

Sobre os espectros óticos de absorção de dois fótons em condições de alta resolução (sub-Doppler), de gases e vapores: um estudo analítico.

Oswaldo Borges Bonolo

266

Orientador

Prof. Dr. José Inácio Cotrim Vasconcellos

Departamento de Eletrônica Quântica  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Unicamp - Campinas  
Fevereiro - 1931

MES FÍSICA

22550

Ao Sr. [illegible]

Ao operário que foi meu pai.

**Agradecimentos:**

Ao Professor José I. C. Vasconcellos sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao departamento de Eletrônica Quântica pela oportunidade que propiciou ao desenvolvimento do trabalho.

## RESUMO

Um modelo analítico para calcular, a partir de primeiros princípios, o espectro ótico de absorção de dois fótons, livre do efeito Doppler, de um sistema gasoso à dois níveis de energia é proposto e analisado. O nosso estudo estabelece inicialmente a distinção entre absorção à dois passos e absorção simultânea de dois fótons. Os processos homogêneos de relaxação (emissão espontânea, colisões fortes, .. etc) são introduzidos fenomenologicamente. Introduz-se a seguir o processo de alargamento inhomogêneo devido ao movimento térmico das moléculas do gás, definindo-se as condições para obtenção de um espectro livre do efeito Doppler. A análise do modelo nos leva à consideração de vários casos particulares de interesse: ora consideramos as amplitudes dos feixes iguais, ora diferentes; e quanto às suas frequências são considerados os casos: a) frequências iguais; b) frequências diferentes; c) frequências muito diferentes. Procurou-se em todos os casos explorar, do ponto de vista analítico, os particulares modelos apresentados, com o objetivo de encontrarmos expressões analíticas precisas para as curvas de absorção correspondentes, visando possíveis extensões do modelo.

## ABSTRACT

An analytical model is proposed to calculate the two-photon Doppler-Free absorption spectra of gas (or vapor systems). The gas system is considered as a two-level energy system. Our study starts considering the difference between two-photon absorption and two-steps processes. The homogeneous relaxation processes (spontaneous emission, hard collisions, etc) are introduced phenomenologically. The inhomogeneous broadening mechanism due to the thermal motion of the molecules are introduced next. We define clearly the conditions for a two-photon Doppler-Free optical spectrum. Our analysis consider several cases: a) the laser frequencies are taken to be equal; b) the laser frequencies are taken to be different; c) the laser frequencies are considered to be far apart. The cases of equal amplitudes and different amplitudes of the laser beams are also considered. Our aim is to derive analytical expressions for the two-photon absorption curves and analyse them, from the mathematical point of view, defining clearly our assumptions for each case. This can be considered a valuable starting point for future numerical applications and possible analytical extensions of the model here presented.

Capítulo I

1.1 Um breve histórico . . . . .	02
1.2 Fundamentos teóricos . . . . .	06
A) Absorção a dois passos . . . . .	06
B) Absorção de dois fótons . . . . .	07
C) Absorção de dois fótons sem o efeito Doppler . . . . .	07
D) Efeito Doppler residual . . . . .	09

Capítulo II

2.1 Introdução . . . . .	12
2.2 Hamiltoniana . . . . .	12
2.3 O modelo vetorial . . . . .	14
2.4 Comparação entre a absorção de um e dois fótons . . . . .	17
2.5 Modelo envolvendo processos de relaxação . . . . .	20

Capítulo III

3.1 Inclusão da velocidade da molécula . . . . .	26
3.2 O transiente - Características gerais . . . . .	30
3.3 A forma da linha homogênea . . . . .	31
3.4 A forma da linha inhomogênea . . . . .	32
3.5 A dependência da velocidade . . . . .	34
3.6 O estudo da da polarização . . . . .	35

Capítulo IV

4.1 Generalização da absorção de dois fótons para amplitudes e frequências diferentes . . . . .	47
---	----

Capítulo V

5.1 Forma da curva de absorção de absorção de dois fótons de frequências muito diferentes . . . . .	53
5.2 Conclusões e perspectivas . . . . .	65

Bibliografia	66
--------------	----

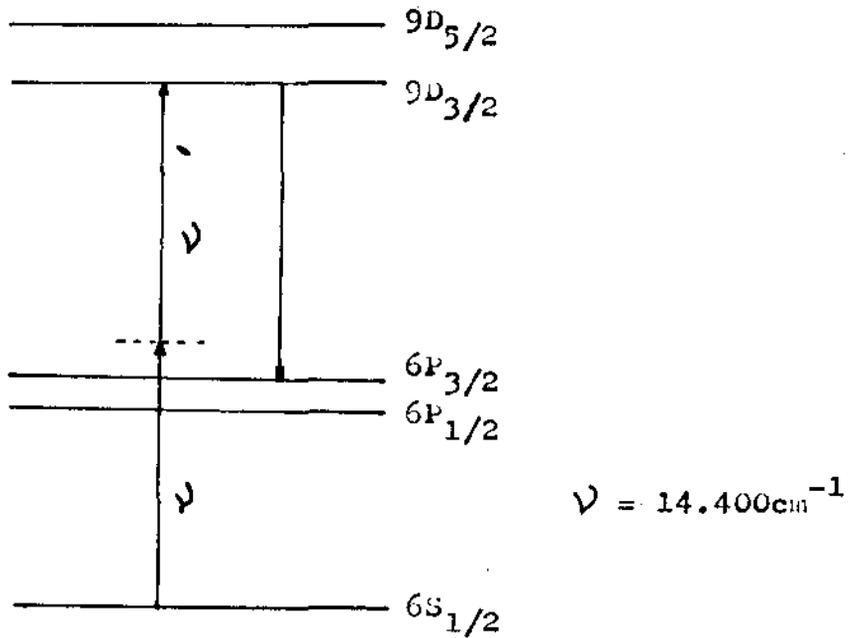
compar o estado  $9D_{5/2}$  devido à falta de sintonia do laser.

## CAPITULO I

### 1-1 UM BREVE HISTÓRICO

2

O primeiro trabalho teórico sobre transições de múltiplos fótons foi realizado por Goepfert-Mayer (1.1), em 1929. Em 1950, Hughes e Grabner (1.2) estudando espectroscopia de radiofrequência do RbF, observaram, pela primeira vez, transições de dois fótons. Em 1962, Abella (1.3) conseguiu observar transições de dois fótons na região ótica do espectro, utilizando um laser de rubi. Abella observou a transição  $6S_{1/2} \rightarrow 9D_{3/2}$ , aproveitando a coincidência natural entre o dobro da frequência do laser de rubi e a transição em questão. No césio, as transições aos níveis  $9D_{5/2}$  e  $9D_{3/2}$  correspondem às energias 28.836 e 28.829  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são próximas do dobro da energia do fóton do laser de rubi (14.400  $\text{cm}^{-1}$ ) e suas paridades coincidem com a paridade do estado fundamental. A largura da linha Doppler para estas transições é 0,04  $\text{cm}^{-1}$ , que é muito menor do que a diferença entre o dobro da energia do fóton do laser e a energia da transição, que é da ordem de 30  $\text{cm}^{-1}$ . Usou-se variações de temperatura para sintonizar a frequência de ressonância exata. A absorção de dois fótons foi detectada observando a fluorescência de comprimento de onda 5847 Å, correspondendo a transição espontânea  $9D_{3/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ . Por esta época, o pouco desenvolvimento do sistema de sintonia da fonte de luz, condicionava os experimentos nesta área a coincidências eventuais entre a fonte de excitação e o meio absorvente, que foi justamente o maior problema enfrentado por Abella, que não pode alcançar o estado  $9D_{5/2}$  devido à falta de sintonia do laser.



