvas das figuras (4a,b,c) tem suas raízes invertidas quando o parâmetro de saturação aumenta de $S = 0,5$ para $S = 1,0$. O efeito Stark dinâmico prediz um deslocamento de frequência da ressonância principalmente do aparecimento de uma nova frequência.

III.2.b - Susceptibilidade Inomogênea.

A parte real da susceptibilidade inomogênea é obtida fazendo-se a média sobre as velocidades das partículas do gás:

$$\delta\chi_{1N}^{\prime}(X) = \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\chi_H^{\prime}(X, Z) \exp[-(\gamma Z)^2] dz$$

com

$$\gamma = \frac{(\ln 2)^{1/2}}{2} \frac{\Delta\omega_H}{\Delta\omega_G}$$

onde $\Delta\omega_H$ é a largura homogênea da linha e $\Delta\omega_G$ a largura inomogênea.

Nas curvas e cálculos que se seguem ao longo desta monografia usamos $\Delta\omega_G = 20$. $\Delta\omega_H$, como é o caso da famosa experiência de Hänsch et al (14). Devido ao fato de não ser o mesmo efeito de saturação, para diferentes componentes de velocidade das partículas do gás, a curva de dispersão inomogênea / torna-se mais e mais distorcida, à medida que a saturação aumenta, aparecendo uma não-linearidade (Wiggle) no centro / da linha. Apesar da distorção que sofre a curva,

ela mantém seu caráter antissimétrico como ocorre no caso sem saturação.

As figuras a seguir mostram o resultado encontrado para a susceptibilidade inhomogênea obtida pela integração numérica da parte homogênea, para vários valores do parâmetro de saturação e frequências iguais dos lasers contra-propagantes. Ainda como dissemos anteriormente, $\Delta\omega_G = 20 \Delta\omega_H$.

Um exame da figura (5) mostra que para valores / baixos da saturação, pouca mudança é obtida com relação à curva não-saturada. Para valores mais elevados da saturação, uma não-linearidade bem definida é obtida no centro da linha ($X = 0$). O comportamento detalhado de χ'_{IN} perto da origem é mostrado na figura (6), para uma variação do parâmetro S de 0,0 à 1,0. Até $S = 0,3$ aproximadamente não aparecem máximos e mínimos, apresentando nestas circunstâncias um ponto de inflexão na curva. Para valores mais altos da saturação S , o máximo da não-linearidade move-se em direção à valores maiores da frequência de sintonia do laser fraco.

A não-linearidade localizada no centro da linha é devida ao efeito combinado da separação dinâmica dos níveis (efeito Stark dinâmico) e da distribuição de velocidades, que permite apenas que as partículas com componente de velocidade pequena ao longo da direção de propagação dos lasers contribuam significativamente.

O efeito da saturação pode ser observado mais explicitamente na figura (7) onde fazemos o gráfico de

$$I = \delta\omega'_{IN}(S) - \delta\chi'_{IN}(S = 0)$$

contra frequência de sintonia, para valores de saturação de $S = 0$ à $S = 1.0$.

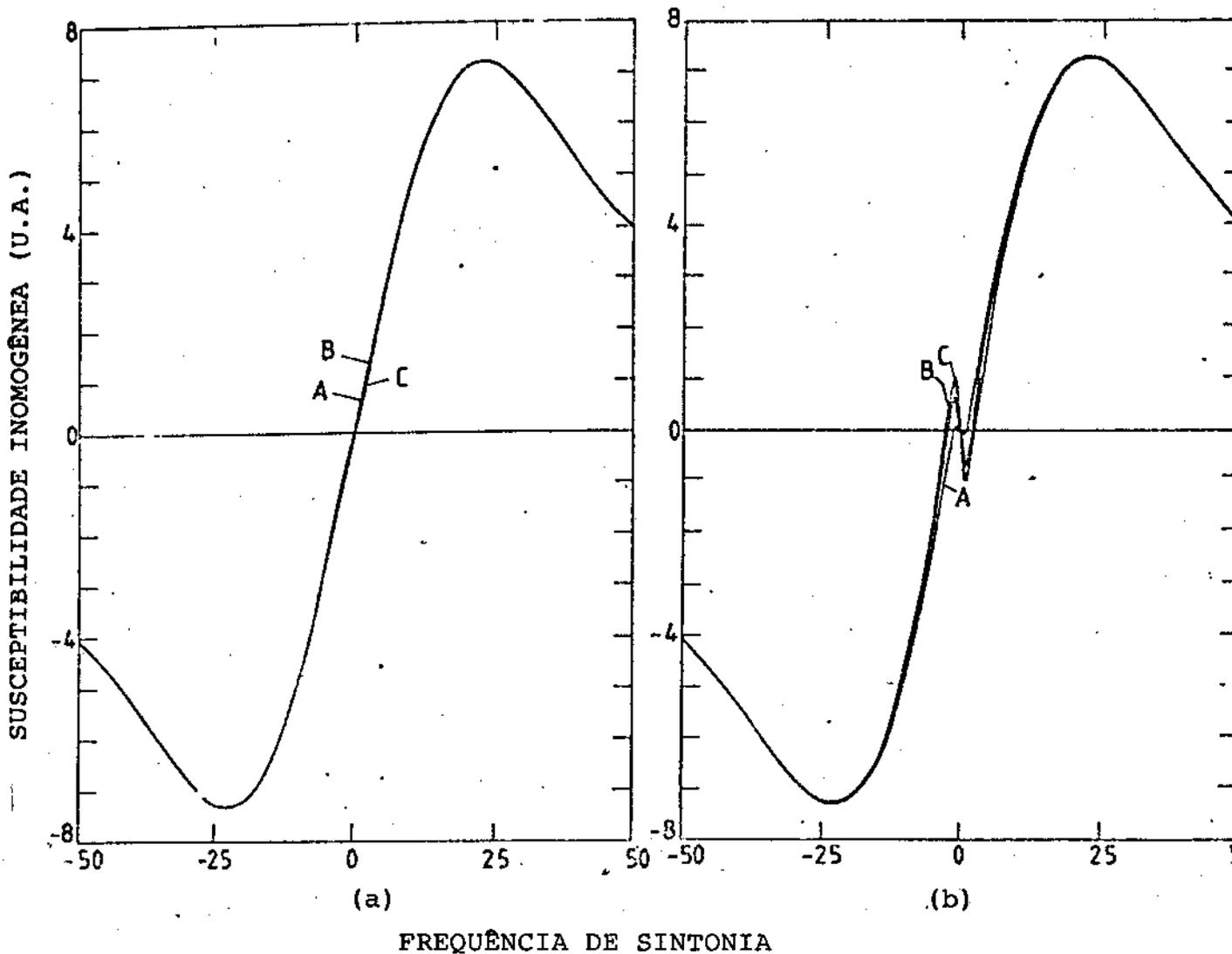


Figura - 5 - Dispersão inhomogênea com $\Delta\omega_H/\Delta\omega_G = 0.05$. Em (a): A, S = 0; B, S = 0.1; C, S = 0.3. Em (b): A, S = 0.5; B, S = 0.8 e C, S = 1.0. (23)

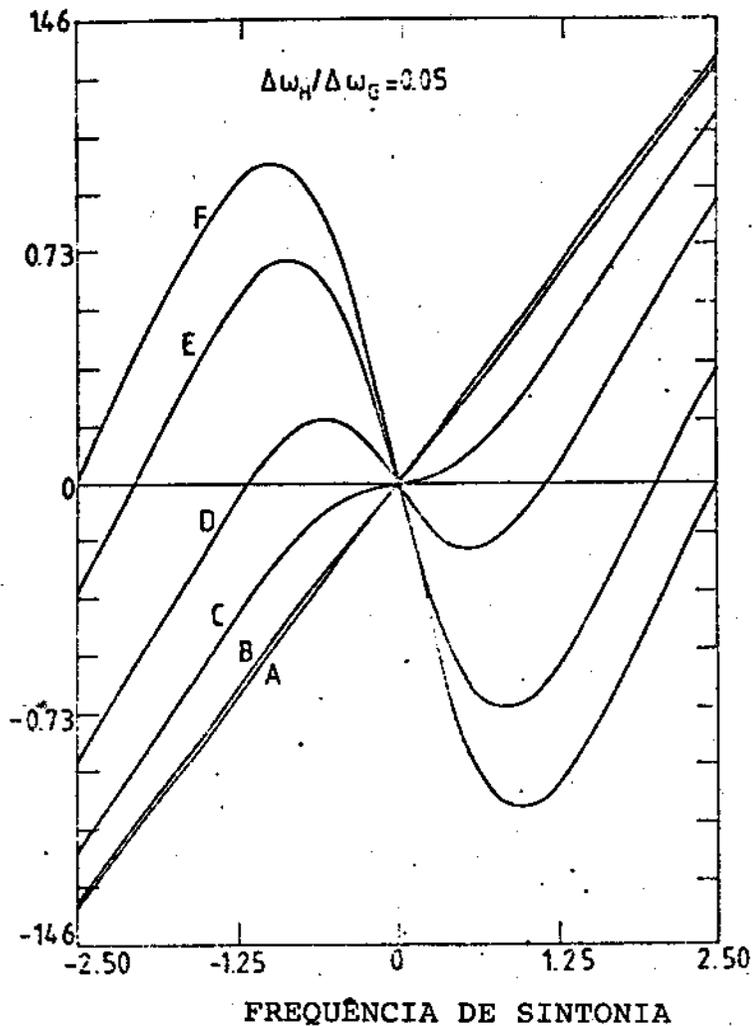


Figura - 6 - Detalhe da figura 5 com a saturação 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 e 1.0, de A à F respectivamente. (23)

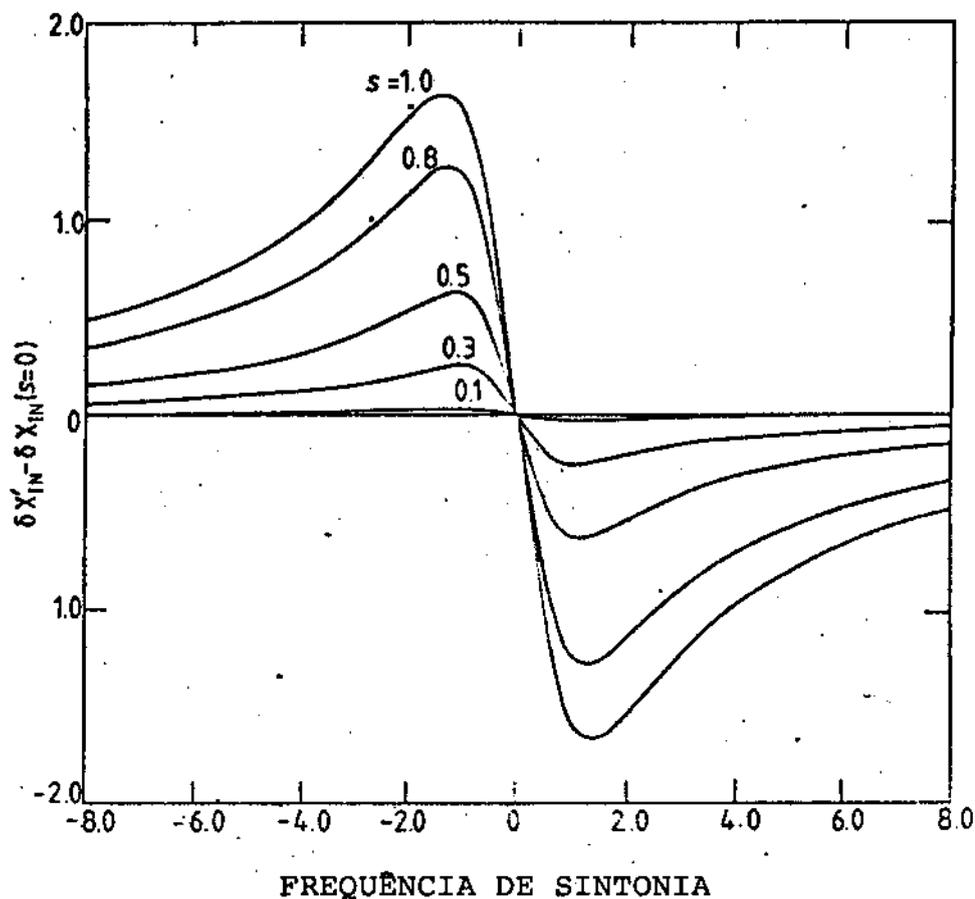


Figura - 7 - Diferença entre as curvas saturadas e não-saturadas de dispersão inhomogênea para vários valores de saturação. (23)

Lembramos ainda que o índice de refração n do gás, relativo ao feixe de prova, está relacionado à parte real da susceptibilidade da seguinte maneira.

$$n^2 - 1 = \delta\chi'_{NR} + \delta\chi'_{IN}$$

onde $\delta\chi'_{NR}$ refere-se à parte não ressonante da susceptibilidade.

Sendo $\delta\chi'_{NR} \ll 1$ e $\delta\chi'_{IN} \ll 1$ podemos escrever

$$n - 1 = \frac{1}{2} (\delta\chi'_{NR} + \delta\chi'_{IN})$$

Portanto, medindo-se o índice de refração do gás para o feixe de prova como função da frequência, na presença de um outro forte, saturante e contra-propagante, podemos isolar a linha homogênea de transição, da linha doppler, em analogia ao caso de absorção.

CAPÍTULO IV

ESPECTROSCÓPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DE MISTURAS BINÁRIAS
DE GASES NEUTROS NÃO-IDEAIS.

Neste capítulo consideramos o espectro óptico Sub-Doppler de uma mistura de dois gases diferentes digamos espécies A e B. Supomos as respectivas frequências de ressonância muito próximas, de forma que se faz necessário um procedimento Sub-Doppler para a resolução de tais linhas.

O Hamiltoniano \hat{H}_0 da mistura de gases é composto de três termos

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB} \quad (\text{IV-1})$$

onde \hat{H}_A e \hat{H}_B são os Hamiltonianos de cada espécie A e B separadamente, incluindo interações entre moléculas da mesma espécie. O termo \hat{H}_{AB} leva em conta as interações entre moléculas diferentes. O Hamiltoniano completo deve incluir a interação de dipolo elétrico devido à interação da mistura binária de gases com os campos eletromagnéticos contra-propagantes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{IV-2})$$

com

$$\hat{V} = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (\text{IV-3})$$

Em seguida, descrevemos os parâmetros fundamentais envolvidos na descrição do Espectro Óptico Sub-Doppler de absorção e dispersão, que são: (1) diferença entre as frequências dos lasers forte e fraco $\omega_1 - \omega_2$; (2) a frequên

cia de ressonância de cada transição ω_0 (sem desvio Doppler) no referencial de laboratório, (ω_{0A} e ω_{0B} , respectivamente); (3) os tempos de relaxação τ da mistura de gases. Podemos definir, primeiro, os tempos naturais de relaxação τ_{NA} e τ_{NB} devido à emissão espontânea. Definimos para cada espécie A e B, um tempo de relaxação colisional

$$(\tau_A)_c^{-1} = \tau_{AA}^{-1} + \tau_{AB}^{-1} \quad (\text{IV-4})$$

$$(\tau_B)_c^{-1} = \tau_{BB}^{-1} + \tau_{AB}^{-1}$$

onde τ_{AA} é o tempo de relaxação colisional devido às colisões A→A, τ_{BB} o análogo B→B e τ_{AB} devido às colisões entre moléculas de diferentes espécies A e B.

A correlação entre os espectros das duas componentes A e B de nosso sistema é essencialmente dado pelo Hamiltoniano de interação \tilde{H}_{AB} entre as duas espécies A e B, i. e., pela presença do tempo de relaxação colisional τ_{AB} em nossas expressões. O grau de correlação encontrado depende criticamente deste importante parâmetro; (4) os elementos de matriz de transição $(\mu_{12})_A$ e $(\mu_{12})_B$ do operador dipolo elétrico $\vec{\mu}_A$ e $\vec{\mu}_B$ das espécies; (5) o parâmetro de saturação $S_A = (\mu_{12})_A E_1 \tau_A / \hbar$ e $S_B = (\mu_{12})_B E_1 \tau_B / \hbar$, onde

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{NA}} + \left(\frac{1}{\tau_A}\right)_c \quad (\text{IV-5})$$

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_{NB}} + \left(\frac{1}{\tau_B}\right)_c$$

E_1 é a amplitude do campo elétrico do laser forte, \hbar é a

constante de Planck dividida por 2π , e

$$\tau_N = 2/\Delta\omega_N \quad (\text{IV-6})$$

é o tempo natural de relaxação devido à emissão espontânea, onde

$$\Delta\omega_N = \frac{4}{3} \frac{\omega_0^3 \mu_{12}^2}{c^3}; \quad (\text{IV-7})$$

(6) temos também o tempo Gaussiano τ_G com

$$\tau_G = \left(\frac{mc^2}{2KT}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\omega_0} \quad (\text{IV-8})$$

onde m é a massa da molécula, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e ω_0 a frequência angular da transição estudada; (7). Consideramos também as densidades de partículas N_A e N_B para cada uma das componentes da mistura; (8) e as massas das moléculas m_A e m_B de cada espécie.

Uma parametrização se faz conveniente, para descrevermos o espectro da mistura binária. Se tivermos uma correlação entre as moléculas das espécies A e B, estabelecemos uma correlação entre seus espectros. Definimos o parâmetro K_1 pela relação fundamental

$$(\tau_A) = K_1 (\tau_B) \quad (\text{IV-9})$$

definindo também os parâmetros K_2 , K_3 , K , K_A e K_B :

$$K_2 = \omega_{0A} - \omega_{0B}$$

$$K_3 = (\mu_{12})_A / (\mu_{12})_B$$

$$K = \omega_1 - \omega_2 \quad (\text{IV-10})$$

$$K_A = X_{1A} - X_{2A}$$

$$K_B = X_{1B} - X_{2B}$$

onde

$$X_{1A} = \tau_A (\omega_1 - \omega_{0A})$$

$$X_{1B} = \tau_B (\omega_1 - \omega_{0B})$$

(IV-11)

$$X_{2A} = \tau_A (\omega_2 - \omega_{0A})$$

$$X_{2B} = \tau_B (\omega_2 - \omega_{0B}).$$

vemos também que $K_A = \tau_A K$ e $K_B = K_A/K_1$. Definimos finalmente

$$\zeta = \frac{N_A}{N_B}$$

$$\lambda_A = \frac{\tau_{GA}}{\tau_A} \quad (\text{IV-12})$$

$$\lambda_B = \frac{\tau_{GB}}{\tau_B}$$

e

$$K_4 = (m_A/m_B)^{1/2} \quad (\text{IV-13})$$

Então, com os parâmetros ζ , λ_A , λ_B , K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K , S_A e S_B parametrizamos completamente os espectros ópticos Sub-Doppler da mistura binária de gases neutros não-ideais.

Com este procedimento de parametrização estamos aptos à considerar nas próximas seções, o espectro óptico Sub-Doppler, de absorção e dispersão, com correlações e, como um caso particular, sem correlação entre as espécies.

IV.1 - Espectro Óptico Sub-Doppler de Absorção de uma Mistura Binária de Gases Não-Ideais.

Usando os resultados do capítulo III e obtidos por Vasconcellos (16), construímos uma generalização que nos permite obter o espectro óptico Sub-Doppler de uma mistura binária de gases, seja ela qualquer. Em um trabalho anterior (17) considerou-se a mistura binária de dois isótopos do mesmo composto ou elemento químico, sendo tais isótopos neutros e desprezando qualquer interação entre eles (aproximação de gás ideal). No presente trabalho, assumimos uma mistura binária composta de quaisquer dois tipos de gases ou vapores incluindo a interação entre as componentes. Este esquema de mistura não-ideal é importante se estamos interessados em estudar modelos para o potencial intermolecular.