**Fig.1.1** Esquema de excitação à dois fótons usado por Abella, no césio.

Em 1970, um impulso, neste campo, foi dado por Vasilenko e co-autores (1.4) que propuseram um esquema geométrico-apropriado para absorção de dois fótons e a possibilidade de eliminação do efeito Doppler. Neste esquema, a amostra a ser estudada é colocada em uma cavidade de uma onda estacionária, a qual é representada por duas ondas viajando em sentidos opostos. Vasilenko previu a forma da curva de absorção, que é costituída por uma Lorentziana, que corresponde à absorção de um fóton de cada feixe, e que portanto apresenta-se livre do efeito Doppler, alargada na base por uma Gaussiana, que dá a absorção de dois fótons do mesmo feixe.

As demonstrações, iniciais, de absorção de dois fótons sem o efeito Doppler deram-se com os trabalhos simultâneos de vários grupos, em 1974. Dois grupos americanos e um grupo françês, trabalhando independentemente, observaram transições de dois

fótons, no sódio. O grupo de Levenson-Bloembergen (1.5) e o grupo francês de Biraben (1.6) e colaboradores observaram a transição  $3S \rightarrow 5S$ , enquanto outro grupo americano, o de Hänsch-Schawlow (1.7) observava a transição  $3S \rightarrow 4D$ . Os dois grupos que investigavam a transição  $3S \rightarrow 5S$ , utilizaram-se de lasers de corante pulsado, com luz linear e circularmente polarizada. Levenson-Bloembergen conseguiu resolver a estrutura hiperfina do estado  $5S$ , o que não foi conseguido por Biraben, devido a imprecisão do seu equipamento. O grupo de Hänsch utilizou um laser de corante de onda contínua com o qual, induziu transições  $3S \rightarrow 4D$ . A transição foi monitorada pela fluorescência - ultra-violeta emitida no passo  $4P \rightarrow 3S$  da cascata de emissão - espontânea do nível  $4D$ . Hänsch conseguiu resolver a estrutura fina do nível  $4D$ .

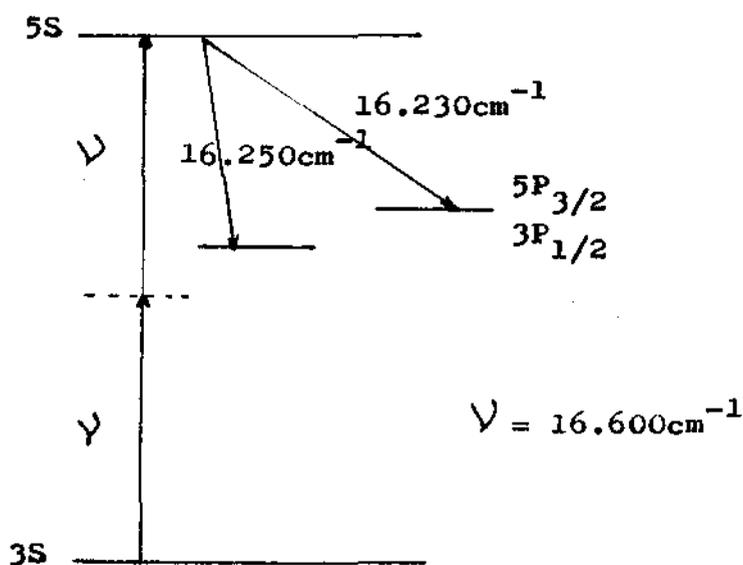


FIG.1.2 Esquema dos níveis de energia do átomo do sódio. Transições usadas pelos grupos Biraben e Levenson-Bloembergen. Neste experimento resolveu-se a estrutura hiperfina do estado  $5S$ .

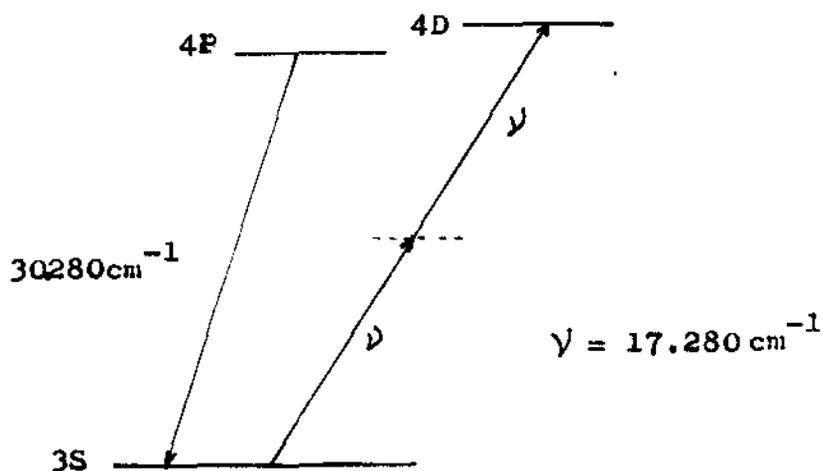


FIG.1.3 Transições no átomo de sódio, utilizadas pelo grupo Hänsch-Schawlow, para processos de dois fótons livre do efeito Doppler.

Em seguida Bjorkholm e Liao (1.8) mostraram que se pode obter crescimento da secção transversal de absorção de dois fótons quando se tem estados intermediários reais, ressonantes com a frequência de um dos lasers. Utilizou-se dois lasers de frequências diferentes para estudar a transição  $3S \rightarrow 4D$  do sódio, com os níveis 3P como estados intermediários. Enquanto um feixe é mantido em frequência fixa, sintoniza-se com a outra frequência a transição de dois fótons. Observou-se um crescimento de  $10^7$  nas secções de choque quando a frequência fixa é ressonante com os estados intermediários  $3P_{1/2,3/2}$ . Observou-se, também que, quando a frequência fixa cai entre estes dois estados intermediários, a secção de choque cai abruptamente em consequência da interferência destrutiva das contribuições do dois estados intermediários.

Um átomo pode absorver dois ou mais fótons e evoluir de um estado inicial  $|i\rangle$  para um estado final  $|f\rangle$ , cuja energia seja a soma das energias desses fótons. Existem dois processos físicos distintos de se dar essa absorção:

### A) ABSORÇÃO À DOIS PASSOS

Neste processo o átomo evolui do estado inicial para um estado intermediário real pela absorção de energia  $\hbar\omega_1$  e em seguida evolui para um estado final pela absorção de outro fóton de energia  $\hbar\omega_2$ . Cada uma dessas etapas é um processo de primeira ordem. Cada um desses passos é fisicamente independente do outro e se a probabilidade do átomo passar ao estado intermediário for  $\mathcal{P}_1$  e a deste ao estado final for  $\mathcal{P}_2$ , podemos escrever a probabilidade do átomo passar do estado inicial ao final como o produto das probabilidades  $\mathcal{P}_1$  e  $\mathcal{P}_2$ . Neste caso - podemos dizer que o átomo absorveu primeiramente o fóton de energia  $\hbar\omega_1$  para depois absorver o fóton de energia  $\hbar\omega_2$  e que o inverso não acontece, pois o átomo não tem condições de evoluir para o mesmo estado intermediário absorvendo primeiramente o fóton de energia  $\hbar\omega_2$ .

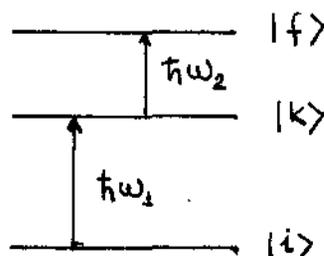


FIG.1.4 Representação de transições à dois passos.

O átomo evolui do estado inicial, através de estados virtuais, até o estado final, pela absorção simultânea de dois fótons. É um processo de segunda ordem e a probabilidade de que ele ocorra não pode ser escrita como o produto das probabilidades de absorção dos fótons individuais. Contrariamente ao processo à dois passos a ordem de absorção dos fótons, neste processo é indistinguível. Como o tratamento do nosso sistema quântico se dá apenas na aproximação de dois níveis, a exigência de que pelo menos um dos estados não tenha paridade bem definida deve ser satisfeita. Quando os autoestados tem paridade bem definida, a transição de dois fótons ocorre entre estados de mesma paridade.