Seguindo o procedimento de Vasconcellos (16) obtemos para a potência de absorção homogênea da onda fraca

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = \int_0^\infty e^{-\theta/\tau_A} \frac{d\theta}{\tau_A} \left(\frac{dW}{dt}\right)_A + \int_0^\infty e^{-\theta/\tau_B} \frac{d\theta}{\tau_B} \left(\frac{dW}{dt}\right)_B \quad (\text{IV-14})$$

onde

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{NA}} + \frac{1}{\tau_{AA}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \quad (\text{IV-15})$$

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_{NB}} + \frac{1}{\tau_{BB}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \quad (\text{IV-16})$$

É interessante notar que as duas componentes A e B são tratadas separadamente até que seja feita a média sobre o alargamento homogêneo. Esta média introduz a correlação entre as componentes devido à sua interação mútua desde que τ_A (ou τ_B) inclui o tempo de relaxação τ_{AB} . Depois desta média e também fazendo a média sobre todas as fases, chegamos / finalmente à soma de dois termos, um para cada componente, porém correlacionados pelo tempo de relaxação τ_{AB} ,

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_H = \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HA} + \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HB} \quad (\text{IV-17})$$

O próximo passo em nosso cálculo é a média sobre a distribuição Maxwelliana de velocidades,

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{IN} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HA} f_{GA}(\delta) d\delta + \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HB} f_{GB}(\delta) d\delta \quad (\text{IV-18})$$

onde

$$f_{GA}(\delta) = \frac{\tau_{GA}/\tau_A}{\sqrt{\pi}} \exp [-(\tau_{GA}/\tau_A)^2 \delta^2] \quad (\text{IV-19})$$

$$f_{GB}(\delta) = \frac{\tau_{GB}/\tau_B}{\sqrt{\pi}} \exp [-(\tau_{GB}/\tau_B)^2 \delta^2]$$

Assumindo que a largura da Gaussiana $\Delta\omega_G$ é muito maior que a largura da linha homogênea $\Delta\omega_H$, escrevemos:

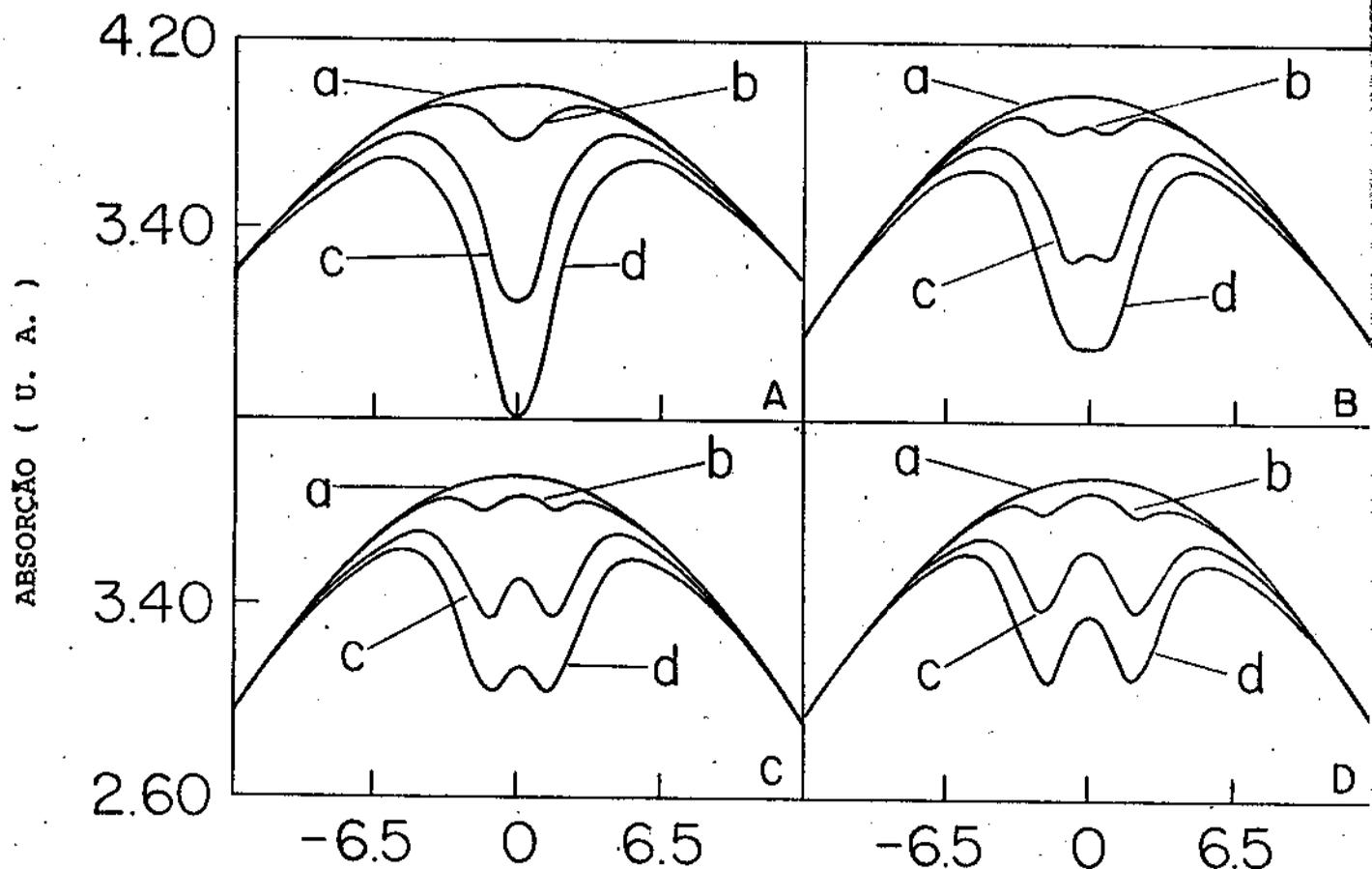
$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{IN} = f_{GA}(\omega_2 - \omega_{0A}) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HA} d\delta + f_{GB}(\omega_2 - \omega_{0B}) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{HB} d\delta \quad (\text{IV-20})$$

onde ω_2 é a frequência angular da onda fraca no referencial / do laboratório, ω_{0A} e ω_{0B} as frequências de ressonância das

componentes A e B respectivamente no referencial do laboratório.

Passamos agora a apresentação de um estudo sistemático dos parâmetros envolvidos no espectro óptico Sub-Doppler da mistura binária de gases não-ideais. Todos os espectros apresentados a seguir são válidos para misturas de gases neutros nas quais não ocorrem reações químicas. Estes parâmetros estudados sistematicamente podem ser obtidos diretamente da experiência e portanto nenhum tipo de "fitting" é feito. Ao longo deste estudo as espécies A e B são sempre tomadas em igual proporção. Todas as curvas são calculadas tomando-se as unidades da espécie A para então, tomarmos unidades arbitrárias.

Na primeira série de espectros calculados, variamos a diferença entre as frequências de ressonância das duas espécies $\tau_A K_2$ (em unidades do tempo de relaxação homogêneo da espécie A, τ_A). O parâmetro $\tau_A K_2$ toma os valores: 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0. Para cada valor de $\tau_A K_2$, estudamos a variação do espectro com a saturação $S_A = 0.0$ (sem saturação), 0.4, 1.0 e 1.5. Não há diferença entre as frequências dos lasers. Assumimos os seguintes valores para os demais parâmetros: $K_1 = 1.0$, $K_3 = 1.0$, $K_4 = 1.0$ e $K_A = 0.0$. Na figura (8) ilustramos os resultados divididos em quatro blocos (A, B, C e D). Nesta mesma figura, bloco A, $\tau_A K_2 = 1.0$. Apesar do fato de existir uma diferença na frequência de ressonância entre as duas espécies A e B, não há valor para o parâmetro de saturação S_A que daria resolução suficiente para mostrar tal diferença. No bloco B, não há resolução para $S_A = 0.0$, porém mostra os dois poços para $S_A = 0.4$ e $S_A = 1.0$. Se a saturação é muito alta ($S_A = 1.5$), perdemos a resolução e não há separação entre os poços. Na figura (8) (blocos C e D), encontramos resolução suficiente para separar os dois poços, mesmo para valores mais altos do parâmetro de saturação, como esperado. Nesta e em todas as séries de espectros



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A), $X_M = (X_{2A} + X_{2B})/2$

Figura - 8 - Absorção da onda fraca como função da frequência média de sintonia (em unidades de τ_A). Os parâmetros fixos são $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_A = 0,0$. Letras a, b, c e d correspondem à saturação $S_A = 0.0, 0.4, 1.0$ e 1.5 respectivamente. Nos blocos A, B, C e D o parâmetro $K_2\tau_A$ toma valores $1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 respectivamente. Esta figura bem como as demais figuras de absorção que envolvem espectros de duas espécies de gases são feitas usando-se uma frequência de sintonia média, $X_M = (X_{2A} + X_{2B})/2$ onde $X_{2A} = (\omega_2 - \omega_{0A})\tau_A$ e $X_{2B} = (\omega_2 - \omega_{0B})\tau_B$ em unidades de τ_A e verificamos desta figura que os dois poços localizam-se simetricamente em relação ao centro da linha como esperado já que neste caso $\tau_A = \tau_B$.

de absorção usamos $\lambda_A = 0,040$ e $\lambda_B = 0,045$.

Na série seguinte de espectros calculados, assumimos uma diferença fixa para as frequências angulares de ressonância, definida por $\tau_A K_2 = 4.0$, e estudamos a dependência do espectro no parâmetro $K_1 = \tau_A / \tau_B$, razão entre os tempos de relaxação dos níveis de energia das espécies A e B envolvidas no processo de absorção, respectivamente. Assumimos os seguintes valores $K_1 = 0.8, 1.5, 2.0$ e 2.5 . Os demais parâmetros são assumidos como: $K_3 = K_4 = 1.0, K_A = 0.0$. Para cada valor de K_1 , variamos os valores de saturação $S_A = 0.0, 0.4, 1.0, 1.5$. Enquanto aumenta-se o valor de K_1 de 0.8 à 2.5 , ocorre uma perda de resolução para os dois poços. Aparece também uma assimetria nas curvas mesmo estando as duas espécies na mesma proporção na mistura. Estes resultados estão ilustrados na figura (9).

Calculamos agora o espectro de absorção para transições com diferentes valores do momento de dipolo elétrico μ_A e μ_B , expressando esta diferença em termos do parâmetro $K_3 = \mu_A / \mu_B$ o qual toma os valores $0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 . Assumimos os demais parâmetros como sendo: $K_1 = K_4 = 1.0, K_2 \tau_A = 4.0$ e $K_A = 0.0$. Como nas figuras precedentes assumimos $S_A = 0.0, 0.4, 1.0$ e 1.5 . Na figura 8 (bloco C), podemos ver que esta diferença pode ser detectada pela espectroscopia óptica Sub-Doppler. Observamos que a resolução aumenta de $K_1 = 0.8$ à 1.5 e diminui para valores crescentes deste parâmetro. Este efeito como esperado, é similar ao observado na figura 8 (bloco B). Veja a figura (10).

No intuito de observar como a diferença entre os pesos moleculares das espécies A e B interfere no espectro óptico Sub-Doppler, construímos a figura (11). Assumimos $K_1 = K_3 = 1.0, K_A = 0.0, K_2 \tau_A = 4.0$ e o parâmetro de saturação $S_A =$

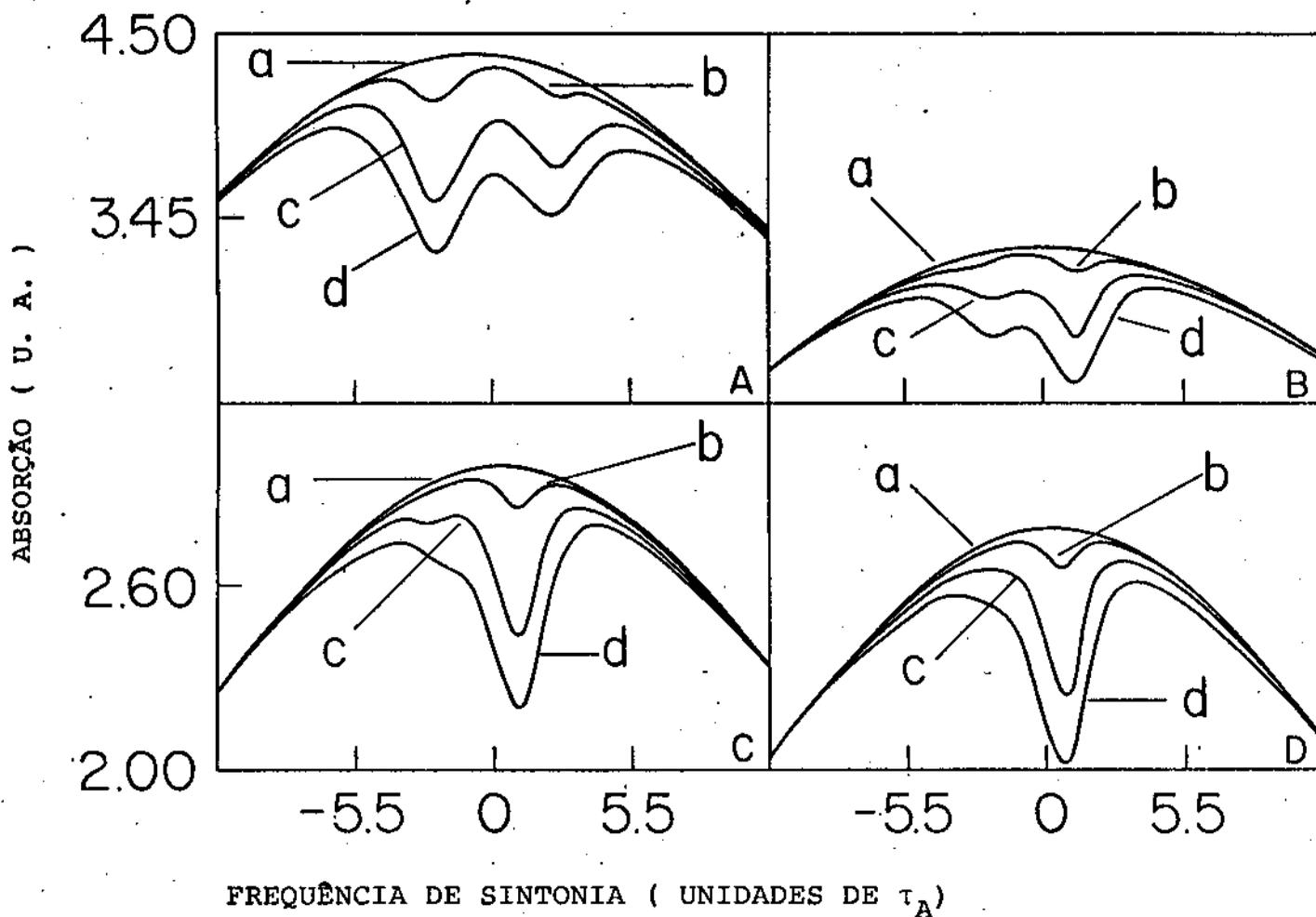
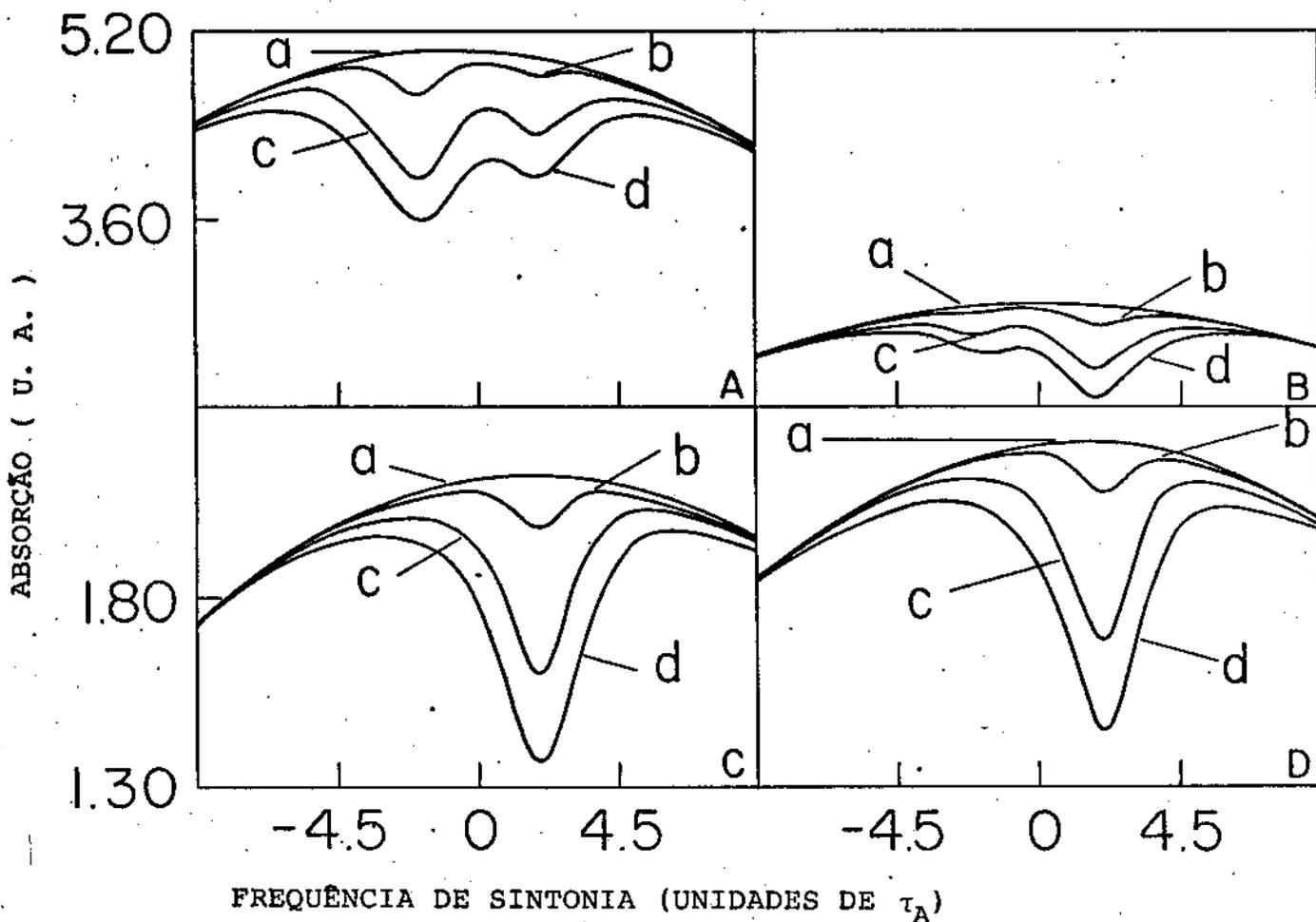


Figura - 9 - Absorção da onda fraca como função da frequência média de sintonia (em unidades de τ_A). Os parâmetros fixos são $K_3 = K_4 = 1.0$, $K_A = 0.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$. Os blocos A, B, C e D correspondem à $K_1 = (\tau_A / \tau_B) = 0.8, 1.5, 2.0$ e 2.5 respectivamente e a saturação $S_A = 0.0, 0.4, 1.0$ e 1.5 às letras a, b, c e d respectivamente.



• Figura - 10 - Absorção da onda fraca em função da frequência de sintonia média (em unidades de τ_A). Temos aqui $K_1 = K_4 = 1.0$, $K_A = 0.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$. Nos blocos A, B, C e D $K_3 = (\mu_{12})_A / (\mu_{12})_B = 0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 respectivamente e a, b, c e d correspondem à valores de $S_A = 0.0, 0.4, 1.0$ e 1.5 .

= 0.0, 0.4, 1.0 e 1.5. O parâmetro $K_4 = (m_A/m_B)^{1/2}$ assume os valores 0.8, 1.5, 2.0 e 3.0. Para quantidades iguais de cada gás na mistura binária o espectro óptico Sub-Doppler de absorção apresenta um poço mais profundo que o outro, o qual corresponde à espécie de maior massa molecular. Notamos também / que a assimetria das curvas muda quando K_4 passa de um valor menor que 1 à um valor maior que 1. Da diferença na profundidade dos poços neste caso, podemos inferir o tamanho relativo das massas moleculares das duas espécies envolvidas no espectro.

Finalmente mostramos na figura (12) os espectros como função do parâmetro $\lambda = \tau_G/\tau$, i.e., a razão entre a largura de linha homogênea e inhomogênea (Gaussiana), onde tomamos $\lambda_B = 0.045, 0.060, 0.080$ e 0.100 , mantendo constante $\lambda_A = 0.040$. Assumimos também: $K_A = K_3 = K_4 = 1.0, K_A = 0.0$, $\tau_A K_2 = 4.0$ e o parâmetro de saturação $S_A = 1.0$. Podemos verificar uma assimetria crescente nas curvas obtidas com o crescimento do parâmetro λ_B . Se $\lambda_B > \lambda_A$, o poço correspondente à espécie B é mais fundo e vice-versa.

IV.2 - Espectro Óptico Sub-Doppler de Dispersão de Uma Mistura Binária de Gases Não-Ideais.