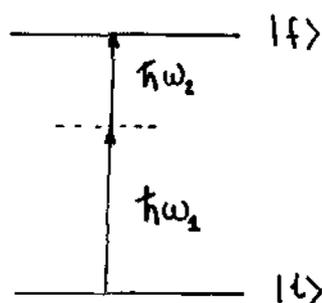


FIG.1.5 Representação de transições de dois fótons em um sistema de dois níveis.

### C) ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS SEM O EFEITO DOPPLER (1.9)

É sabido que a velocidade dos átomos (ou moléculas) num vapor (ou gás) produz um efeito drástico de alargamento de linha. Na região ótica do espectro, este alargamento é cem a mil vezes maior do que o alargamento natural da transição. Este fato não permite, salvo por processos especiais, obter-

se um espectro com resolução maior do que a largura Doppler. Uma das formas de eliminar o efeito Doppler é através da absorção de dois fótons livre do efeito Doppler. A técnica empregada neste processo é a seguinte: um átomo é colocado numa célula sob a ação de dois feixes de luz viajando na mesma direção mas em sentidos contrários. As frequências desses feixes podem ser iguais ou diferentes. Essa situação é descrita no referencial do laboratório e no referencial solidário ao átomo nas figuras 1.6a,b respectivamente.

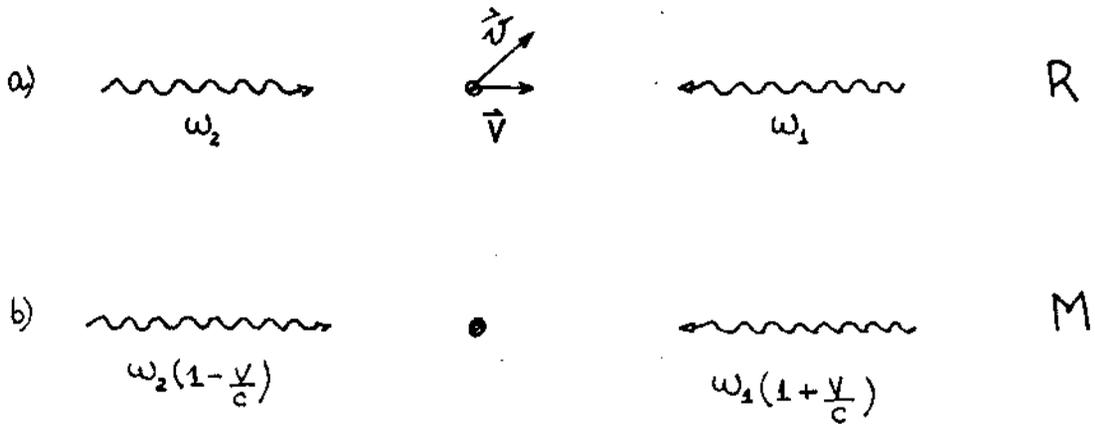


FIG.1.6 Interação de frequências num processo de dois fótons. R representa o referencial do laboratório, enquanto que M representa o ligado ao átomo.

Em presença desses feixes o átomo pode tomar um fóton de cada feixe ou tomar dois fótons de um único feixe. Se o átomo tomar um fóton de cada feixe o balanço de energia é o seguinte:

$$\hbar\omega_2 \left[1 + \frac{v}{c}\right] + \hbar\omega_1 \left[1 - \frac{v}{c}\right] = \hbar(\omega_1 + \omega_2) + \frac{\hbar v}{c}(\omega_1 - \omega_2) = \hbar\omega_0 \quad (1.2.01)$$

No caso do átomo tomar dois fótons de um único feixe temos:-

$$2\hbar\omega_1\left[1+\frac{v}{c}\right] = 2\hbar\omega_1 + 2\hbar\omega_1\frac{v}{c} = \hbar\omega_0$$

$$2\hbar\omega_2\left[1-\frac{v}{c}\right] = 2\hbar\omega_2 - 2\hbar\omega_2\frac{v}{c} = \hbar\omega_0 \quad (1.2.02)$$

onde  $\hbar\omega_0$  é a energia de separação dos níveis inicial e final. Na condição de ressonância, na qual a soma das energias dos dois fótons se iguala à energia da transição considerada, a frequência de ressonância é deslocada em todos os casos pela componente  $v$  da velocidade do átomo ao longo da direção de propagação dos feixes de luz. Esse deslocamento, quando os dois fótons são do mesmo feixe é grande o suficiente para produzir um pico de absorção muito mais largo do que a largura de linha natural da transição. No entanto, quando o átomo absorve um fóton de cada feixe, o deslocamento produzido na frequência de ressonância - depende das diferenças entre as frequências dos feixes. No caso particular em que essas frequências são iguais, o deslocamento da frequência de ressonância se anula e portanto se torna independente da velocidade da partícula. Neste caso todos os átomos independentemente de sua velocidade estão em ressonância com os dois feixes e a largura de linha da transição se torna a largura de linha natural.

#### D) EFEITO DOPPLER RESIDUAL (1.10)

Havíamos visto que quando o átomo absorve um fóton - de cada feixe, há um deslocamento da frequência de ressonância dado por

$$\Delta\omega_R = \frac{v}{c}[\omega_1 - \omega_2] \quad (1.2.03)$$

Temos que considerar, no entanto a distribuição de velocidades de Maxwell. A distribuição de uma componente da velocidade de uma partícula de massa  $m$ , de um gás à temperatura absoluta  $T$  é dada por:

$$F(v) = n \left[ \frac{m}{2\pi K_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2K_B T} \right] dv \quad (1.2.04)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $n$  o número de partículas por unidade de volume. Define-se como  $\Delta V_G$ , a largura da curva de distribuição de velocidade, calculada como sendo o dobro do intervalo de velocidade com o qual o valor máximo da curva de velocidade se reduz à metade.

$$\Delta V_G = 2(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2K_B T}{m}} \quad (1.2.05)$$

Se  $V$  é a componente da velocidade da partícula ao longo da direção dos feixes de luz e como  $\omega = \omega_0 (1 + \frac{V}{c})$ , temos em função das frequências

$$F(\omega, \omega_0) = n \left[ \frac{m}{2\pi K_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{c}{\omega_0} \exp \left[ -\frac{m}{2K_B T} \left[ \frac{c}{\omega_0} (\omega - \omega_0) \right]^2 \right] \quad (1.2.06)$$

o que nos dá para a largura Doppler, definida da mesma forma que  $\Delta V_G$

$$\Delta \omega_D = 2 \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2K_B T}{m} \ln 2} \quad (1.2.07)$$

e a distribuição das frequências em função deste parâmetro é

$$g(\omega, \omega_0) = \frac{n}{\pi^{1/2}} \frac{2(\ln 2)^{1/2}}{\Delta\omega_D} \exp \left[ -\frac{4(\ln 2)(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2} \right] \quad (1.2.08)$$

Com isto podemos calcular o alargamento Doppler residual para duas frequências diferentes como

$$\Delta\omega_R = 2(\ln 2)^{1/2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{c} \right| \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.2.09)$$

## CAPITULO II

### 2.1 INTRODUÇÃO

12

O sistema físico em consideração é um gás(ou vapor), constituído por moléculas(ou átomos) em interação com ondas eletromagnéticas planas e monocromáticas produzidas por lasers. A soma das frequências dos lasers está próxima de uma dada transição da molécula ou do átomo em consideração e, dessa forma, nos restringiremos à um sistema de dois níveis de energia. O elemento do ensemble estatístico é uma molécula no banho térmico constituído pelas demais moléculas do gás. O nosso principal objetivo é estudar a absorção de dois fótons livre do efeito Doppler. Como passo preliminar, caracterizaremos a teoria de absorção de dois fótons em geral, na presença do efeito Doppler. Isto nos possibilitará distinguir mais claramente um processo do outro, além de se constituir num estudo em si. Estes cálculos são feitos em aproximações sucessivas usando o tratamento perturbativo para resolver diretamente a equação de Schrödinger como também para resolver o modelo vetorial de Feynman, Vernon e Hellwarth. Este modelo representa, como veremos, um auxiliar muito importante nos cálculos, pois é formulado em termos de combinações convenientes das amplitudes de probabilidade de ocupação dos diversos estados de energia do sistema.