Com os resultados obtidos no capítulo III e / com ajuda do procedimento desenvolvido até agora neste capítulo, passamos a estudar a dispersão Sub-Doppler de uma mistura binária de gases não-ideais. Como no caso da absorção, a interação entre os dois gases, considerada interrupcional, é embutida nos tempos de relaxação das moléculas envolvidas, e / portanto no processo de alargamento homogêneo.

Na figura (13) apresentamos curvas para a parte real da susceptibilidade da mistura binária de gases/

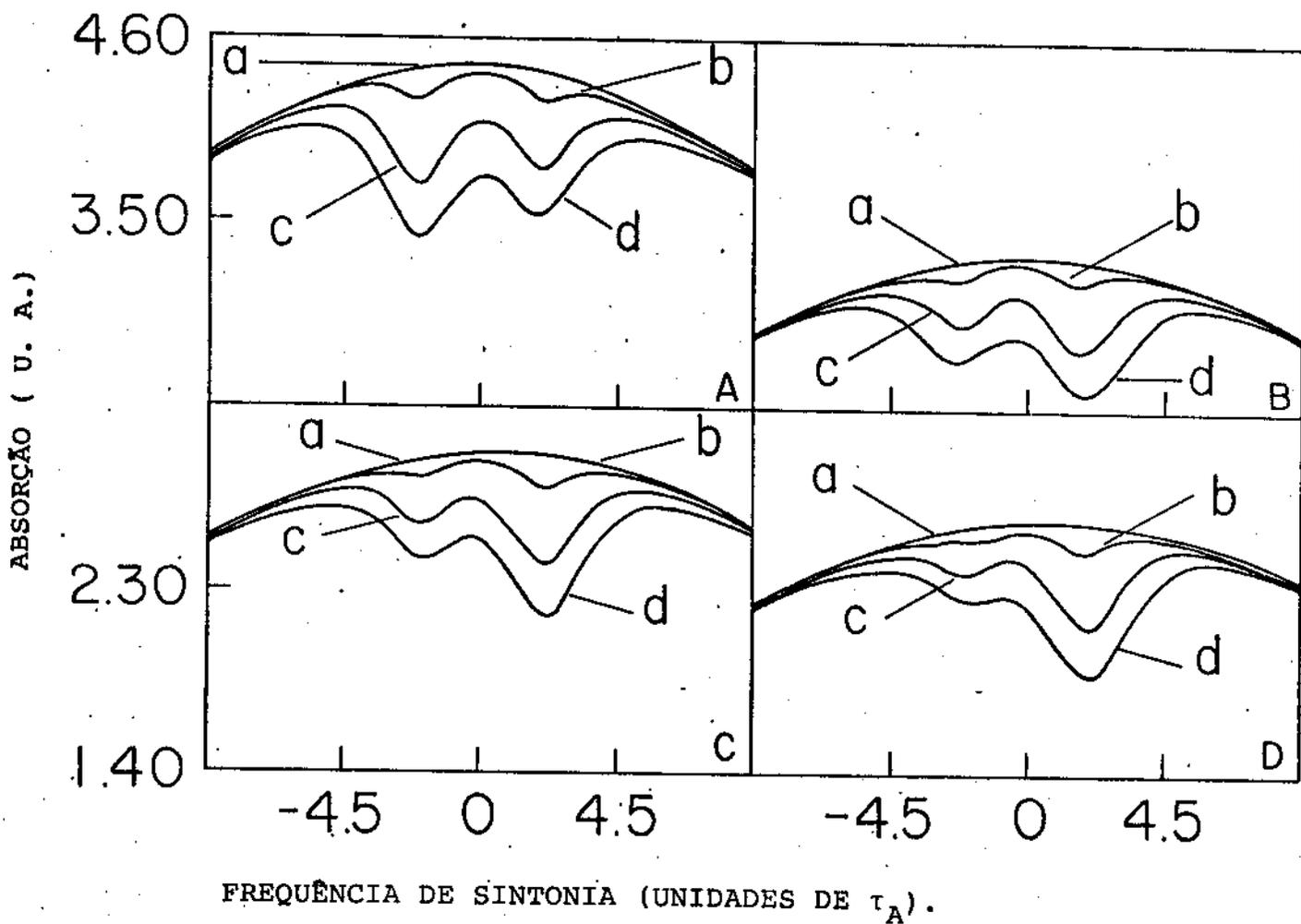


Figura - 11 - Absorção da onda fraca como função da frequência média de sintonia (em unidades de τ_A). Os parâmetros fixos são $K_1 = K_3 = 1.0$, $K_A = 0.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$. A saturação $S_A = 0.0, 0.4, 1.0$ e 1.5 corresponde às letras a, b, c e d; e $K_4 = (m_A/m_B)^{1/2} = 0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 respectivamente nos blocos A, B, C e D.

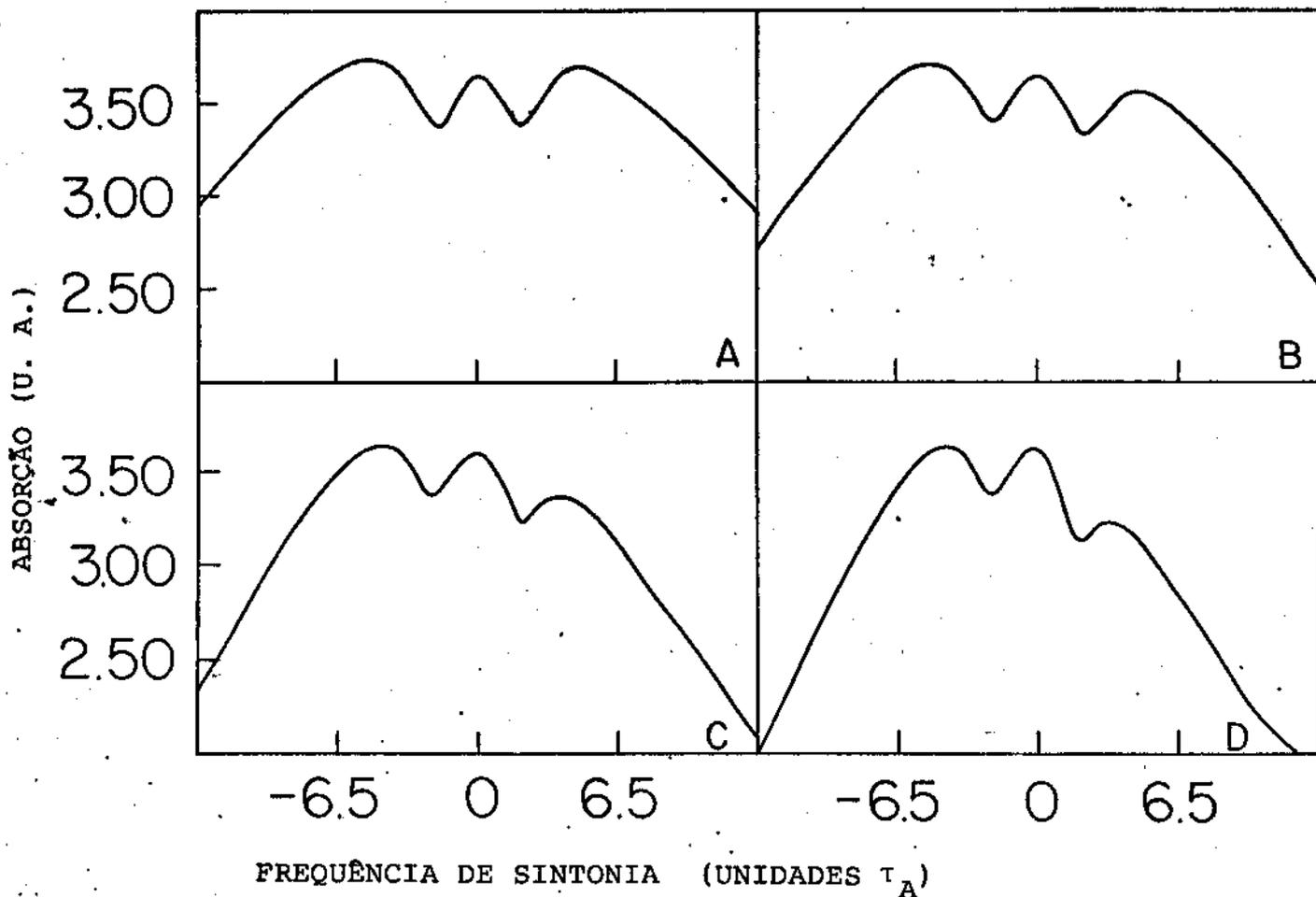
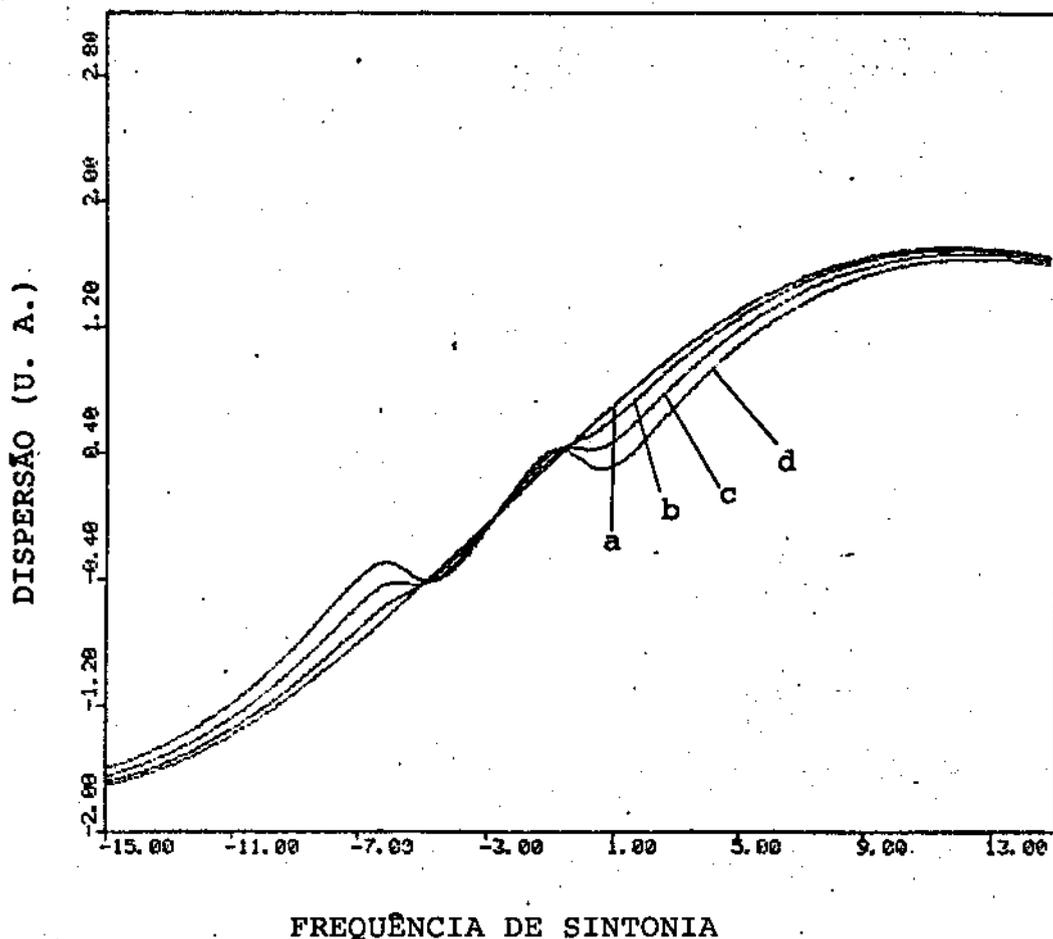


Figura - 12 - Absorção da onda fraca como função da frequência de sintonia (em unidades de τ_A). $K_1 = K_3 = K_4 = S_A = 1.0$, $K_2 \tau_A = 4.0$ e $K_A = 0.0$. A quantidade λ_A é fixa em 0.040 e $\lambda_B = 0.045, 0.060, 0.080$ e 0.100 respectivamente nos blocos A, B, C e D.

não-ideais para vários valores de saturação: 0.0, 0.4, 0.7 e 1.0. Usamos frequências dos lasers iguais $K_A = 0.0$, e $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$. A diferença entre as frequências de ressonância é $K_2 \tau_A = 4.0$. Como anteriormente, toda a figura é construída em termos das grandezas da espécie A. Verificamos que à medida que a saturação aumenta, o surgimento de uma não-linearidade/dupla fica mais evidente. Para valores pequenos de saturação, 0.0 e 0.4, a presença das duas espécies de gases na amostra fica pouco evidenciada. Ainda, como no caso em que apenas uma espécie está presente, o máximo da não-linearidade se afasta do centro da linha quando a saturação aumenta.

Na figura (14) nossa atenção é voltada para a diferença entre as frequências de ressonância dos dois gases, $K_2 \tau_A$ que é tomado como 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0. Para os demais parâmetros, $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_A = 0.0$. Para todas as curvas o parâmetro da saturação da espécie A é tomado como 1.0. Verifica-se que para este valor de saturação quando $K_2 \tau_A = 1.0$, não há resolução suficiente para a identificação dos dois gases na mistura. O valor limite está entre $K_2 \tau_A = 1.0$ e 2.0, já que é possível identificar as duas espécies para este valor de $K_2 \tau_A$. À medida que este parâmetro aumenta, a distância entre as não-linearidades fica maior, alongando-se também a curva. Nesta e demais figuras deste capítulo tomamos $S_A = 1.0$.

Para estudarmos o comportamento da curva de dispersão com a razão entre os tempos de relaxação, montamos a figura (15). Nesta figura $K_3 = K_4 = 1.0$, $K_A = 0.0$ e $K_2 \tau_A = 4.0$. A saturação da espécie A continua sendo 1.0 e K_1 assume os valores 0.5, 0.8, 1.0, 1.5. Verificamos que além de ficarem as curvas bem mais assimétricas devido ao parâmetro $\lambda_i = \tau_{Gi}/\tau_i$, $i = A, B$, fato que foi também observado no caso de absorção, fi



FREQUÊNCIA DE SINTONIA

Figura - 13 - Dispersão da onda fraca como função da frequência de sintonia X_{2A} (em unidades de τ_A). Os parâmetros fixos são $K_A = 0.0$, $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$. As curvas a, b, c e d correspondem à valores de saturação $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 respectivamente. As curvas de Dispersão que envolvem a mistura binária de gases é feita usando-se a / frequência de sintonia da onda fraca em relação à espécie A, X_{2A} , ao longo deste trabalho.

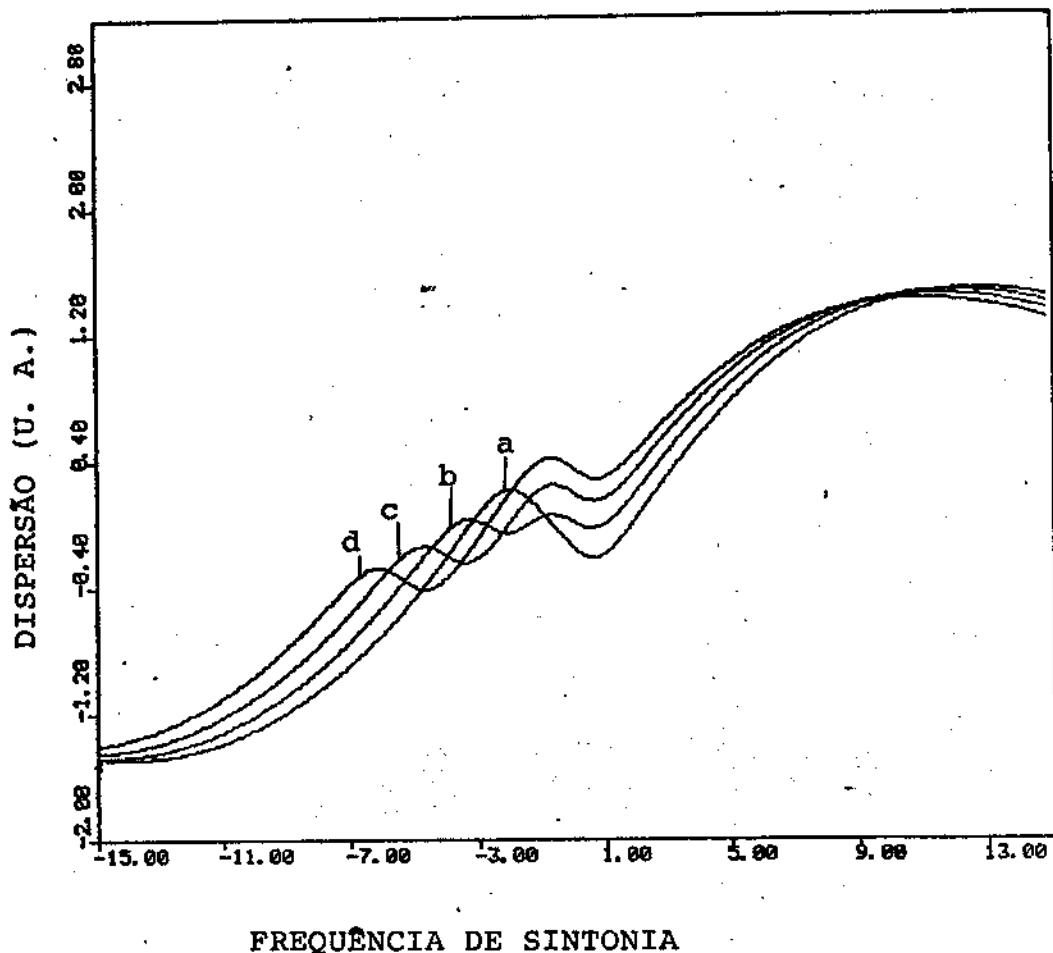
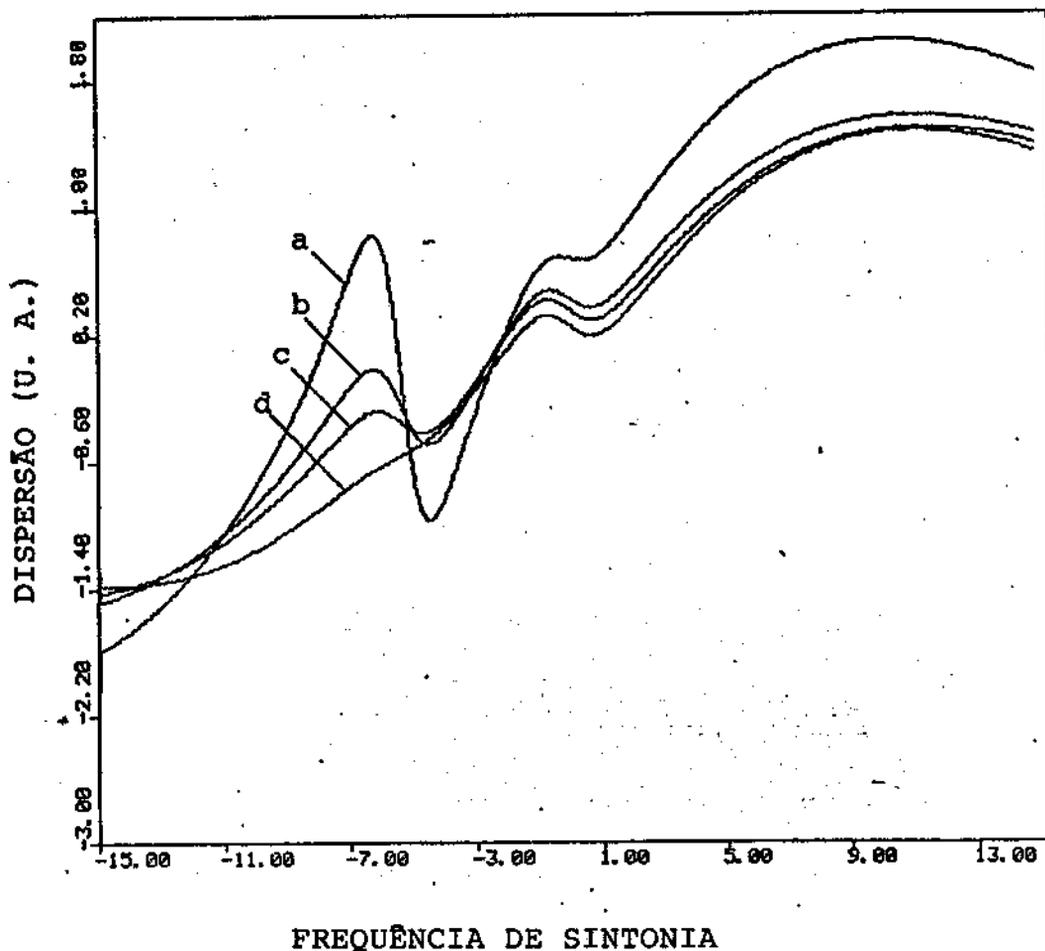


Figura - 14 - Dispersão da onda fraca como função da frequência de sintonia média (em unidades de τ_A). $K_A = 0.0$, $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$, $S_A = 1.0$ e a diferença de frequência de ressonância $K_2\tau_A = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 para as curvas a, b, c e d respectivamente.