### 2.2 HAMILTONIANA

Vamos tratar o problema pelo método perturbativo, de forma que a Hamiltoniana pode ser escrita como soma de dois ter

mos: um independente do tempo, que representa a energia do átomo não perturbado e outro dependente do tempo, que é a perturbação do átomo pela onda eletromagnética; então

$$H = H_0 + V(t) \quad (2.2.01)$$

$H_0$  possui um conjunto completo de autofunções  $|n\rangle$  tal que

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2.2.02)$$

onde  $E_n$  é a energia do enésimo nível não perturbado, enquanto  $V(t)$  acopla os diversos estados do átomo permitindo que ocorram transições.

Usaremos inicialmente a representação de Schrödinger para o vetor de estado, que é escrito como:

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n(t) \exp(-i\omega_n t) |n\rangle \quad (2.2.03)$$

Temos interesse em determinar os coeficientes  $C_n(t)$  com os quais obteremos informações sobre as transições que ocorram no sistema. Para isto  $|\Psi\rangle$  deve ser solução da equação de Schrödinger-

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle \quad (2.2.04)$$

Usando (2.2.01) e (2.2.03) em (2.2.04), obtemos:

$$i\hbar \dot{C}_k = \sum_n C_n(t) V_{kn} \exp(i\omega_{kn} t) \quad (2.2.05)$$

onde

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$$

e

$$V_{kn}(t) = \langle k | V(t) | n \rangle$$

Um conjunto de átomos ou moléculas que não interagem entre si e que pode ser tratado na aproximação de dois níveis, quando submetidos a influência de uma perturbação, tem como Hamiltoniana (2.1)

$$H = H_0 + V(t) \quad (2.3.01)$$

e função de onda de cada elemento individual

$$\Psi(t) = C_1(t)\Psi_1 + C_2(t)\Psi_2 \quad (2.3.02)$$

onde  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são dois autoestados do operador  $H_0$ , com autovalores respectivamente  $E_1$  e  $E_2$ . As propriedades físicas do sistema são calculadas resolvendo-se a equação de Schrödinger para os coeficientes  $C_1(t)$  e  $C_2(t)$ , os quais não dão, diretamente, os valores dos observáveis físicos reais. O que fizeram Feynman, Vernon e Hellwarth, em 1957, foi construir três funções reais, a partir dos coeficientes da função de onda, as quais tem significado direto e que são ainda as três componentes de um vetor  $\vec{R}(R_1, R_2, R_3)$  e são dadas por:

$$\begin{aligned} R_1 &= C_1 C_2^* + C_2 C_1^* \\ R_2 &= i(C_1 C_2^* - C_2 C_1^*) \\ R_3 &= C_2 C_2^* - C_1 C_1^* \end{aligned} \quad (2.3.03)$$

A componente  $R_3$  está ligada ao valor esperado do operador  $H_0$  e mede diretamente a diferença de população entre os níveis, ou seja

$$\langle H_0 \rangle = \int \Psi^* H_0 \Psi dV = \Delta E R_3 \quad (2.3.04)$$

onde  $\Delta E$  é a metade da energia de separação dos níveis, e o fato de se usar um referencial particular, não implica em perda de generalidade do modelo vetorial.

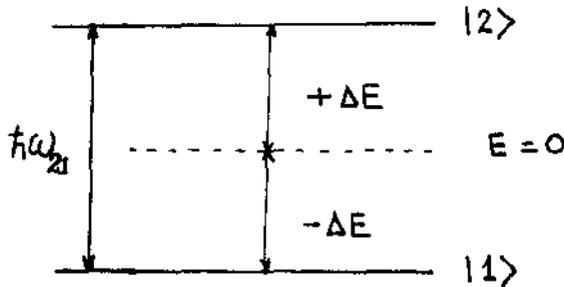


Fig.2.1 Esquema de dois níveis utilizado por Feynman et al.

O valor esperado do operador interação, que provoca as transições, é na maioria das vezes, de grande interesse na descrição das propriedades físicas do material, e no modelo vetorial, ele está inteiramente relacionado com a componente  $R_1$ . Ou seja

$$\langle V \rangle = \int \psi^* V \psi d(\text{Vol}) = V_{12} R_1 + V_{11} R_0 \quad (2.3.05)$$

onde fizemos  $V_{12}$  real,  $V_{11} = V_{22}$ .  $R_0$  é o módulo do vetor  $R$ , sendo consequência direta da definição das três componentes e é expresso como

$$R_0 = \sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2} \quad (2.3.06)$$

$$R_0 = C_1 C_1^* + C_2 C_2^*$$

Para transições dipolares elétricas ou magnéticas,  $R_1$  está relacionado com a componente da polarização ou magnetização ao longo do campo elétrico ou magnético respectivamente.

A equação de movimento de  $\vec{R}$  pode ser obtida através da equação de Schrödinger; pela substituição da função de onda, de onde se pode tirar expressões para as derivadas temporais -

dos coeficientes que são usados nas derivadas das componentes  $R_i$ . Feito isto podemos escrever:

$$\begin{aligned}\dot{R}_1 &= \omega_2 R_3 - \omega_3 R_2 \\ \dot{R}_2 &= \omega_3 R_1 - \omega_1 R_3 \\ \dot{R}_3 &= \omega_1 R_2 - \omega_2 R_1\end{aligned}\tag{2.3.07}$$

com

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{V_{21} + V_{12}}{\hbar} \\ \omega_2 &= \frac{i(V_{21} - V_{12})}{\hbar} \\ \omega_3 &= \omega_{21} + \frac{V_{22} - V_{11}}{\hbar}\end{aligned}\tag{2.3.08}$$

A expressão (2.3.07) é exatamente o arranjo de um produto vetorial, ou seja  $\vec{\omega} \times \vec{R}$ . Desta forma podemos expressar  $\dot{\vec{R}}$  como

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{R}\tag{2.3.09}$$

que é exatamente como a equação da precessão do spin ao redor do campo magnético. Neste caso  $\vec{R}$  precessiona ao redor do vetor perturbativo  $\vec{\omega}$ .

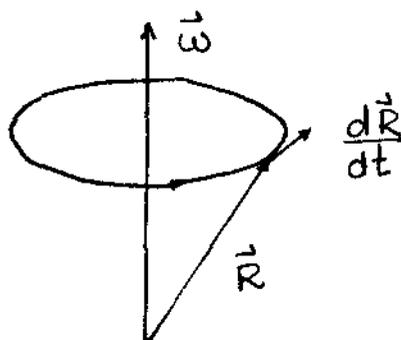


Fig.2.2 Precessão do vetor  $\vec{R}$  em torno do vetor  $\vec{\omega}$ .

Vamos considerar a equação (2.2.05) para tratar um sistema material ideal de dois níveis. Inicialmente não levaremos em conta os processos de relaxação. Resolveremos da maneira usual através de Teoria de Perturbação Dependente do Tempo.