FREQUÊNCIA DE SINTONIA

Figura - 15 - Dispersão da onda fraca em função da frequência de sintonia média (em unidades de τ_A). Usamos $K_3 = K_4 = 1.0$, $K_A = 0.0$, $K_2\tau_A = 4.0$ e $S_A = 1.0$. $K_1 = (\tau_A/\tau_B) = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 para as curvas a, b, c e d respectivamente.

gura (12), a resolução fica comprometida como é o caso de $K_1 = 0,5$, e valores que se afastem demasiadamente de 1.0.

A figura (16) ilustra a dependência da dispersão Sub-Doppler com a razão entre os momentos de dipolo $\mu_{12A}/\mu_{12B} = K_3 = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5. O efeito desta grandeza sobre as curvas é análogo ao caso da variação de K_1 , a razão entre os tempos de relaxação, já que a escala de $\delta\chi_H'$ é diretamente proporcional à estas grandezas, tendo as curvas neste último caso um menor grau de assimetria, existindo é claro ainda, já que a própria saturação $S = (\mu_{12} E_1 \tau/\hbar)$ depende destas duas grandezas. Os valores de saturação são os mesmos/ e $K_1 = K_4 = 1.0$, $K_A = 0.0$, e $K_2\tau_A = 4.0$.

A variação do espectro com as massas moleculares é dada na figura (17) onde variamos o parâmetro $K_4 = (m_A/m_B)^{1/2}$, tomando os valores 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0. Os demais parâmetros são tomados $K_A = 0.0$, $K_1 = K_3 = 1.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$. O tempo Gaussiano τ_{Gi} varia com a raiz da massa, o que é o mesmo que de certa forma tomar $\lambda = \tau_G/\tau$ como dependente da razão K_4 , isto é λ_A/λ_B é proporcional à K_4 . A diferença é que as massas não influenciam a saturação das espécies da mistura e ainda o que realmente importa é a raiz quadrada desta razão, diminuindo assim o efeito da diferença de massa molecular na assimetria das curvas, como é mostrado na figura (17).

Ainda podemos verificar como as curvas de dispersão se comportam com a variação entre as frequências dos lasers. Para tanto montamos a figura (18), onde $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$, $K_2\tau_A = 4.0$ e $K_A = -3.0, -1.0, 1.0$ e 3.0. Verificamos como esperado apenas um desvio da frequência do centro da linha em direção à frequência ressonante do grupo de moléculas com velocidade axial correspondente.

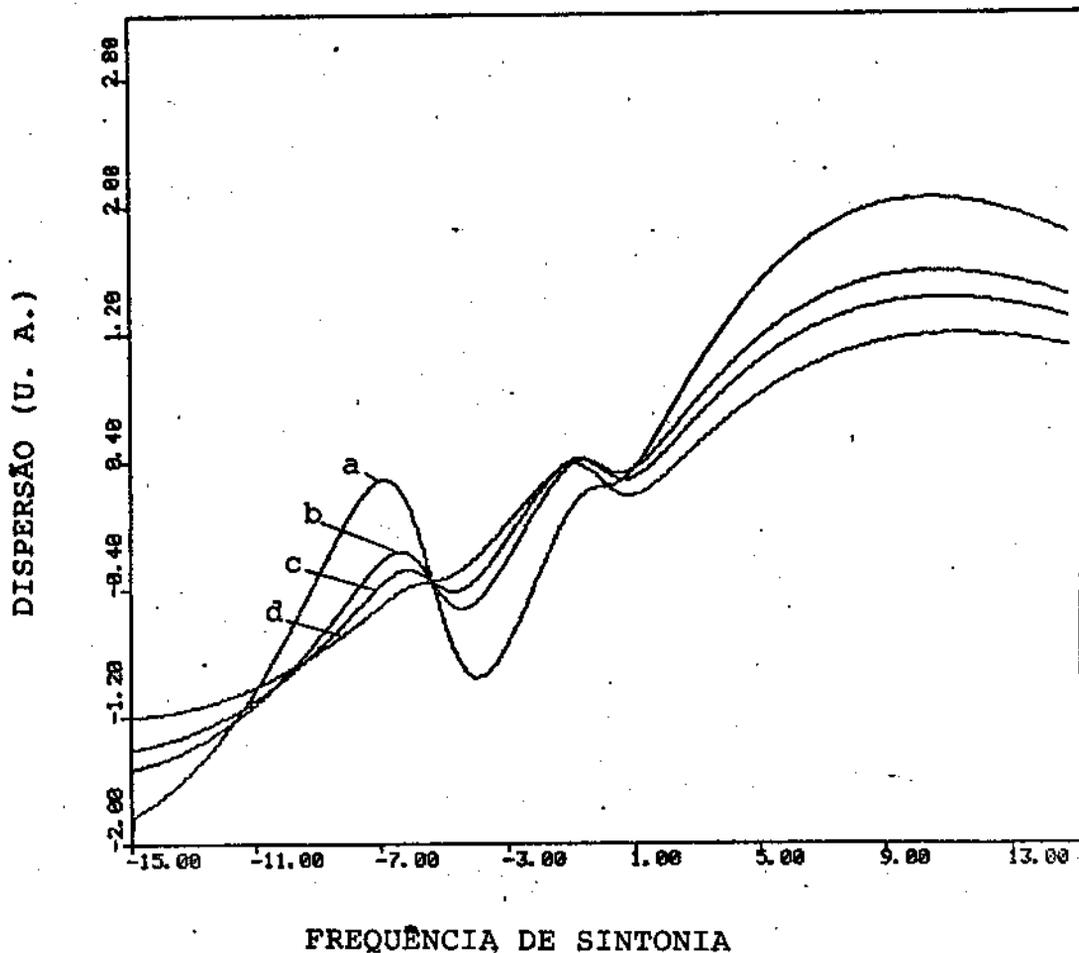


Figura - 16 - Idem anterior com $K_1 = K_4 = S_A = 1.0$, $K_A = 0.0$, $K_2 \tau_A = 4.0$ e $K_3 = (\mu_{12})_A / (\mu_{12})_B = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 , curvas a, b, c e d respectivamente.

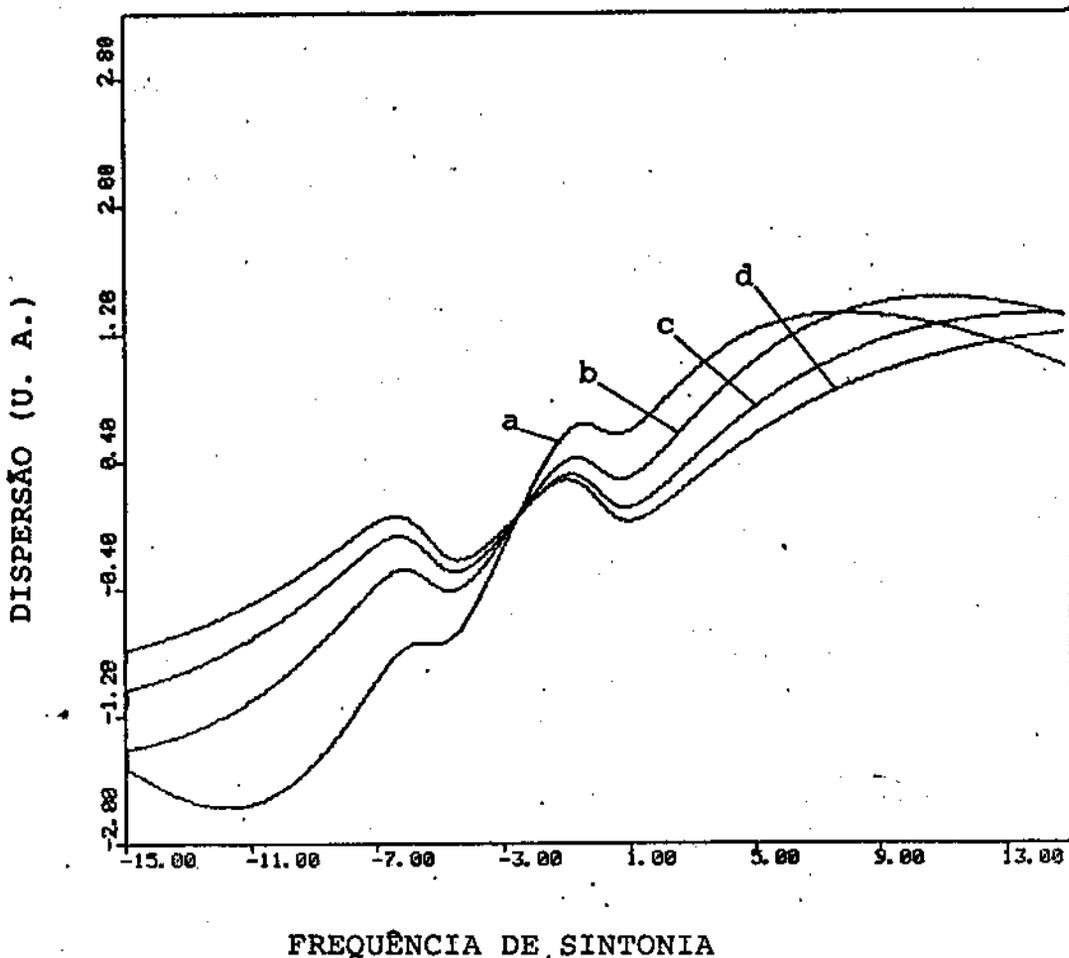


Figura - 17 - Idem anterior com $K_1 = K_3 = S_A = 1.0$, $K_A = 0.0$,
 $K_2 \tau_A = 4.0$ e $K_4 = (m_A/m_B)^{1/2} = 0.5, 1.0, 1.5$ e
 2.0 , curvas a, b, c e d respectivamente.

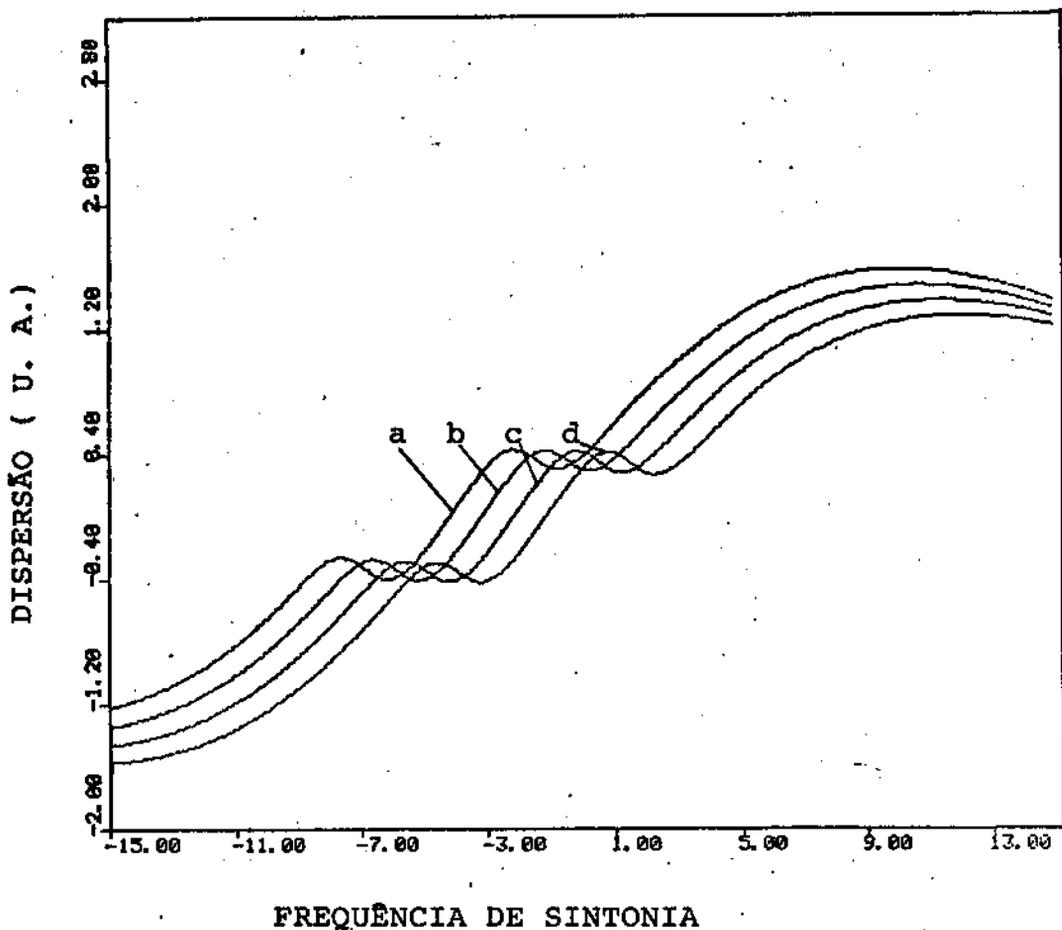


Figura - 18 - Idem anterior com $K_1 = K_3 = K_4 = S_A = 1.0$, $K_2 \tau_A = 4.0$ e a diferença de frequência entre os lasers em unidade de τ_A , $K_A = -3.0, -1.0, 1.0$ e 3.0 ; para as curvas a, b, c e d respectivamente.

CAPÍTULO V

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA SUB-DOPPLER DIFERENCIAL DE
GASES E VAPORES COM LASERS

Consideramos neste capítulo a proposta de uma nova espectroscopia de alta resolução, Espectroscopia Óptica Sub-Doppler Diferencial de misturas binárias de gases e vapores com Lasers. Esta forma de espectroscopia isola os efeitos devido à moléculas de gases diferentes diretamente no espectro óptico.

Para tal se faz necessário a disposição dos gases envolvidos, em tres células passivas, conforme ilustra a figura (19). Na primeira célula, célula 1, colocamos apenas moléculas do gás A, na segunda célula, célula 2, apenas moléculas do gás B e na terceira e última célula, uma mistura de gases A e B. Um típico espectro sub-Doppler é tirado de cada sub-sistema. Os sinais do gás A da célula 1 e do gás B da célula 2 são somados. Em seguida subtraímos o sinal da célula 3 da soma anterior de sinais das células 1 e 2. O espectro resultante dá o efeito de interação entre moléculas de tipos diferentes.

Algumas considerações sobre o formalismo usado até agora para descrever o espectro óptico Sub-Doppler Diferencial são necessárias. Definimos o parâmetro K_1' como:

$$K_1' = \frac{\tau_A}{\tau_B} \quad (V-1)$$

e se não há interação entre as moléculas dos tipos diferentes de gases A e B, $\tau_{AB} \rightarrow \infty$ o limite $\lim_{\tau_{AB} \rightarrow \infty} K_1' = \frac{\tau_{AA}}{\tau_{BB}}$, como esperado.

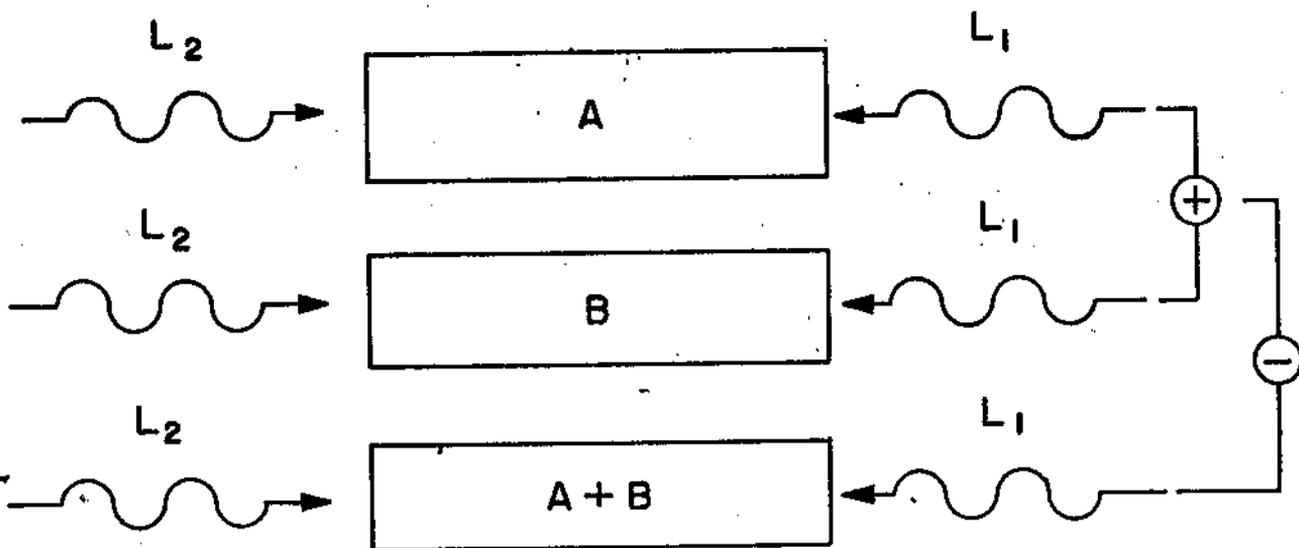


Figura - 19 - Disposição de um típico experimento Óptico Sub-Doppler diferencial. Os símbolos L_1 e L_2 representam os lasers 1. (forte) e 2 (fraco), contra-propagantes e polarizados linearmente. Os símbolos + e - indicam a composição dos sinais provenientes das células passivas 1, 2 e 3 contendo os gases A, B e A + B respectivamente.

Se tal interação existe, podemos escrever dois novos parâmetros ξ_1 e ξ_2 como

$$\tau_{AB} = \xi_1 \tau_{AA}$$

(V-2)

$$\tau_{AB} = \xi_2 \tau_{BB}$$

Então, $\frac{\tau_A}{\tau_B} = \frac{1 + \xi_2}{1 + \xi_1}$, e usando $\xi_2 = k_1 \xi_1$,

Obtemos

$$\frac{\tau_A}{\tau_B} = \frac{1 + K_1 \xi_1}{1 + \xi_1} = K'_1$$

(V-3)

Definimos ainda

$$\frac{\tau_{AA}}{\tau_A} = \frac{1 + \xi_1}{\xi_1} = \frac{1}{K_7}$$

(V-4)

$$\frac{\tau_{BB}}{\tau_B} = \frac{1 + K_1 \xi_1}{K_1 \xi_1} = \frac{1}{K_8}$$

(V-5)

para os quais

$$\lim_{\xi_1 \rightarrow \infty} K_7 = 1 \quad \text{e} \quad \lim_{\xi_1 \rightarrow \infty} K_8 = 1$$

É conveniente definir:

$$X_{1A} = \tau_{AA} (\omega_1 - \omega_{0A}), \quad X'_{1A} = \tau_A (\omega_1 - \omega_{0A})$$

$$X_{1B} = \tau_{BB} (\omega_1 - \omega_{0B}), \quad X'_{1B} = \tau_B (\omega_1 - \omega_{0B})$$

$$X_{2A} = \tau_{AA} (\omega_2 - \omega_{0A}), \quad X'_{2A} = \tau_A (\omega_2 - \omega_{0A})$$

$$X_{2B} = \tau_{BB} (\omega_2 - \omega_{0B}), \quad X'_{2B} = \tau_B (\omega_2 - \omega_{0B})$$

onde ω_{0A} e ω_{0B} são as frequências angulares de ressonância das moléculas dos tipos A e B respectivamente; ω_1 e ω_2 as frequências dos lasers forte e fraco respectivamente, no referencial de laboratório.

Temos também;

$$K_A = X_{1A} - X_{2A} = \tau_{AA} K, \text{ com } K = \omega_1 - \omega_2$$

e $K'_A = \tau_A K$, com

$$\frac{K'_A}{K_A} = \frac{\tau_A}{\tau_{AA}} = \frac{\xi_1}{1 + \xi_1} = K_7$$

e para os parâmetros de saturação

$$S_A = \frac{(\mu_{12})_A E_1}{\hbar} \tau_{AA}, \quad S'_A = \frac{(\mu_{12})_A E_1}{\hbar} \tau_A$$

e analogamente para a espécie B,

$$\frac{S'_A}{S_A} = K_7, \quad \frac{S'_B}{S_B} = K_8$$

Dã mesma forma para os parâmetros λ :

$$\lambda_A = \frac{\tau_{GA}}{\tau_{AA}}, \quad \lambda_B = \frac{\tau_{GB}}{\tau_{BB}}, \quad \lambda'_A = \frac{\tau_{GA}}{\tau_A}, \quad \lambda'_B = \frac{\tau_{GB}}{\tau_B}$$

com τ_{Gi} , o tempo gaussiano da espécie i definido previamente no capítulo III, segue-se

$$\frac{\lambda'_A}{\lambda_A} = K_7, \quad \frac{\lambda'_B}{\lambda_B} = K_8$$

ficando invariantes os parâmetros definidos nos capítulos anteriores:

$$K_3 = (\mu_{12})_A / (\mu_{12})_B$$

$$K = \omega_1 - \omega_2$$

$$K_4 = (m_A/m_B)^{1/2}$$

$$\zeta = N_A / N_B$$

onde m_A e N_A são a massa e densidade de partícula do gás A e m_B e N_B o análogo do gás B.

V.1 - Espectroscopia Óptica Sub-Doppler Diferencial de Absorção.

Passamos agora a discutir o espectro óptico sub-Doppler Diferencial de Absorção obtidos teóricamente. Em primeiro lugar, como teste de consistência do cálculo numérico empregado na elaboração dos espectros diferenciais, espera-se que as curvas diferenciais diminuam quando ξ_1 aumenta. O espectro diferencial é em geral uma ordem de grandeza $< \xi_1$.

No estudo sistemático dos dados obtidos, usamos a seguinte simbologia: pelo símbolo $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ representamos o sinal (neste caso absorção) dos gases A e B obtidos de células separadas e então, somados; o sinal Sub-Doppler originário da célula 3, onde temos a mistura de gases A e B, pelo símbolo $\langle A + B \rangle$. O sinal óptico Sub-Doppler Diferencial é representado por $\Delta(A + B) \equiv \Delta \equiv \langle A + B \rangle - [\langle A \rangle + \langle B \rangle]$.

Podemos distinguir três categorias principais com relação à aplicabilidade da técnica de espectroscopia óptica Sub-Doppler Diferencial de Absorção. Neste Capítulo todas as figuras são multiplas sendo a primeira linha $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ a segunda para $\langle A + B \rangle$ e a terceira para a diferença.

CATEGORIA I

Temos aqui uma situação típica na qual existe resolução suficiente dos sinais $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ e $\langle A + B \rangle$, para a identificação das duas espécies diferentes dos gases em nosso estudo. O sinal Δ nos dá a interação característica / entre as duas espécies A e B. Na figura (20) (IA, IB, IC) ilustramos esta situação variando o parâmetro ξ_1 para diferentes valores do parâmetro de saturação S_A da espécie A isolada: (a) 0.0; (b) 0.4; (c) 0.7 e (d) 1.0; e também usando lasers de frequências diferentes, (primeira coluna desta figura), e com frequências iguais. Os demais parâmetros estão indicados na legenda e são tomados estes valores por conveniência. Da figura, linha C, obtemos o resultado característico da interação entre moléculas de espécies diferentes.

CATEGORIA II

Neste caso, o sinal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ mostra claramente a presença de dois gases e o sinal $\langle A + B \rangle$ mostra que na mistura de gases, perdemos a resolução a tal ponto que não podemos distinguir a presença dos dois gases diferentes. Isto pode estar ligado não apenas à proximidade das frequências de ressonância da transição das duas espécies de gases, mas também isto pode acontecer graças à diferença em grau de saturação causada pela interação entre eles. De fato o grau de saturação $S = \mu_{12} E_1 \tau / \hbar$ é diferente para gases que interagem, devido à presença do tempo de relaxação τ_{AB} . O espectro diferencial Δ dá a característica da interação entre moléculas de diferentes espécies, mesmo não havendo resolução suficiente no espectro óptico Sub-Doppler da mistura. Isto repre

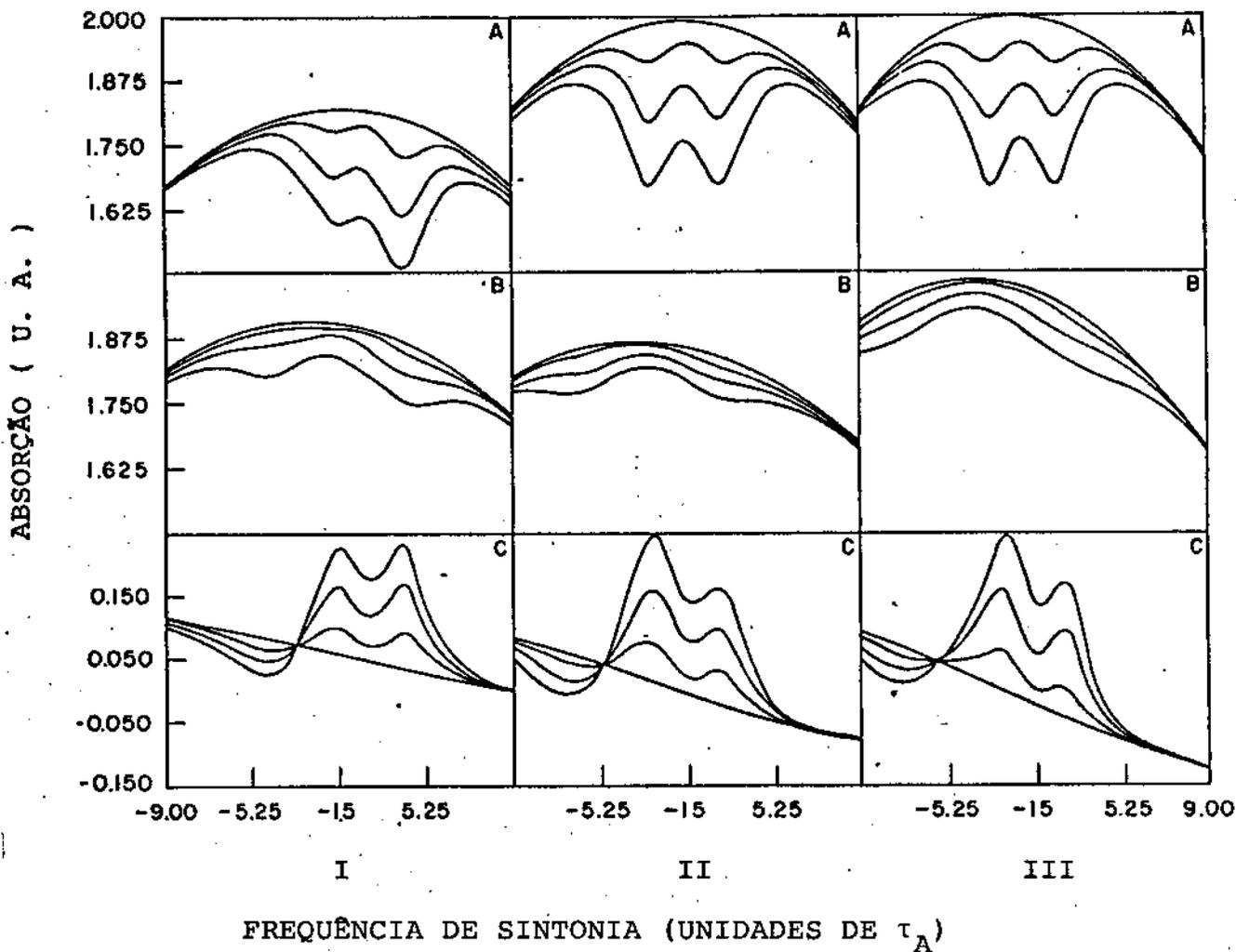


Figura - 20 - Categoria I - Espectro de absorção Sub-Doppler diferencial para o caso de resolução na soma de sinais [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] (A), no sinal misto $\langle A + B \rangle$ (B) e no espectro diferencial (C). A saturação $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 . Quanto mais profundo é o poço, maior o grau de saturação. Todas as figuras tem $K_3 = K_4 = 1.0$. Para a coluna I, $K_1 = \xi_1 = 1.2$, $K_2 \tau_A = -K_A = 3.0$ e $K_4 = 0.0$. Para a coluna II, $K_1 = \xi_1 = 1.0$, $K_2 \tau_A = 3.0$ e $K_A = 0.0$ e finalmente para a coluna III, $K_1 = 1.0$, $K_A = 0.0$, $K_2 \tau_A = 3.0$ e $\xi_1 = 0.7$.

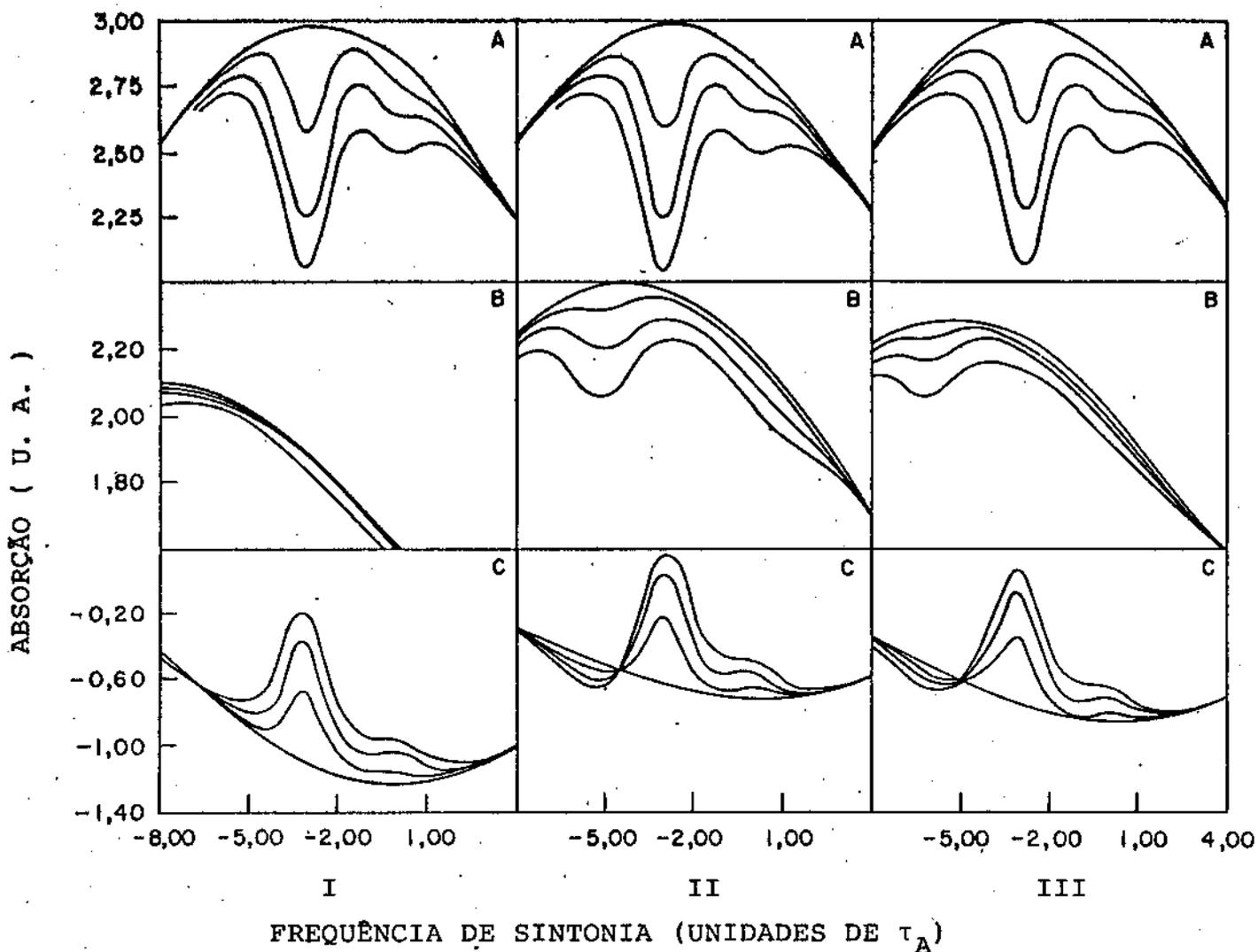


Figura - 21 - Categoria II - Espectro de absorção Sub-Doppler diferencial para o caso com resolução nos sinais [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] (A) e diferencial (C). O sinal $\langle A + B \rangle$ não é resolvido. Para todas as curvas, $K_1 = 0.5$, $K_2 \tau_A = 3.0$, $K_A = 0.0$, $K_3 = K_4 = 1.0$ e $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 . O parâmetro ξ_1 toma valores $0.5, 1.5$ e 1.0 para as colunas I, II e III respectivamente.

senta uma extensão nas possibilidades de aplicações das técnicas Sub-Doppler para sistemas gasosos. A figura ilustra a modificação no espectro devido ao parâmetro ξ_1 , que aumenta com o decréscimo do grau de interação entre as moléculas (figura (21)).

CATEGORIA III

Este é o caso mais extremo. Não há resolução / nem no sinal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ nem em $\langle A + B \rangle$. Porém o espectro / Óptico Sub-Doppler diferencial $\Delta \equiv \langle A + B \rangle - [\langle A \rangle + \langle B \rangle]$ exibe a interação entre moléculas de espécies diferentes A e B. Aqui, de novo, podemos através dos valores do parâmetro ξ_1 observar o comportamento do espectro enquanto a interação entre as moléculas de espécies diferentes varia (figura (22)).

V.2 - Espectroscopia Óptica Sub-Doppler Diferencial de Dispersão.

O mesmo tratamento dispensado neste capítulo até agora para a absorção pode ser imediatamente levado às curvas de dispersão, à parte real da susceptibilidade inhomogênea $\delta\chi'_{IN}$. No intuito de elucidarmos como atuam os diversos parâmetros no caso da dispersão, montamos várias figuras em blocos nos quais o parâmetro ξ_1 , responsável pela interação entre os gases é variado. Usando-se o mesmo tipo de classificação anterior, que toma como base a resolução, montamos figuras que em geral apresentam resolução suficiente na mistura de gases $\langle A + B \rangle$ e resolução insuficiente no espectro de dispersão, para a variação sistemática de um dado parâmetro.

O primeiro conjunto de curvas figura (23) tem como variação a saturação, $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 mantendo-

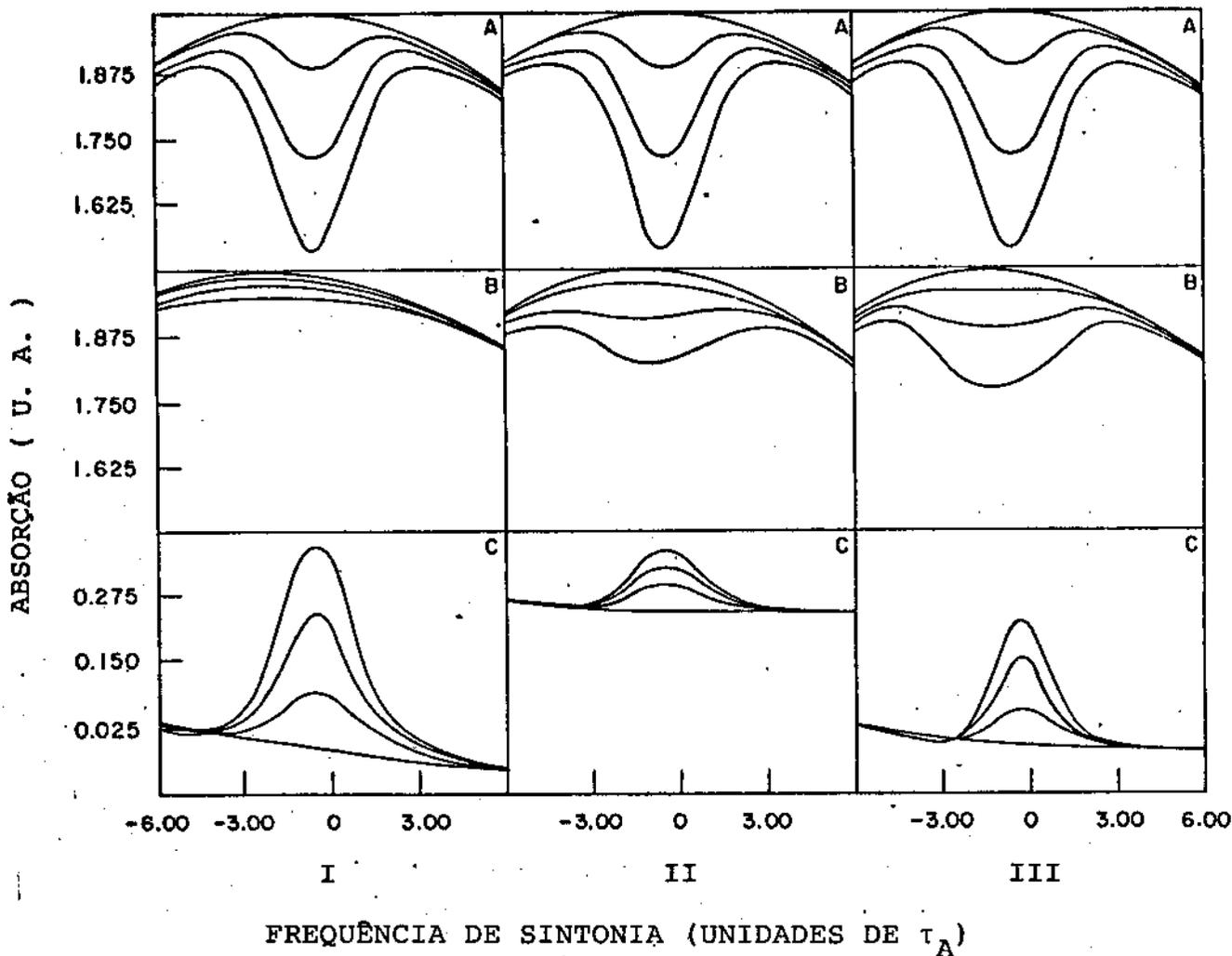


Figura - 22 - Categoria III - Não há resolução suficiente nos sinais [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] (A), e $\langle A + B \rangle$ (B), apenas no espectro diferencial (C). O parâmetro de saturação toma os mesmos valores que na curva anterior e $K_1 = K_3 = K_4 = K_2 \bar{\tau}_A = 1.0$, $K_A = 0.0$. Ainda $\xi_1 = 0.5, 1.0$ e 1.5 para as colunas I, II e III respectivamente.