Logo:

$$i\hbar\dot{C}_1 = C_1 V_{11} + C_2 V_{12} \exp(i\omega_{12}t) \quad (2.4.01)a$$

$$i\hbar\dot{C}_2 = C_1 V_{21} \exp(i\omega_{21}t) + C_2 V_{22} \quad (2.4.01)b$$

Considerando o átomo no estado inicial, temos  $C_1^{(0)} = 1$  e  $C_2^{(0)} = 0$ ; de forma que podemos escrever em primeira ordem

$$i\hbar\dot{C}_1^{(1)} = C_1^{(0)} V_{11} \quad (2.4.02)a$$

$$i\hbar\dot{C}_2^{(1)} = C_1^{(0)} V_{21} \exp(i\omega_{21}t) \quad (2.4.02)b$$

Consideremos uma perturbação harmônica

$$V(t) = W(\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (2.4.03)$$

onde  $W$  é independente do tempo. Levando (2.4.03) em (2.4.02)b temos

$$C_2^{(1)} = -\frac{W_{21}}{\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega)t} - 1}{\omega_{21} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega)t} - 1}{\omega_{21} - \omega} \right] \quad (2.4.04)$$

onde usamos o fato de  $C_2(0) = 0$ . O primeiro termo é muito menor do que o segundo para valores de  $\omega$  da ordem de  $\omega_{21}$ , e portanto pode ser abandonado; desta forma podemos calcular o módulo quadrado de (2.4.04) como

$$\mathcal{P}(\omega) = \frac{4|W_{21}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2(\omega_{21}-\omega)t/2}{(\omega_{21}-\omega)^2} \quad (2.4.05)$$

que é a probabilidade que ocorra uma transição  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  pela absorção de um único fóton. Procuraremos, agora, uma expressão análoga, em segunda ordem, para absorção de dois fótons. A equação (2.4.01)b em segunda ordem é

$$i\hbar\dot{C}_2^{(2)} = C_1^{(1)}V_{21} \exp(i\omega_{21}t) + C_2^{(1)}V_{22} \quad (2.4.06)$$

Calculando  $C_1^{(1)}$  de (2.4.02), temos

$$C_1^{(1)} = -\frac{W_{11}}{\hbar\omega} \left[ e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \right] \quad (2.4.07)$$

que levada a eq. (2.4.06) e integrando obtém-se

$$C_2^{(2)} = \frac{W_{22}W_{11}}{\hbar^2} \left[ \frac{e^{i(\omega_{21}-2\omega)t} - 1}{(\omega_{21}-\omega)(\omega_{21}-2\omega)} \right] - \frac{W_{11}W_{21}}{\hbar^2\omega} \left[ \frac{e^{i(\omega_{21}-2\omega)t} - 1}{\omega_{21}-2\omega} \right] \quad (2.4.08)$$

onde desprezamos os termos de alta frequência. Ou ainda

$$\mathcal{P}(2\omega) = \frac{4|W_{21}|^2}{\hbar^4} \left[ \frac{W_{22}}{\omega_{21}-\omega} - \frac{W_{11}}{\omega} \right]^2 \frac{\text{sen}^2(\omega_{21}-2\omega)t/2}{(\omega_{21}-2\omega)^2} \quad (2.4.09)$$

que para  $\omega \approx \frac{\omega_{21}}{2}$  fica

$$\mathcal{P}(2\omega) = \frac{16|W_{21}|^2 |W_{22}-W_{11}|^2}{\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \frac{\text{sen}^2(\omega_{21}-2\omega)t/2}{(\omega_{21}-2\omega)^2} \quad (2.4.10)$$

Comparando as soluções (2.4.05) e (2.4.10), vemos que:

A transição de um fóton depende do quadrado do elemento de matriz que acopla os dois estados, enquanto que a transição de

dois fótons, além dessa dependência, depende também do quadrado da diferença dos elementos diagonais da matriz de interação e do inverso do quadrado da energia da transição; e para que ocorram transições de dois fótons num sistema de dois níveis, é necessário que pelo menos um elemento diagonal da matriz de interação seja não nulo.

O caso particular em que um dos elementos diagonais da matriz de interação é nulo nos permite escrever (2.4.09) como

$$P(2\omega) = \frac{4|W_{21}|^2 |W_{22}|^2 \operatorname{sen}^2(\omega_{21} - 2\omega)t/2}{\hbar^4 (\omega_{21} - \omega)^2 (\omega_{21} - 2\omega)^2} \quad (2.4.11)$$

É importante notar que a expressão  $P(2\omega)$  não pode ser escrita como sendo o produto de probabilidades individuais da forma da expressão (2.4.05). Para que isto acontecesse o termo  $\omega_{21} - 2\omega$  deveria ser substituído por  $\omega_{21} - \omega$ , o que nos daria um processo de absorção à dois passos, com o átomo absorvendo dois fótons independentemente. Neste caso a energia seria conservada em cada uma das absorções e seria necessário um estado intermediário real. A presença do termo  $\omega_{21} - 2\omega$  implica que a conservação da energia só pode se dar à medida que o átomo absorve simultaneamente dois fótons de frequência  $\frac{\omega_{21}}{2}$  (2.2)

Podemos comparar as magnitudes  $P(\omega)$  e  $P(2\omega)$ , lembrando que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{sen}^2 x}{x^2} = 1 \quad (2.4.12)$$

de forma que no limite

$$\omega \rightarrow \omega_{21} \quad \text{e} \quad \omega \rightarrow \frac{\omega_{21}}{2}$$

teremos respectivamente, na condição de ressonância perfeita

$$\mathcal{P}(\omega) = \frac{|W_{21}|^2 t^2}{\hbar^2} \quad (2.4.13a)$$

$$\mathcal{P}(2\omega) = \frac{4 |W_{21}|^2 |W_{22} - W_{11}|^2 t^2}{\hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \quad (2.4.13b)$$

Tomando a razão entre estes dois termos, temos

$$\mathcal{P}(2\omega) = \frac{4 |W_{22} - W_{11}|^2}{(\hbar \omega_{21})^2} \mathcal{P}(\omega) \quad (2.4.14)$$

Como  $\hbar \omega_{21} \gg |W_{22} - W_{11}|$  temos que  $\mathcal{P}(2\omega) \ll \mathcal{P}(\omega)$ .

## 2.5 Modelo envolvendo processos de relaxação (2.3)

Um átomo excitado, devido ao tempo de vida finito do estado excitado, executa transições para o estado fundamental, através de transições espontâneas. As colisões e a interação dipolo-dipolo também provocam a relaxação dos estados excitados. Estes efeitos, atuam em todos os elementos do ensemble, homogêneamente e provocam o alargamento de linha homogêneo. No nosso problema os processos de relaxação são tratados através de uma constante de decaimento  $\gamma$ , a ser incluída na equação (2.2.05) da maneira usual, ou seja

$$i\hbar(\dot{c}_k + \gamma_k c_k) = \sum_n c_n(t) V_{kn} \exp(i\omega_{kn} t) \quad (2.5.01)$$

onde  $\gamma_k$  é a razão de decaimento do nível  $k$ . Para dois níveis - (2.5.01) torna-se

$$i\hbar(\dot{C}_1 + \gamma_1 C_1) = C_1 V_{11} + C_2 V_{12} \exp(i\omega_{12} t) \quad (2.5.02)a$$

$$i\hbar(\dot{C}_2 + \gamma_2 C_2) = C_1 V_{21} \exp(i\omega_{21} t) + C_2 V_{22} \quad (2.5.02)b$$

Usando o mesmo método anterior, supondo o átomo inicialmente no estado fundamental e tomando uma perturbação harmônica, a equação (2.5.02) permite-nos escrever

$$C_2^{(1)} = -\frac{W_{21}}{\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega)t} - e^{-\gamma_2 t}}{\omega_{21} + \omega - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega)t} - e^{-\gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega - i\gamma_2} \right\} \quad (2.5.03)$$

Num cálculo de segunda ordem, para dois fótons, obtém-se

$$C_2^{(2)} = \frac{W_{21}}{\hbar^2} \left\{ \frac{W_{22}}{\omega_{21} - \omega - i\gamma_2} - \frac{W_{11}}{\omega + i\gamma_1} \right\} \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega)t} - e^{-\gamma_2 t}}{\omega_{21} - 2\omega - i\gamma_2} \quad (2.5.04)$$

que dá para

$$\mathcal{P}(2\omega, \gamma_2) = \frac{4|W_{21}|^2 |W_{22} - W_{11}|^2}{\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos(\omega_{21} - 2\omega)t}{(\omega_{21} - 2\omega)^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (2.5.05)$$

onde utilizamos o fato que  $\gamma_2^2 \ll (\omega_{21} - \omega)^2$ .  $\mathcal{P}(2\omega, \gamma_2)$  está de acordo com sua análoga (2.4.10) obtida na secção anterior, quando fazemos  $\gamma_2 \rightarrow 0$ . A inclusão da relaxação melhora a solução da probabilidade de transição de dois fótons; transformando uma de regime transiente, onde o átomo oscila entre os estados inicial e final indefinidamente noutra que evolui através de um transiente para um valor constante. Estas duas soluções estão representadas na fig. 2.3, onde várias soluções foram sobrepostas para diferente valores de  $\gamma_2$ . A fig. 2.4 mostra a dependência de  $\mathcal{P}(2\omega)$  e  $\mathcal{P}(2\omega, \gamma_2)$  em função da desintonia  $\Delta = \omega_{21} - 2\omega$ , para um determinado tempo  $t$ . Para  $t \rightarrow \infty$

$$\mathcal{P} = \frac{4|W_{21}|^2 |W_{22} - W_{11}|^2}{\hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \frac{\hbar}{\Delta \omega_H / 2} g(\Omega) \quad (2.5.06)$$

onde

$$g(\Omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta \omega_H / 2}{[\Omega^2 + (\Delta \omega_H / 2)^2]} \quad (2.5.07)$$