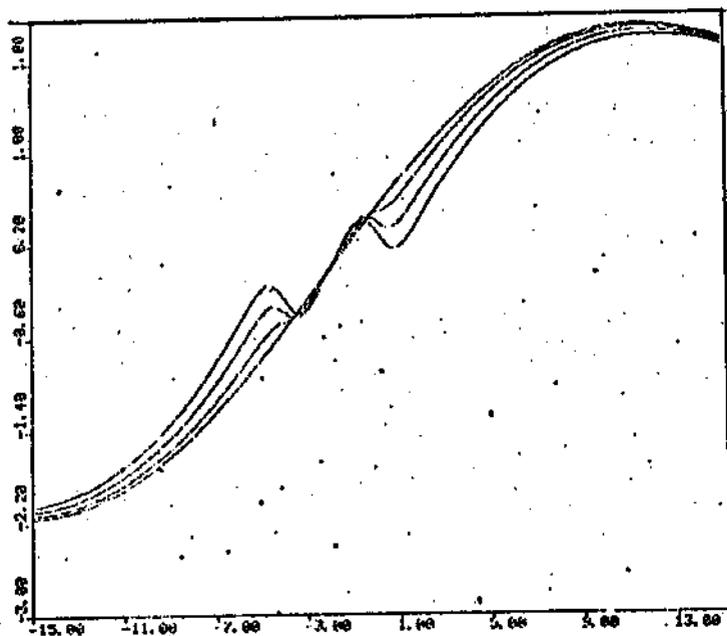
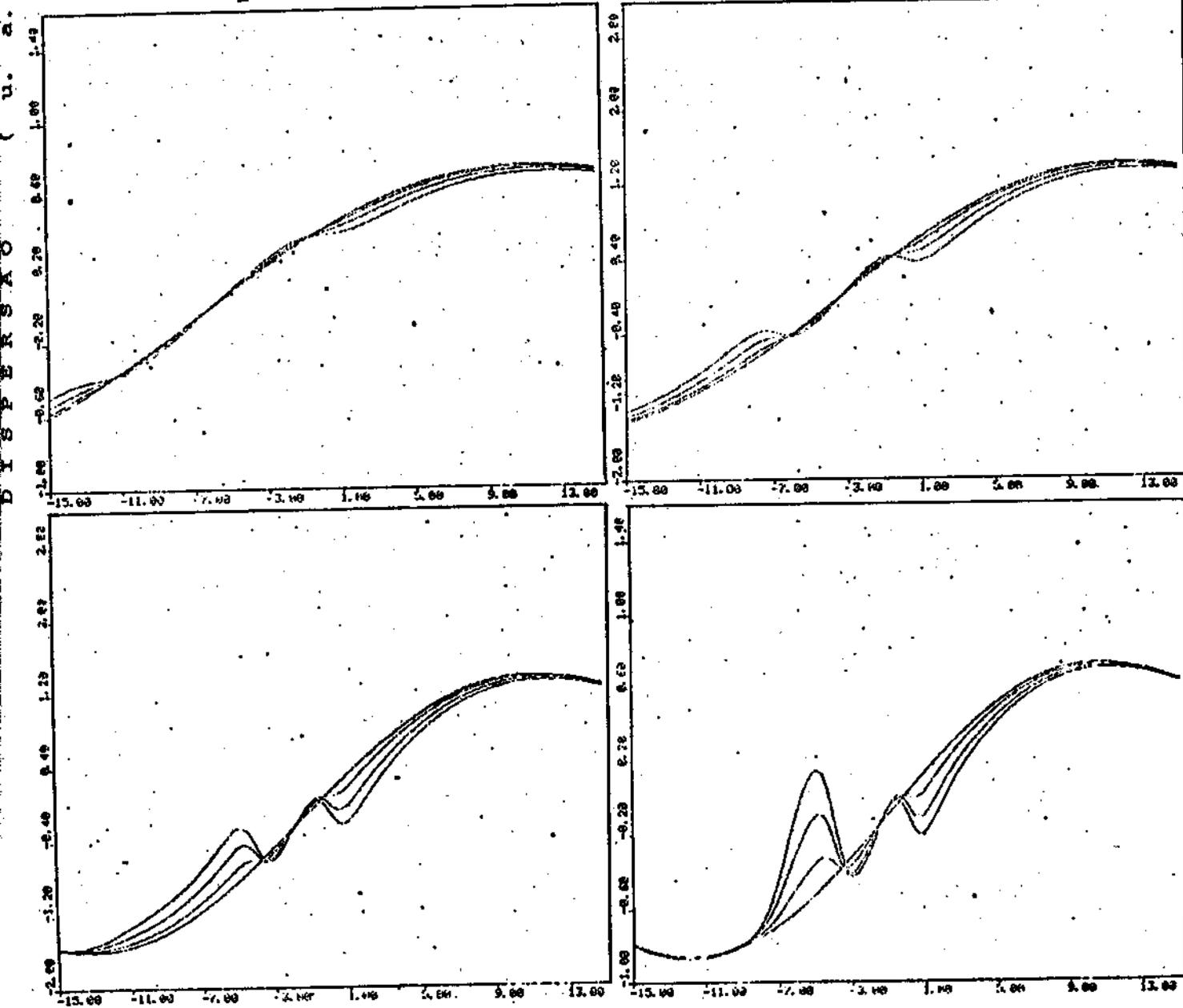


Figura - 23 - Dispersão Diferencial para saturação $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 (curvas com não-linearidade crescente com S_A). Ainda $K_1 = k_3 = K_4 = 1.0, K_a = 0.0$ e $K_2 T_A = 4.0$.

$\xi_1 = 0.5$

$\xi_1 = 1.5$

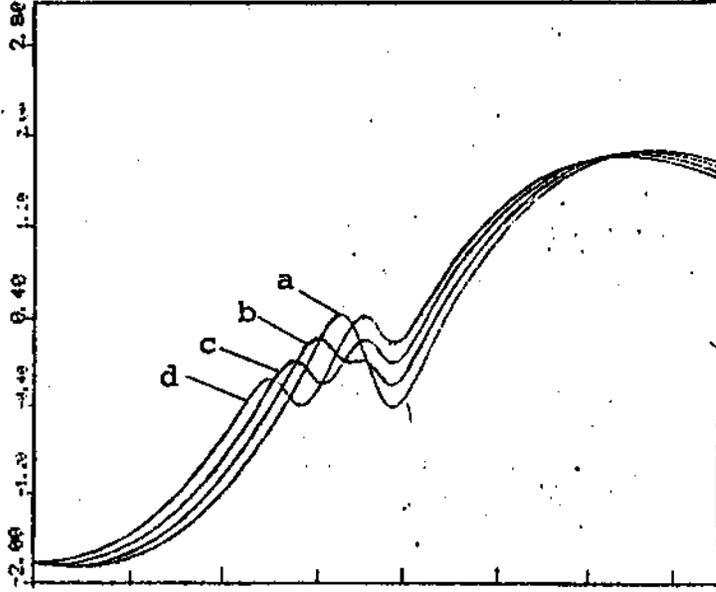


-se constantes os parâmetros $K_A = 0.0$, $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_2 \tau_A = 4.0$. No primeiro bloco tomamos o parâmetro $\xi_1 = 0.5$. Verifica-se que neste caso embora a soma de sinais isolados $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ tenha resolução, ao misturarmos os dois gases em uma única célula, perdemos a resolução para o sinal $\langle A + B \rangle$. O espectro óptico Sub-Doppler de dispersão apresenta resolução suficiente para a identificação dos dois gases na mistura. As curvas diferenciais aumentam ainda mais a resolução ilustrando diretamente no espectro óptico Sub-Doppler a interação entre os dois gases A e B. Estes são dois casos de categoria II e categoria I respectivamente. Verifica-se como esperado que a resolução aumenta com a saturação em ambos os casos.

As curvas a seguir são todas obtidas usando-se a saturação da espécie A isolada igual à unidade. A figura (24) ilustra como varia o espectro óptico diferencial com a diferença entre as frequências de ressonância das duas espécies A e B, $K_2 \tau_A = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 . Para este valor de saturação a resolução da curva de $K_2 \tau_A = 1.0$ fica comprometida em todos os casos, tanto para $\xi_1 = 0.5$ onde não obtemos resolução para o sinal de $\langle A + B \rangle$ quanto para $\xi_1 = 1.5$. Mesmo assim para esta e demais curvas diferenciais podemos obter o efeito da interação recíproca entre os dois gases em questão. Notamos ainda que as curvas diferenciais apresentam assimetria, efeito devido principalmente à diferença entre os τ_A para os casos $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ e $\langle A + B \rangle$, já que as curvas são elaboradas para a frequência em unidades de τ_A .

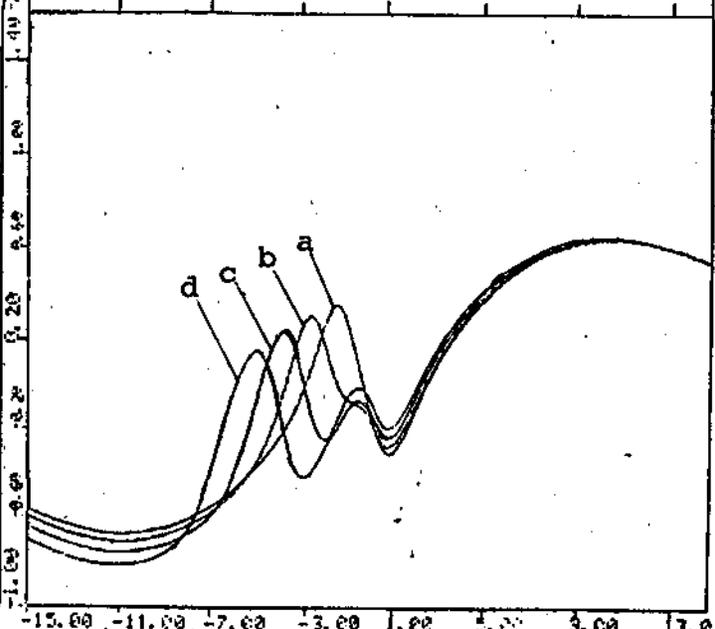
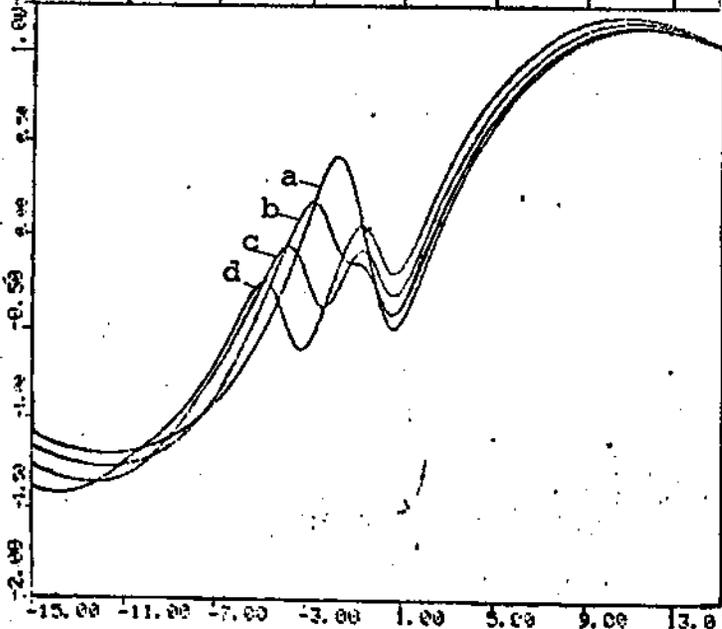
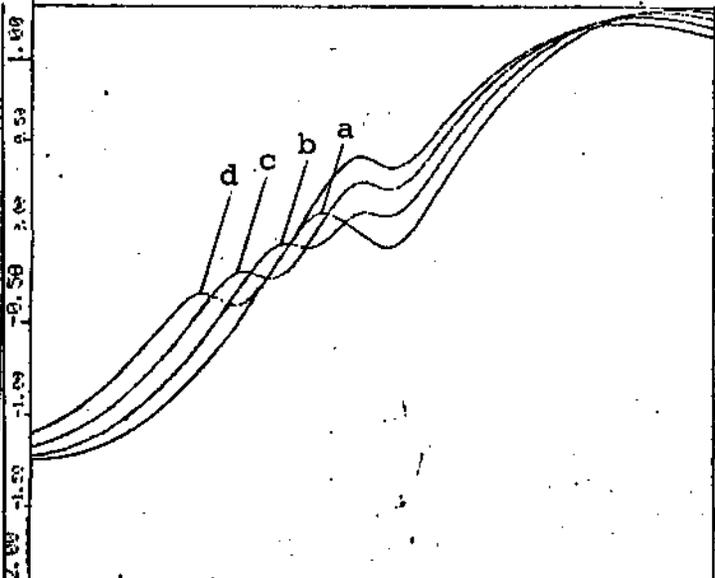
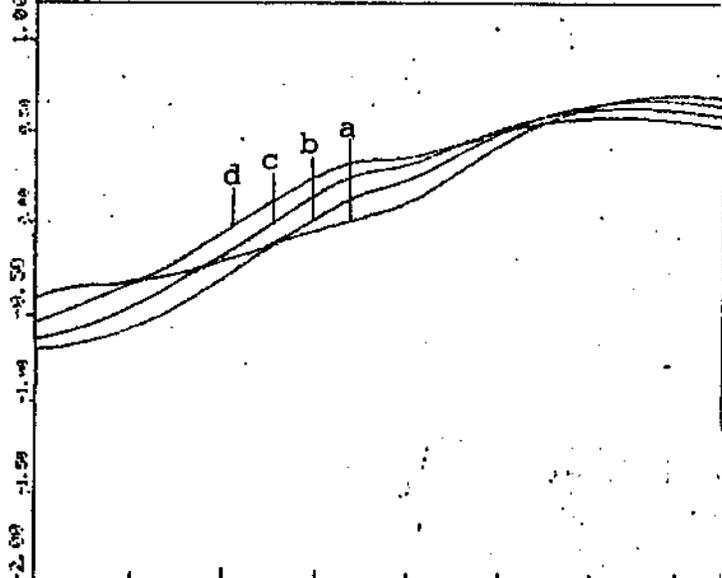
Na figura (25) mostramos a variação das curvas diferenciais com o parâmetro $K_1 = \tau_A / \tau_B = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 . Os demais parâmetros continuam sendo $K_2 \tau_A = 4.0, K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_A = 0.0$. As curvas para $\xi_1 = 0.5$ mais uma vez não podem

Figura - 24 - Dispersão diferencial com $K_1 = K_3 = K_4 = S_A = 1.0$, / $K_A = 0.0$ e $K_2 \tau_A = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 (a - d).



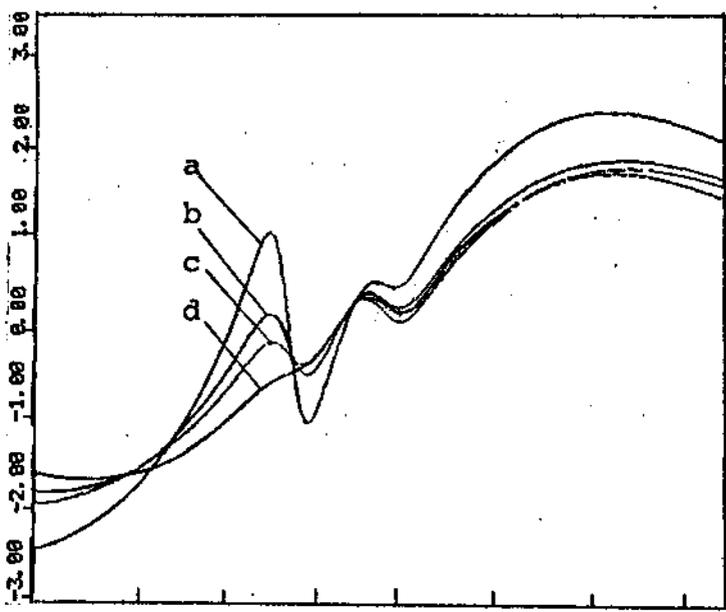
$\xi_1 = 0.5$

$\xi_1 = 1.5$



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A)

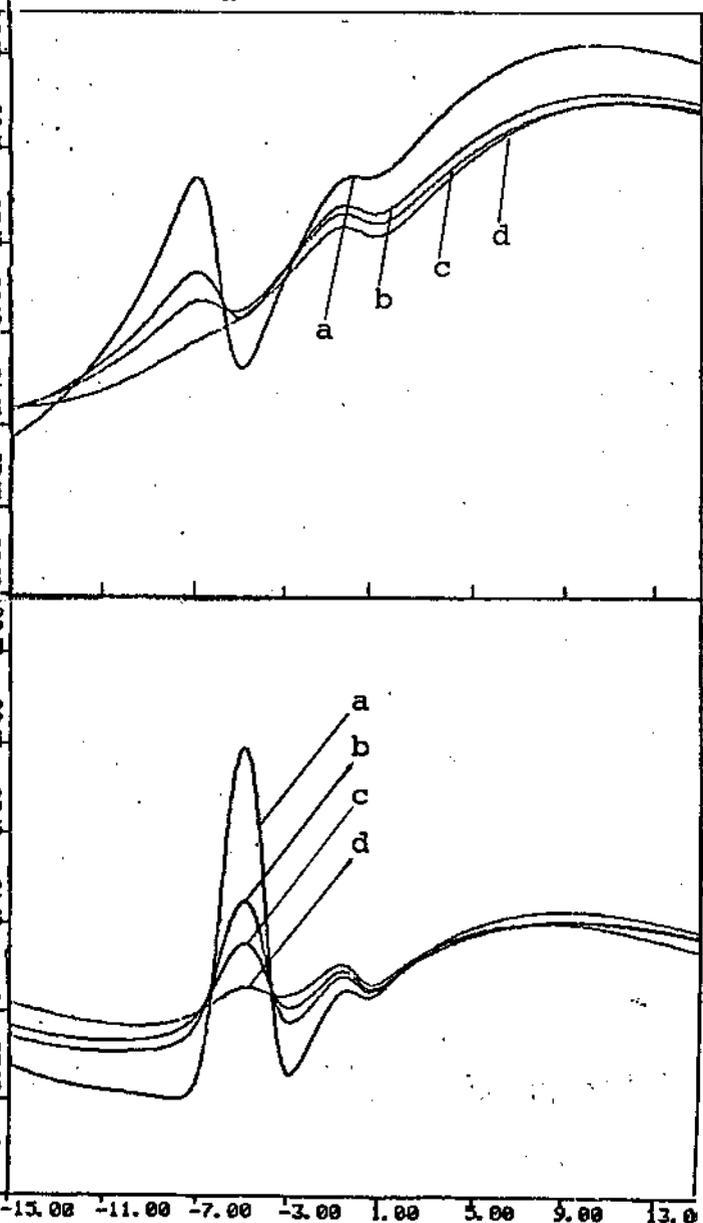
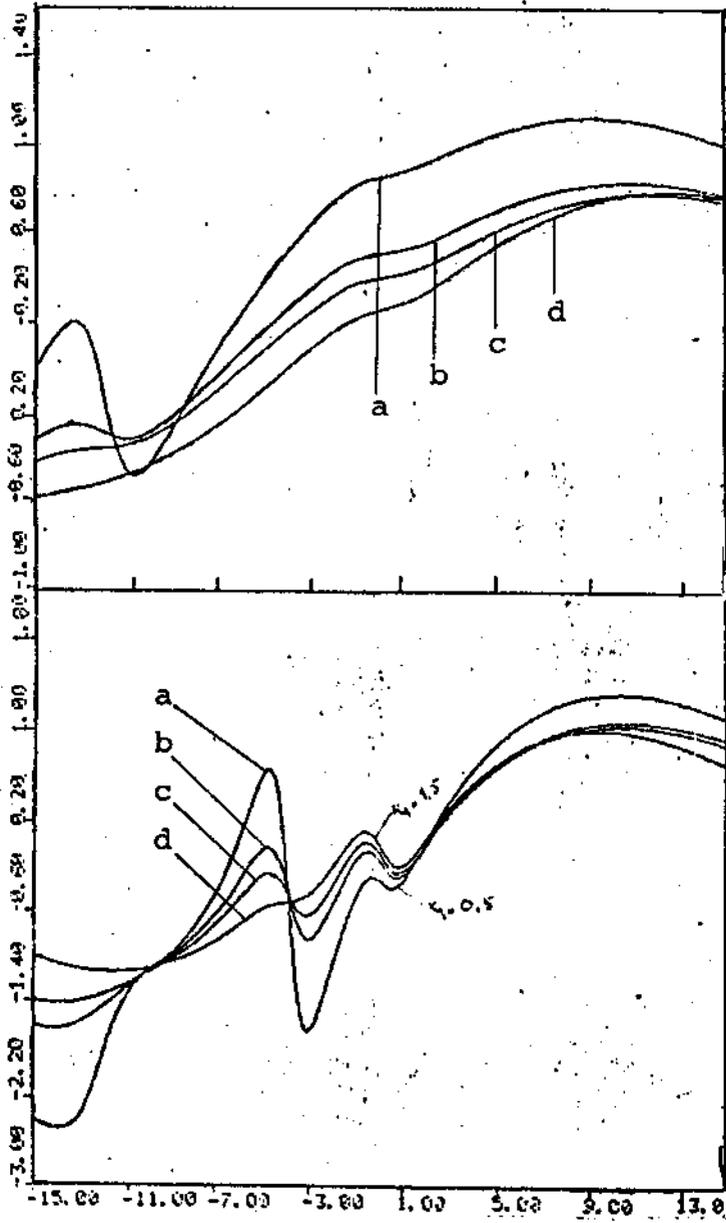
Figura - 25 - Dispersão diferen-
 cial com $K_3 = K_4 =$
 $S_A = 1.0, K_A = 0.0$
 e $K_2\tau_A = 4.0$. Ainda
 $K_1 = (\tau_A/\tau_B) = 0.5,$
 $0.8, 1.0$ e 1.5 /
 (a-d).



DISPERSÃO (U. A.)

$\xi_1 = 0.5$

$\xi_1 = 2.0$



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A)

ser resolvidas no espectro $\langle A + B \rangle$ podendo ser resolvidas no espectro diferencial. Esta resolução é fundamental como por exemplo no caso de $K_1 = 1.5$ (curva superior direita das curvas $\langle A \rangle + \langle B \rangle$) em que nem no sinal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ temos resolução suficiente, e na curva diferencial correspondente a resolução é aumentada nos dois casos $\xi_1 = 0.5$ e 1.5 . Neste conjunto de curvas bem como nos demais conjuntos fica claro o aumento de resolução das curvas diferenciais com o aumento de ξ_1 .

A mesma discussão vale para o parâmetro K_3 tomado como $0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 , para curvas mostradas na figura (26). Nestas figuras, $K_1 = K_4 = 1.0$, $K_2\tau_A = 4.0$ e $K_A = 0.0$. Este fato como já foi comentado é devido a terem as duas grandezas papéis semelhantes nas curvas de dispersão.

O efeito da variação das massas é mostrado na figura (27). Conforme comentado anteriormente a massa joga papel fundamental no tempo gaussiano do sistema pois o tempo gaussiano é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molecular. Daí a variação de K_4 mudar a "compacticidade" / das curvas do sinal $\langle A \rangle + \langle B \rangle$. O efeito de assimetria devido ao parâmetro ξ_1 é notado em ambos os casos $\xi_1 = 0,5$ e 1.5 , categorias II e I respectivamente. O aumento de resolução fica evidenciado nas curvas diferenciais. Usamos neste caso $K_2\tau_A = 4.0$, $K_A = 0.0$ e $K_1 = K_3 = 1.0$.

No caso da variação da frequência dos lasers, tomamos o parâmetro $K_A = -3.0, -1.0, 1.0$ e 3.0 e $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$; para as duas categorias, $\xi_1 = 0,5$ (categoria II) e $\xi_1 = 2.0$ (categoria I). Observa-se que para baixos valores de ξ_1 as curvas diferenciais apresentam-se deslocadas umas em relação às outras. Para valores mais altos de ξ_1 a situação modifica-se significativamente aparecendo uma enorme

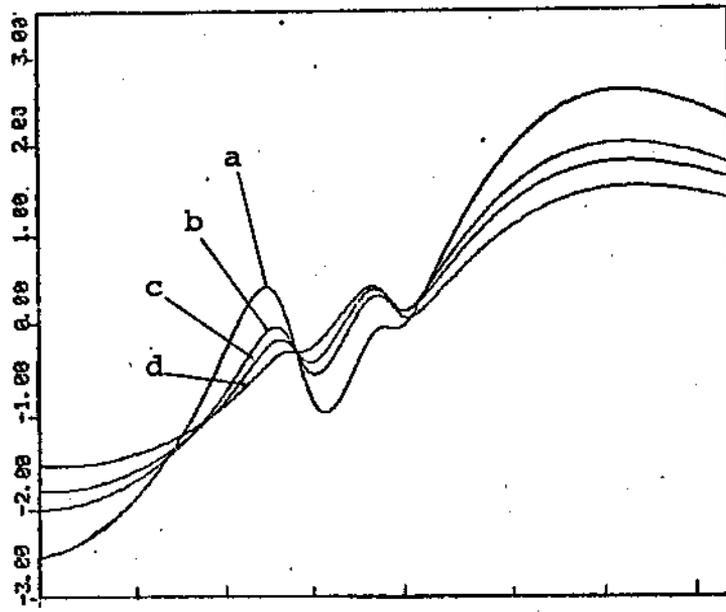
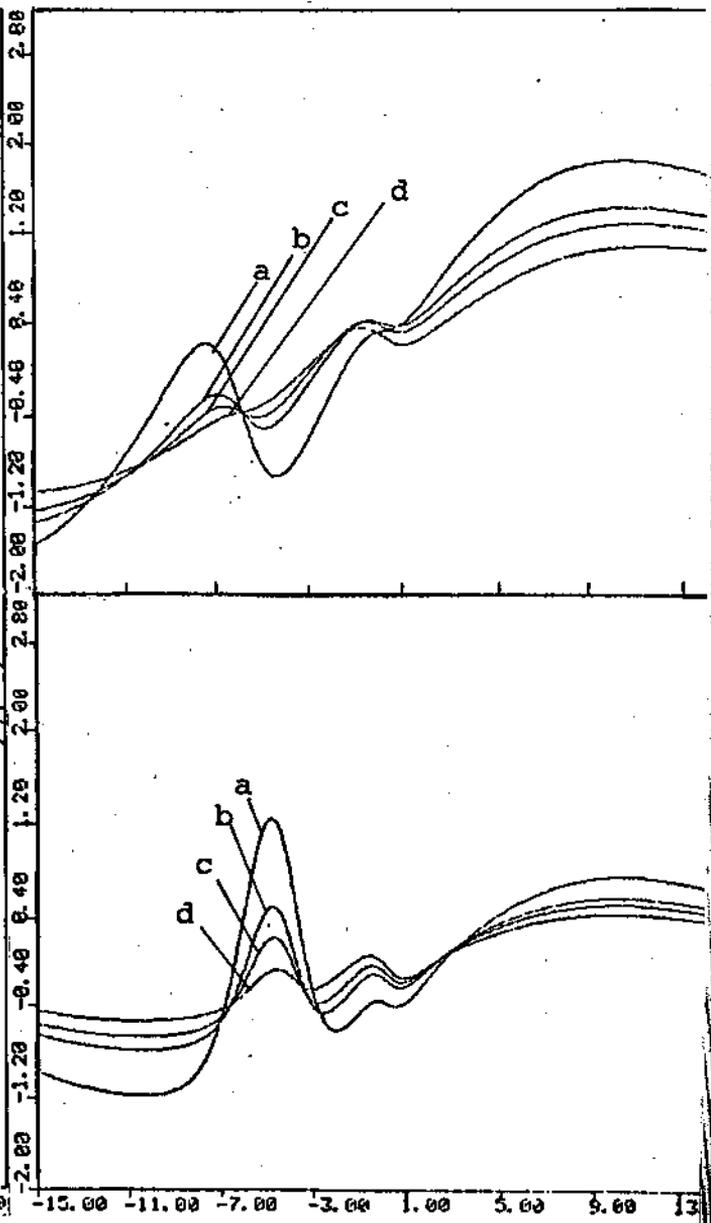
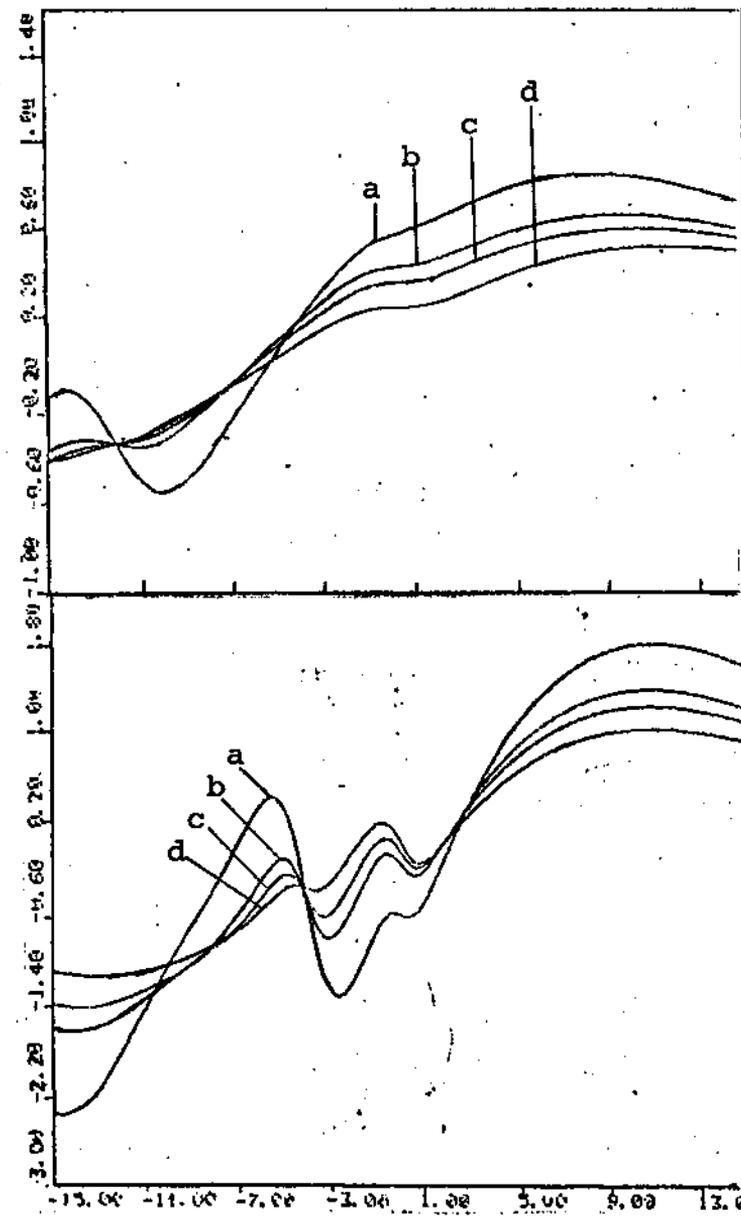


Figura - 26 - Dispersão diferencial com $K_1 = K_4 = S_A = 1.0$, $K_A = 0.0$, $K_2 \tau_A = 4.0$ e com $K_3 = (\mu_{12})_A / (\mu_{12})_B = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 (a - d).

DISPERSÃO (U. A.)

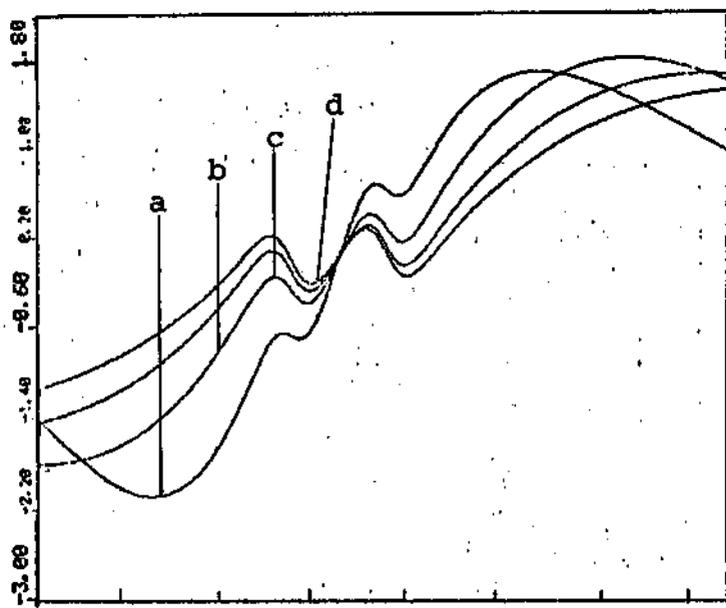
$\xi_1 = 0.5$

$\xi_1 = 2.0$



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A)

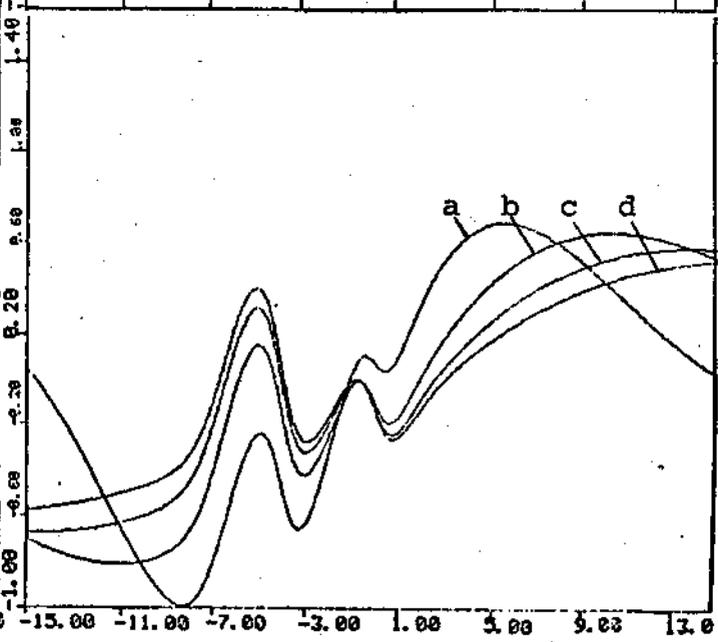
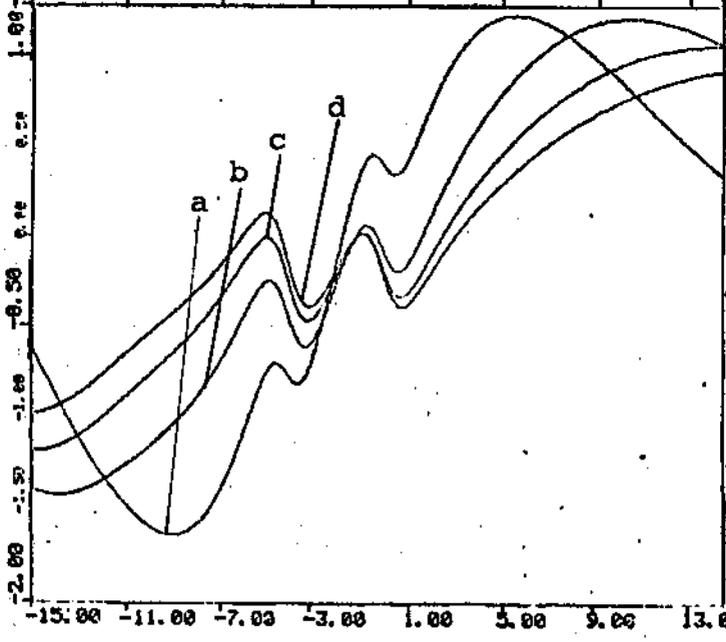
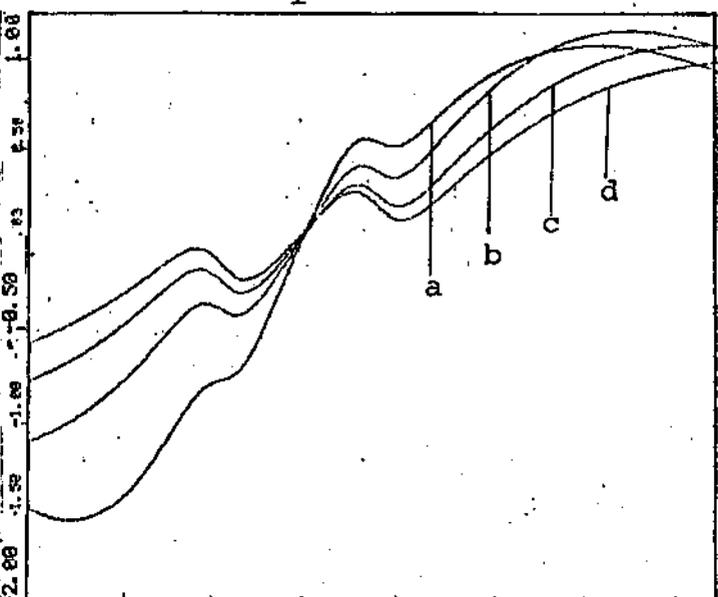
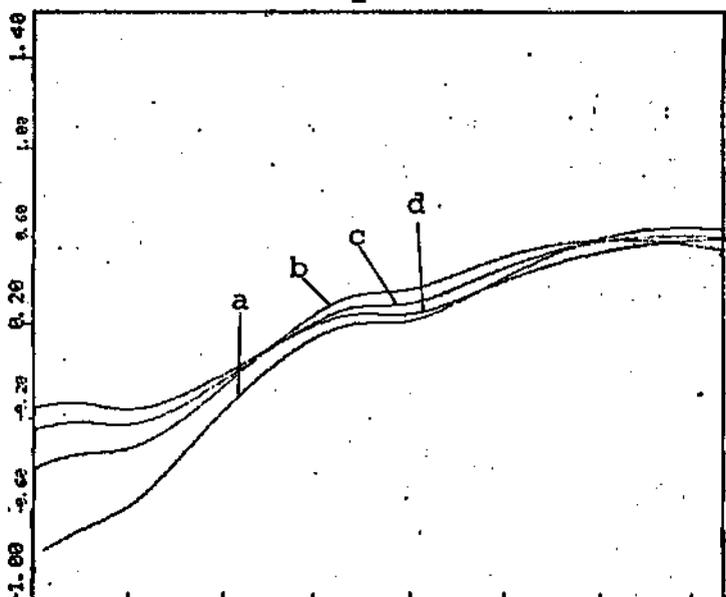
Figura - 27 - Dispersão diferencial com $K_1 = K_3 = S_A = 1.0, K_2 \tau_A = 4.0, K_A = 0.0$ e $K_4 = (m_A/m_B)^{1/2} = 0.5, 1.0, 1.5$ e 2.0 / (a - d).



DISPERSÃO (U. A.)

$\xi_1 = 0.5$

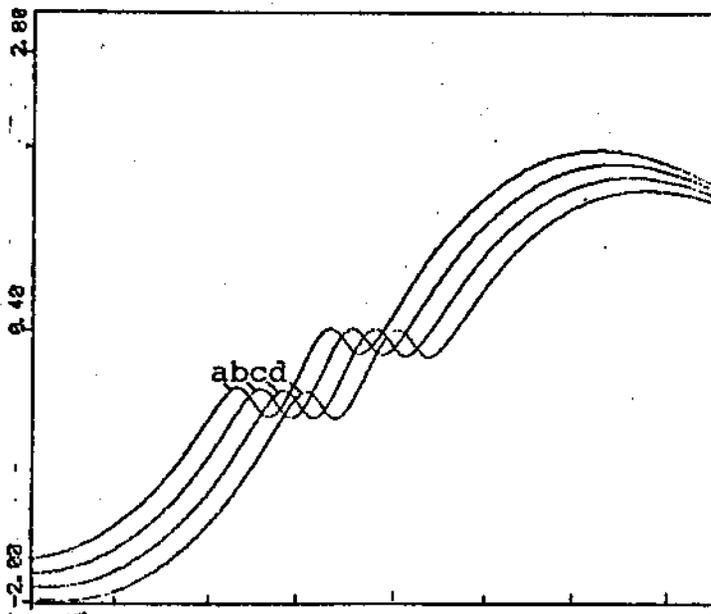
$\xi_1 = 1.5$



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A)

assimetria na linha. Este efeito é devido ao fato de serem as curvas feitas em termos de frequência em unidades de τ_A . Com aumento de ξ_1 , as curvas do sinal $\langle A + B \rangle$ se desviam mais das curvas de $\langle A \rangle + \langle B \rangle$, resultando em curvas diferenciais bem assimétricas, veja a figura (28).