é uma Lorentziana de largura  $\Delta \omega_H = 2\gamma_2$

Devemos, no entanto, somar as probabilidades da molécula efetuar uma transição, no tempo  $t$ , para todo  $\Omega$ . Para isto escrevemos:

$$\mathcal{P} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(\Omega) d\Omega \quad (2.5.08)$$

O que nos dá para o sistema sem amortecimento e amortecido respectivamente

$$\mathcal{P}_s = A \hbar t \quad (2.5.09)$$

$$\mathcal{P}_R = \frac{A \hbar}{4\gamma_2} \left\{ 1 - e^{-2\gamma_2 t} \right\} \quad (2.5.10)$$

$$A = \frac{16 |W_{21}|^2 |W_{22} - W_{11}|^2}{\hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2}$$

A fig.2.5 mostra as curvas para  $\mathcal{P}_s$  e  $\mathcal{P}_R$  em função do tempo, onde se pode ver como a inclusão do amortecimento transforma - uma solução, linear no tempo, noutra, onde a probabilidade de excitação à dois fótons não transcende para tempos crescentes, mas evolui para valores constantes.

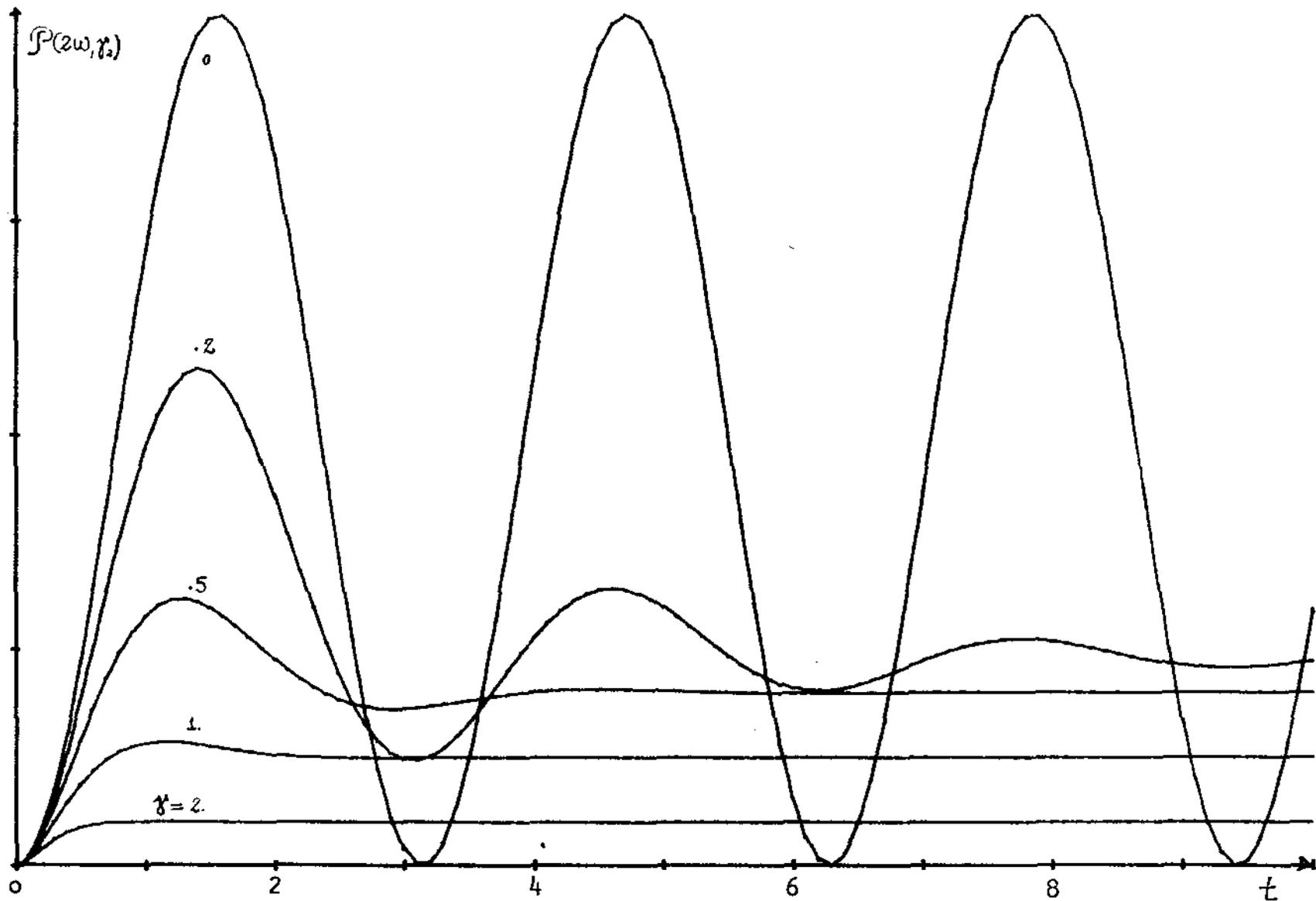


Fig.2.3 Comparação da probabilidade de transição de dois fótons para diferentes taxas de relaxação.  $\gamma_2$  e o tempo estão parametrizados em unidades de  $\Omega$ , enquanto  $\mathcal{P}(2w, \gamma_2)$  está em unidades arbitrárias.