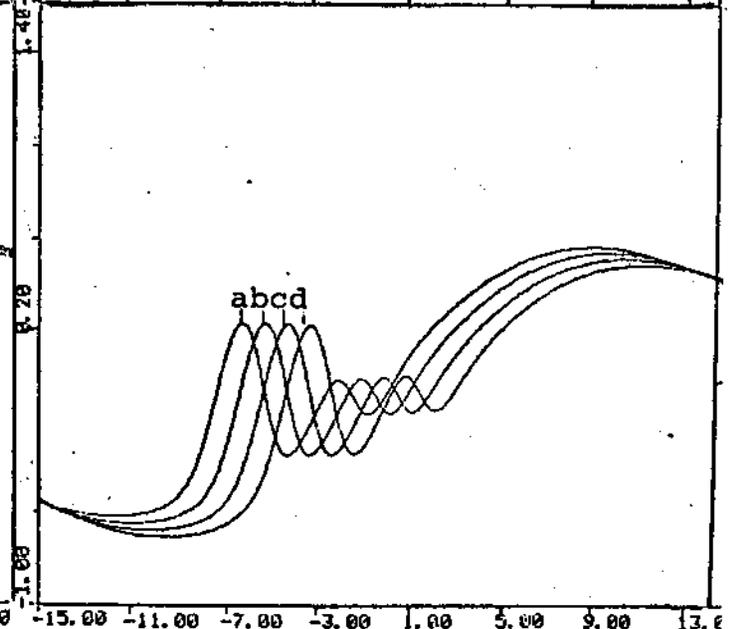
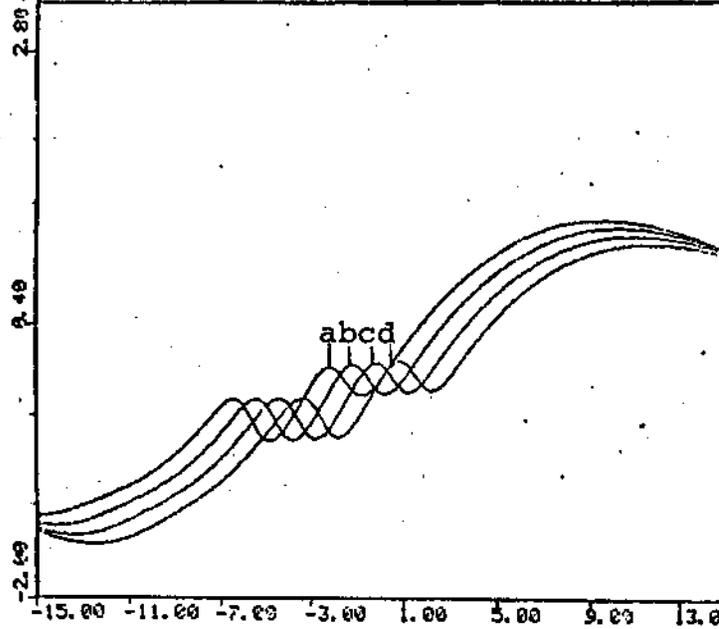
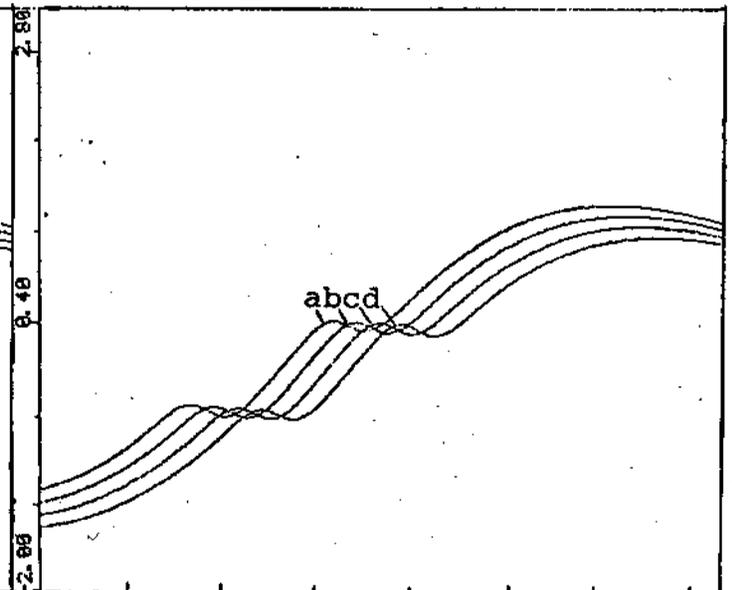
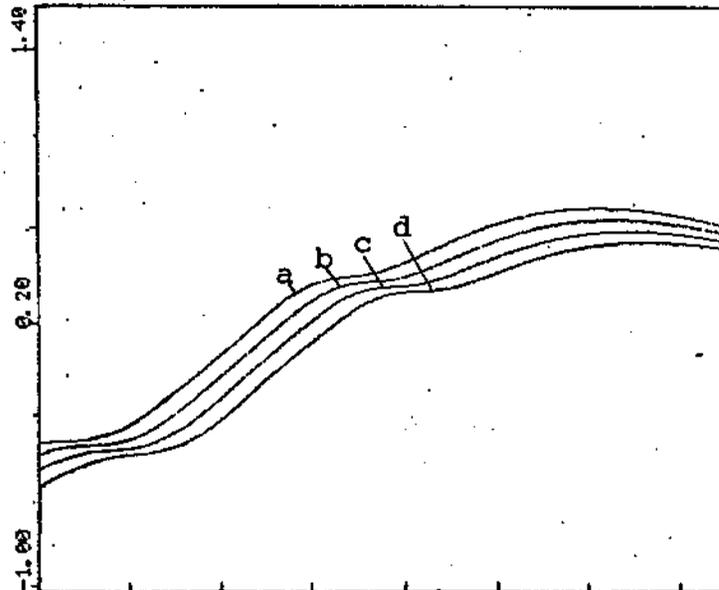
Figura - 28 - Dispersão diferen-
 cial com $K_1 = K_3 =$
 $K_4 = S_A = 1.0, K_2 \tau_A =$
 4.0 e $K_A = -3.0,$
 $-1.0, 1.0$ e $3.0.$
 (a - d)



$\xi_1 = 0.5$

$\xi_1 = 2.0$

DISPERSÃO (U. A.)



FREQUÊNCIA DE SINTONIA (UNIDADES DE τ_A)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Propomos neste trabalho uma espectroscopia óptica Sub-Doppler diferencial à um fóton, de absorção e dispersão. Para tanto desenvolvemos uma parametrização adequada das grandezas físicas envolvidas no espectro óptico Sub-Doppler de uma mistura binária de gases que interagem entre si. Em tal parametrização nenhum tipo de ajuste é efetuado, ou seja, conhecendo-se as grandezas envolvidas podemos reproduzir quantitativamente o espectro óptico Sub-Doppler sob quaisquer condições, dentro dos limites estabelecidos pelo modelo.

Além de um estudo sistemático dos parâmetros envolvidos, podemos distinguir três categorias principais do espectro óptico Sub-Doppler diferencial. Na categoria I existe resolução suficiente em ambos os espectros: nos sinais somados [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] e no sinal devido à mistura de gases $\langle A + B \rangle$. Na categoria II o espectro $\langle A \rangle + \langle B \rangle$ resolve a presença dos dois gases enquanto o espectro $\langle A + B \rangle$ obscurece a presença de um dos dois gases. Em todos estes casos o espectro óptico Sub-Doppler diferencial evidencia as características principais da interação entre os dois gases, resolvendo o espectro óptico.

Finalmente a categoria III não apresenta resolução para nenhum dos dois espectros [$\langle A \rangle + \langle B \rangle$] ou $\langle A + B \rangle$. Mesmo neste caso o espectro diferencial acusa a presença de dois gases na célula.

Com esta técnica de espectroscopia óptica Sub-Doppler diferencial podemos por exemplo aumentar significativamente a resolução do problema de separação isotópica de gases

ou vapores, onde no caso de número atômico muito baixo, não é possível a aplicação da técnica Sub-Doppler de saturação convencional devido à pequena diferença entre as frequências de ressonância. Usando a técnica diferencial, podemos avançar a resolução em direção à números atômicos mais baixos.

Uma outra aplicação é o estudo de potenciais in termoleculares entre gases de espécies diferentes, potenciais estes que podem ser testados diretamente no espectro óptico Sub-Doppler diferencial.

APÊNDICE A

ESCOLHA DE FASES DAS FUNÇÕES DE ONDA

Sejam ψ_1 e ψ_2 as funções que representam os dois estados quânticos do problema. Escolhendo as fases α e β dessas funções de modo que

$$\psi_1 = e^{i\alpha} \phi_1 \quad \text{e} \quad \psi_2 = e^{i\beta} \phi_2$$

com $\alpha = \beta$ podemos obter grandes simplificações.

No artigo de Feynman, Vernon e Hellwarth (25) os autores sugerem que se escolham essas fases de modo que μ_{12}^+ seja real. Pela definição,

$$\mu_{12}^+ = (\mu_x)_{12}^+ + i (\mu_y)_{12}^+. \text{ Daí,}$$

$$\begin{aligned} \mu_{12}^+ &= \langle \psi_1 | \mu^+ | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \mu_x | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \mu_y | \psi_2 \rangle = \\ &= e^{i(\alpha - \beta)} \langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle + i e^{i(\alpha - \beta)} \langle \phi_1 | \mu_y | \phi_2 \rangle. \end{aligned}$$

Se μ_{12}^+ é real, então $\alpha = \beta$ e μ_y é imaginário puro. Além disso,

$$\mu_{12}^+ = (\mu_x)_{12}^+ + i (\mu_y)_{12}^+$$

$$(\mu_{12}^+)^* = \mu_{12}^+ = (\mu_x)_{21}^+ - i (\mu_y)_{21}^+$$

$$\text{logo, } (\mu_x)_{12}^+ = (\mu_x)_{21}^+ \quad \text{e} \quad (\mu_y)_{12}^+ = -(\mu_y)_{21}^+$$

APÊNDICE B

MÉDIA SOBRE AS FASES DOS CAMPOS ELÉTRICOS E OBTENÇÃO DA
PARTE REAL DE Z

As fases ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 podem assumir valores de 0 a 2π e conseqüentemente devemos obter a média da nossa expressão sobre todos os valores possíveis das fases. Temos

$$\begin{aligned}
 Z &= e^{i\phi_3} [\delta r'_2(s_-) + i \delta r'(s_-)] = \\
 &= e^{i\phi_3} \left[\frac{s_-^2 a_2(s_-)}{\Delta_-} - \frac{\omega'_2 a_3(s_-) (\omega_- - \omega_0)}{\Delta_-} + a_1(s_-) \frac{\omega'_1 \omega'_2}{\Delta_-} + \right. \\
 &+ \frac{\omega'_2 a_2(s_-)}{\Delta_-} - a_1(s_-) \frac{s_- (\omega_- - \omega_0)}{\Delta_-} - \omega'_1 \frac{s_- a_3(s_-)}{\Delta_-} + i \frac{s_-^2 a_1(s_-)}{\Delta_-} \\
 &+ i \frac{\omega'_1 \omega'_2 a_2(s_-)}{\Delta_-} - i \frac{(\omega_- - \omega_0) \omega'_1 a_3(s_-)}{\Delta_-} + i \omega'_2 \frac{a_3(s_-) s_-}{\Delta_-} + \\
 &+ i \frac{(\omega_- - \omega_0) a_2(s_-) s_-}{\Delta_-} + i \omega_1'^2 \frac{A(s_-)}{\Delta_-} \left. \right] \text{ para } \Delta_- = s_- (s_-^2 + \Omega^2)
 \end{aligned}$$

Cada um desses termos depende de ϕ_1 e ϕ_3 . A média é feita termo a termo, calculada, por exemplo, para o primeiro termo, da seguinte maneira:

$$\left\langle \frac{s_-^2 a_2(s_-)}{\Delta_-} \right\rangle_{\phi_1} = \text{m\u00e9dia sobre } \phi_1 \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{s_-^2 a_2(s_-)}{\Delta_-} \right) d\phi_1$$

Feito isto, passamos para a obtenção de $\text{Re}(Z)$. Esse c\u00e1lculo apesar de extremamente longo \u00e9 algebricamente simples. As v\u00e1ri\u00e1veis X, Y e Z aparecem naturalmente no c\u00e1lculo. Por exem

plo, na obtenção na obtenção de $a_1(s_-) = L[\delta\omega_2^1 r_3^1]$ aparece o termo $A = \frac{s_-}{s_-^2 + (\alpha - \Omega)^2}$, entre outros, onde

$$s_- = \frac{1}{\tau} - i\alpha, \quad \alpha = \omega_+ - \omega_- \quad \text{e} \quad \Omega^2 = (\omega_- - \omega_0)^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2$$

Ao se tomar a parte real de A encontramos

$$\text{Re}(A) = \frac{1/\tau [1/\tau^2 + \Omega^2 - 2\alpha\Omega + 2\alpha^2]}{[1/\tau^2 + \Omega(\Omega - 2\alpha)]^2 + 4\alpha^2/\tau^2} = \frac{1+Y^2 - 2Z(Y-Z)}{[1+Y(Y-2Z)]^2 + 4Z^2}$$

onde fizemos $Y = \tau\Omega$ e $Z = \tau\alpha$, e assim por diante.

APÊNDICE C

PROVA DE QUE X É PRATICAMENTE INDEPENDENTE DE v

Pela definição,

$$X = \tau [(\omega_- - \omega_0) + \frac{\alpha}{2}] = \frac{X_1 + X_2}{2} + \frac{\omega_2 - \omega_1}{2(\omega_2 + \omega_1)} \xi \text{ onde}$$

$$\xi = \frac{(\omega_1 + \omega_2)}{c} \tau .$$

Nas proximidades da ressonância $(\omega_1 \sim \omega_2 \sim \omega_0)$, - o fator $\frac{\omega_2 - \omega_1}{2(\omega_2 + \omega_1)}$ vai rapidamente para zero. Já tende para $\frac{2\omega_0 v \tau}{c}$.

Na faixa de frequências de 10^{11} a 10^{15} Hz, isto é, no visível e no infra-vermelho, um valor típico de $\tau \omega_0$ é 10^4 enquanto que à temperatura ambiente, um valor normal de v/c é 10^{-4} .

Isso indica que o termo dependente de v em X é muito pequeno e podemos ter com muito boa aproximação

$$X \approx \frac{X_1 + X_2}{2}$$

REFERÊNCIAS

- (1) R.P. Feynman, F.L. Vernon Jr. e R.W. Hellwarth, J. Appl. Phys. 28, 49, 1957.
- (2) J.I.C. Vasconcellos, Tese de PhD, USC, 1974.
- (3) Por exemplo "Fundamentals of Statistical and Thermal / Physics" F.Reif, Mc Graw Hill.
- (4) Por exemplo "Statistical Thermodynamics" D.A. Mc Quarrie, Harper and Row. .
- (5) A. Szöke and A. Javan, Phys. Rev. Lett. 10, 521 (1963).
- (6) R.A. Mac Farlane, W.R. Bennett Jr. and W.E. Lamb Jr., Appl. Phys. Lett. 2, 189 (1963).
- (7) W.E. Lamb Jr., Phys. Rev. 134, A1429 (1964).
- (8) R.H. Cordover, P.A. Bonczyk and A. Javan, Phys. Rev. Lett. 18, 730 (1967).
- (9) W.J. Tomlinson, M.A. Pollack. and R.L. Fork, Appl. Phys. Lett. 11, 150 (1967).
- (10) C. Bordé and L. Henry, IEEE J. Ou-El. QE-4, 874 (1968).
- (11) G. Duxbury and R.G. Jones, Phys. Lett. 30A, 498 (1969).
- (12) R.G. Brewer, Science, 178, 247 (1972).

- (13) K. Shimoda and T. Shinizu, "Nonlinear Spectroscopy Of Molecules". Pergamon Press (1972).
- (14) W.T. Hänsch, I.S. Sharin and A.L. Schawlow, Nature (London), 235, 63 (1972).
- (15) A.L. Shawlow, Science 202, 141 (1978).
- (16) J.I. Cotrim Vasconcellos, Phys. Rev. A 15, 261, (1977).
- (17) J.R. Mohallen e J.I.C. Vasconcellos, Physica, 119C, 3, / (1983).
- (18) Bordé C., Camy G., Decomps B., e Pottier, C.R. Acad. Sci., Paris, 277, B381, (1973).
- (19) Couillard B. e Ducasse A., Phys. Rev. Lett. 35, 1276, (1975).
- (20) Wieman C. e Hänsch T. W., Phys. Rev. Lett. 36, 1170, (1976).
- (21) Keller J.C. e Delsart C., Opt. Commun., 20, 147, (1977).
- (22) Ritze H.H., Steet V. e Meisel E., Opt. Commun., 29, S1, 1979.
- (23) J.I.C. Vasconcellos, A.B. Villaverde e J.A. Roversi, J. Phys: At. Mol. Phys., B17, 1189, (1984).
- (24) Bagaev S.N. e Chebotaev V.P. JETP Lett., 16, 433, (1972).

- (25) Bagaen. S. N., Baklanov E. V. e Chebotaev V.P., JETP Lett., 16, 243, (1972).
- (26) Shimoda K., Japan J. Appl. Phys., 12, 1393, (1973).
- (27) Bordé C.J. C. R. Acad. Sci., Paris B 283, 181 (1976).
- (28) Bordé C.J., Hall J.L., Kunasz C.V. e Hummer D.G. Phys. / Rev. A14, 236, (1976).
- (29) Blakanov E.V. e Dubetskii B.YA. Sov. J. Quantum Eletronics, 5, 1108, (1976).
- (30) Letokhov V.S. e Chebotayev V.P., Nonlinear Laser Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin (1977).

LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURA - 1</u>	Representação esquemática da geometria e disposição de um sistema óptico Sub-Doppler.....	05
<u>FIGURA - 2</u>	Absorção homogênea para lasers com frequências diferentes.....	35
<u>FIGURA - 3</u>	Absorção inhomogênea para vários valores de saturação e frequência dos lasers.....	38
<u>FIGURA - 4</u>	Dispersão homogênea para vários valores do parâmetro de saturação e velocidade axial.....	44
<u>FIGURA - 5</u>	Dispersão inhomogênea.....	47
<u>FIGURA - 6</u>	Detalhe da curva de dispersão inhomogênea.....	48
<u>FIGURA - 7</u>	Diferença entre dispersão saturada e dispersão não-saturada inhomogêneas....	49
<u>FIGURA - 8</u>	Potência de absorção em função da frequência média de sintonia (em unidades de τ_A), para vários valores de saturação da espécie A e variação do parâmetro $K_2\tau_A = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 , blocos A, B, C e D respectivamente.	58

- FIGURA - 9 Idem figura 8 com variação do parâmetro $K_1 = 0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 respectivamente blocos A, B, C e D..... 60
- FIGURA - 10 Idem figura 8 com variação do parâmetro $K_3 = 0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 , blocos A, B, C e D respectivamente..... 61
- FIGURA - 11 Idem figura 8 com variação do parâmetro $K_4 = 0.8, 1.5, 2.0$ e 3.0 , respectivamente blocos A, B, C e D..... 63
- FIGURA - 12 Idem figura 8 com variação do parâmetro $\lambda_B = 0.045, 0.060, 0.080$ e 0.100 , mantendo-se constante $\lambda_A = 0.040$. Os resultados são mostrados nos blocos A, B, C e D respectivamente..... 64
- FIGURA - 13 Dispersão inhomogênea da mistura binária de gases não-ideais em função da frequência de sintonia média (em unidades de τ_A) para vários valores de saturação: $0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0 . Usamos $K_A = 0.0 / K_2 \tau_A = 4.0$ e $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ 66
- FIGURA - 14 Dispersão inhomogênea da mistura binária de gases em função da frequência de sintonia média (em unidades de τ_A) para vários valores de $K_2 \tau_A = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 . Usamos $S_A = 1.0, K_1 = K_3 = K_4 = 1.0$ e $K_A = 0.0$. 67

- FIGURA - 15 Dispersão inhomogênea da mistura binária de gases em função da frequência/ de sintonia (em unidades de τ_A) para vários valores de $K_1 = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 , usando-se $S_A = 1.0, K_3 = K_4 = 1.0, K_2\tau_A = 4.0$ e $K_A = 0.0$ 68
- FIGURA - 16 Dispersão inhomogênea da mistura binária de gases em função da frequência/ de sintonia (em unidades de τ_A) para vários valores de $K_3 = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5 com $S_A = 1.0, K_A = 0.0, K_4 = K_1 = 1.0$ e $K_2\tau_A = 4.0$ 70
- FIGURA - 17 Idem figura anterior com $K_4 = 0.5, 1.0, 1.5$ e 2.0 e ainda com $S_A = 1.0, K_A = 0.0, K_2\tau_A = 4.0$ e $K_1 = K_3 = 1.0$ 71
- FIGURA - 18 Idem figura anterior com $K_1 = K_3 = K_4 = 1.0, K_2\tau_A = 4.0$ e $K_A = -3.0, -1.0, 1.0$ e 3.0 . Ainda $S_A = 1.0$ 72
- FIGURA - 19 Disposição necessária dos gases envolvidos na espectroscopia óptica Sub-Doppler Diferencial..... 74
- FIGURA - 20 CATEGORIA I - Absorção Diferencial em função da frequência de sintonia (em unidades de τ_A)..... 79

<u>FIGURA - 21</u>	CATEGORIA II - Absorção Diferencial em função da frequência de sintonia do laser fraco.....	80
<u>FIGURA - 22</u>	CATEGORIA III - Absorção Diferencial / em função da frequência de sintonia do laser fraco.....	82
<u>FIGURA - 23</u>	Dispersão Diferencial em função da frequência de sintonia do laser fraco para vários valores de saturação. $S_A = 0.0, 0.4, 0.7$ e 1.0	83
<u>FIGURA - 24</u>	Idem figura anterior para vários valores da diferença entre frequências de ressonância em unidades de tempo de relaxação homogênea da espécie A.....	85
<u>FIGURA - 25</u>	Idem figura anterior para $K_1 = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5	86
<u>FIGURA - 26</u>	Idem anterior com o parâmetro $K_3 = 0.5, 0.8, 1.0$ e 1.5	88
<u>FIGURA - 27</u>	Idem anterior com o parâmetro $K_4 = 0.5, 1.0, 1.5$ e 2.0	89
<u>FIGURA - 28</u>	Idem anterior com $K_A = -3, 0, -1.0, 1.0$ e 3.0	91