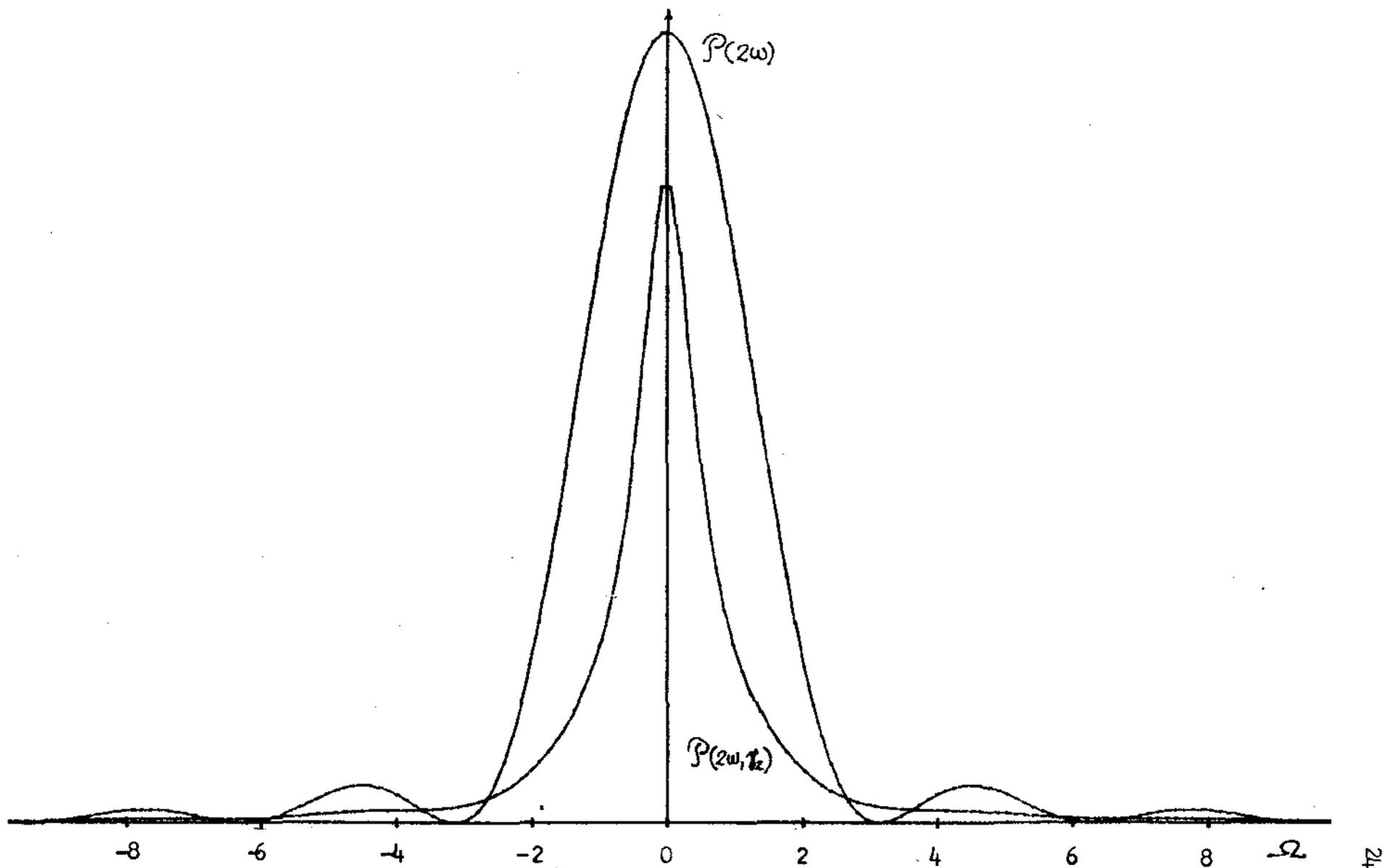


Fig.2.4  $P(2w)$  e  $P(2w, \frac{1}{2})$  em função da desintonia  $\Omega = \omega_{z_1} - 2w$ , parametrizada em unidades de  $\frac{1}{2}$ . As probabilidades estão em unidades arbitrárias.

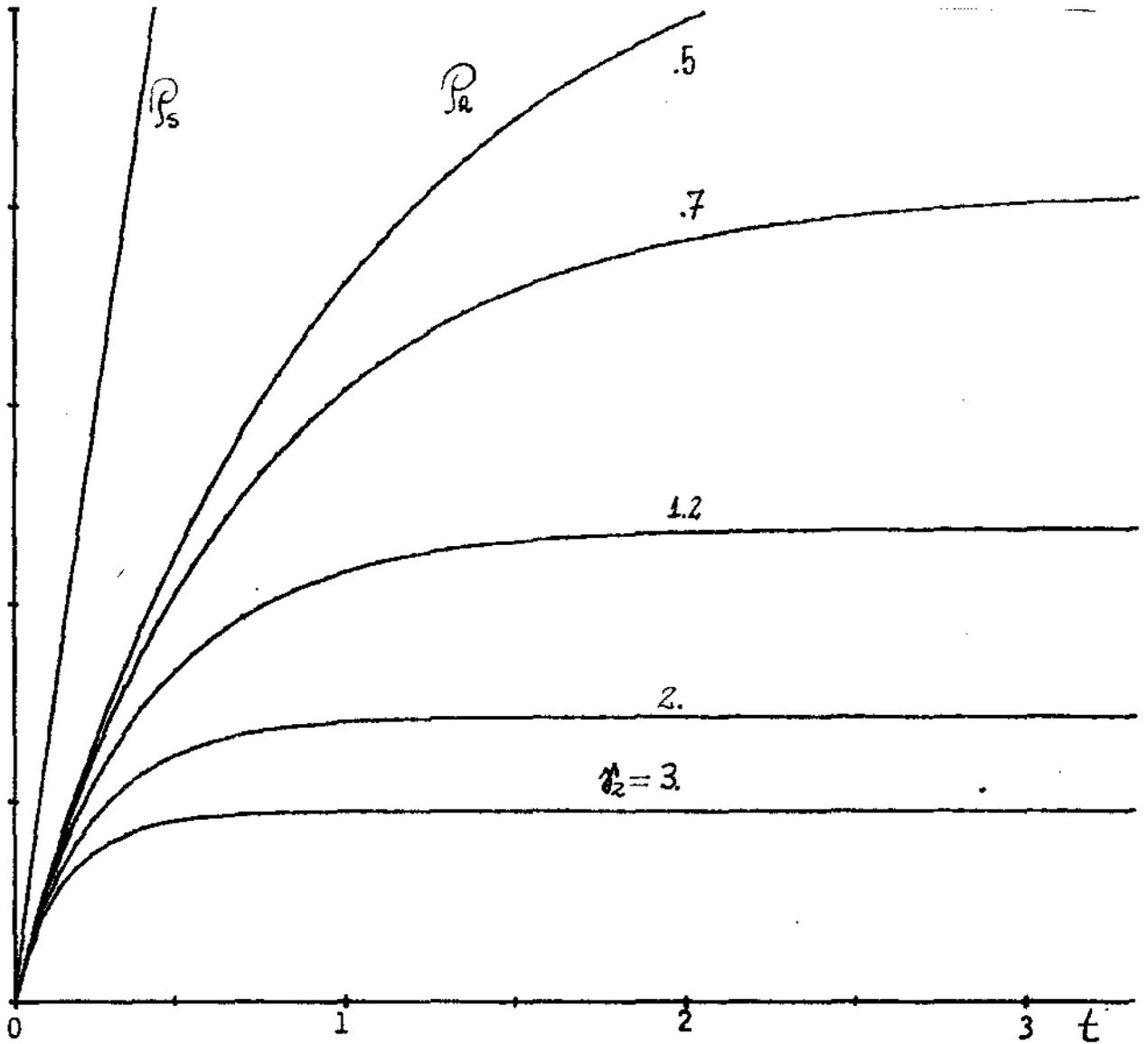


Fig.2.5 Gráficos de  $P_S$  e  $P_R$  para diferentes relaxações. O tempo está parametrizado em unidades de  $\frac{1}{12}$  e  $P$  em unidades arbitrárias.

3.1 INCLUSÃO DA VELOCIDADE DA MOLÉCULA

Vamos incluir, aqui, os efeitos provocados pela velocidade da molécula na absorção simultânea de dois fótons. A perturbação  $V(t)$  será tratada como a interação entre o campo elétrico - da luz e o momento de dipolo elétrico da molécula. Duas ondas, planas e monocromáticas, de mesma frequência e mesma amplitude, compõem o campo elétrico total, propagando-se através da amostra em sentidos contrários. A direção de propagação das ondas é tomada ao longo de  $\hat{z}$ . Tais condições podem ser obtidas fazendo-se o feixe de luz voltar sobre si mesmo, através da reflexão por um espelho, de forma que a luz incidente e a refletida possam passar pela amostra, ou a amostra pode ser montada dentro da cavidade de oscilação do laser.

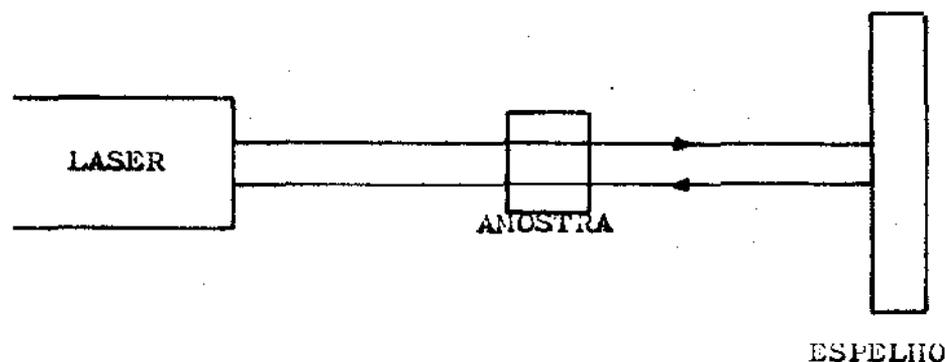


FIG.3.1 Esquema para excitação à dois fótons.

Escrevemos então para a perturbação e para o campo elétrico

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (3.1.01)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kZ) + \vec{E}_0 \cos(\omega t + kZ) \quad (3.1.02)$$

Em relação ao referencial R, do laboratório, uma molécula tem sua posição ao longo do eixo  $\hat{z}$  dada por

$$z = z_0 + vt \quad (3.1.03)$$

onde  $v$  é a velocidade ao longo da direção  $\hat{z}$  e  $z_0$  sua posição inicial. Os argumentos da função cosseno em (3.1.02) tornam-se respectivamente

$$\omega_- = (1-v/c)\omega - \varphi_0 \quad (3.1.04)$$

$$\omega_+ = (1+v/c)\omega + \varphi_0 \quad (3.1.05)$$

com  $\varphi_0 = kz_0$ . Em relação ao referencial M, solidário à molécula, sua velocidade é zero e a situação é descrita através de lasers cuja frequência aparente é  $\omega_+$  e  $\omega_-$ . Então

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_- t - \varphi_0) + \vec{E}_0 \cos(\omega_+ t + \varphi_0) \quad (3.1.06)$$

$$e \quad \vec{V} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \left[ \cos(\omega_- t - \varphi_0) + \cos(\omega_+ t + \varphi_0) \right] \quad (3.1.07)$$

Utilizando as equações (2.5.02), o método da Teoria de Perturbação e a equação (3.1.06) podemos escrever

$$c_2^{(1)} = \frac{i\mu_{12}E_0}{2\hbar} e^{-\gamma_2 t} \int_0^t e^{i\omega_2 t' + \gamma_2 t'} \left[ \cos(\omega_- t' - \varphi_0) + \cos(\omega_+ t' + \varphi_0) \right] dt'$$

$$c_1^{(1)} = \frac{i\mu_{11}E_0}{2\hbar} e^{-\gamma_1 t} \int_0^t e^{\gamma_1 t'} \left[ \cos(\omega_- t' - \varphi_0) + \cos(\omega_+ t' + \varphi_0) \right] dt'$$

onde os elementos de matriz do momento de dipolo elétrico são dados por

$$\vec{\mu}_{ij} = \int \psi_i^* \vec{\mu} \psi_j dV_0$$

Integrando, obtém-se

$$C_1^{(1)} = \frac{\mu_1 E_0}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega t - \phi_0)} - e^{-i\phi_0 - \gamma_1 t}}{\omega_- - i\gamma_1} - \frac{e^{-i(\omega t - \phi_0)} - e^{i\phi_0 - \gamma_1 t}}{\omega_- + i\gamma_1} \right. \\ \left. + \frac{e^{i(\omega_+ t + \phi_0)} - e^{i\phi_0 - \gamma_1 t}}{\omega_+ - i\gamma_1} - \frac{e^{-i(\omega_+ t + \phi_0)} - e^{-i\phi_0 - \gamma_1 t}}{\omega_+ + i\gamma_1} \right\} \quad (3.1.08)$$

$$C_2^{(1)} = \frac{\mu_2 E_0}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega_-)t - i\phi_0} - e^{-i\phi_0 - \gamma_2 t}}{\omega_{21} + \omega_- - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_-)t + i\phi_0} - e^{i\phi_0 - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_- - i\gamma_2} \right. \\ \left. + \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega_+)t + i\phi_0} - e^{i\phi_0 - \gamma_2 t}}{\omega_{21} + \omega_+ - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_+)t - i\phi_0} - e^{-i\phi_0 - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_+ - i\gamma_2} \right\} \quad (3.1.09)$$

As expressões (3.1.08,9) são utilizadas para calcular a aproximação de segunda ordem e obtemos, depois de desprezar os termos com frequências grandes no denominador

$$C_2^{(2)} = -\frac{\mu_1 \mu_2 E_0^2}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_-)t + 2i\phi_0} - e^{2i\phi_0 - \gamma_2 t}}{(\omega_- + i\gamma_1)(\omega_{21} - 2\omega_- - i\gamma_2)} + \right. \\ \left. + \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_+)t - 2i\phi_0} - e^{-2i\phi_0 - \gamma_2 t}}{(\omega_+ + i\gamma_1)(\omega_{21} - 2\omega_+ - i\gamma_2)} + \left[ \frac{1}{\omega_- + i\gamma_1} + \frac{1}{\omega_+ + i\gamma_1} \right] e^{i(\omega_{21} - \omega_+ - \omega_-)t - \gamma_2 t} \right\} \\ + \frac{\mu_{22} \mu_{21} E_0^2}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_-)t + 2i\phi_0} - e^{2i\phi_0 - \gamma_2 t}}{(\omega_{21} - \omega_- - i\gamma_2)(\omega_{21} - 2\omega_- - i\gamma_2)} + \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_+)t - 2i\phi_0} - e^{-2i\phi_0 - \gamma_2 t}}{(\omega_{21} - \omega_+ - i\gamma_2)(\omega_{21} - 2\omega_+ - i\gamma_2)} \right. \\ \left. + \left[ \frac{1}{\omega_{21} - \omega_+ - i\gamma_2} + \frac{1}{\omega_{21} - \omega_- - i\gamma_2} \right] \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_+ - \omega_-)t - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_+ - \omega_- - i\gamma_2} \right\} \quad (3.1.10)$$

Agrupando os termos, tomando o estado fundamental como o estado inicial e utilizando o fato de que  $\gamma_2^2 \ll (\omega_{21} - \omega)^2$  e  $\omega \approx \frac{\omega_{21}}{2}$

podemos escrever:

$$|C_2^{(\omega)}|^2 = \frac{|\mu_{21}|^2 (\omega_{21} - \omega_{11})^2 E_0^4}{4 \hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \left\{ \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos(\Omega + 2Kv)t}{(\Omega + 2Kv)^2 + \gamma_2^2} + \right. \\ \left. + \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos(\Omega - 2Kv)t}{(\Omega - 2Kv)^2 + \gamma_2^2} + 4 \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos \Omega t}{\Omega^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (3.1.11)$$

onde  $\Omega = \omega_{21} - 2\omega$ .

Para um tempo suficientemente grande, a expressão acima passa a independe do tempo e torna-se

$$\mathcal{P}(V, \Omega) = \frac{|\mu_{21}|^2 (\omega_{21} - \omega_{11})^2 E_0^4}{4 \hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \left\{ \frac{1}{(\Omega - 2Kv)^2 + \gamma_2^2} + \frac{1}{(\Omega + 2Kv)^2 + \gamma_2^2} + \frac{4}{\Omega^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (3.1.12)$$

Podemos interpretar estes três termos assim:

a) Os dois primeiros, dependentes da velocidade, são devidos ao fato da molécula absorver dois fótons do feixe incidente e dois fótons do feixe refletido respectivamente. Estes processos são independentes entre si o que resulta que as intensidades de absorção devido à cada um dos feixes são somados.

b) O último termo, independente da velocidade, é devido a interação entre os feixes. A molécula absorve um fóton de cada feixe. Não se pode distinguir entre o processo da molécula absorver primeiramente um fóton do feixe incidente e depois um fóton do feixe refletido, do processo inverso. Estes dois processos indistinguíveis são somados fazendo com que apareça o fator 4 no termo independente de  $V$ .

### 3.2 O TRANSIENTE - CARACTERÍSTICAS GERAIS

O estudo aqui está restrito a resposta dada por cada grupo de moléculas com velocidade  $V$  na direção de propagação - dos feixes de luz, isto é, estamos considerando a resposta homogênea do gás à interação com os lasers. A expressão (3.1.11) é fortemente amortecida no tempo, dando origem a um comportamento transiente antes de se estabilizar num valor constante.

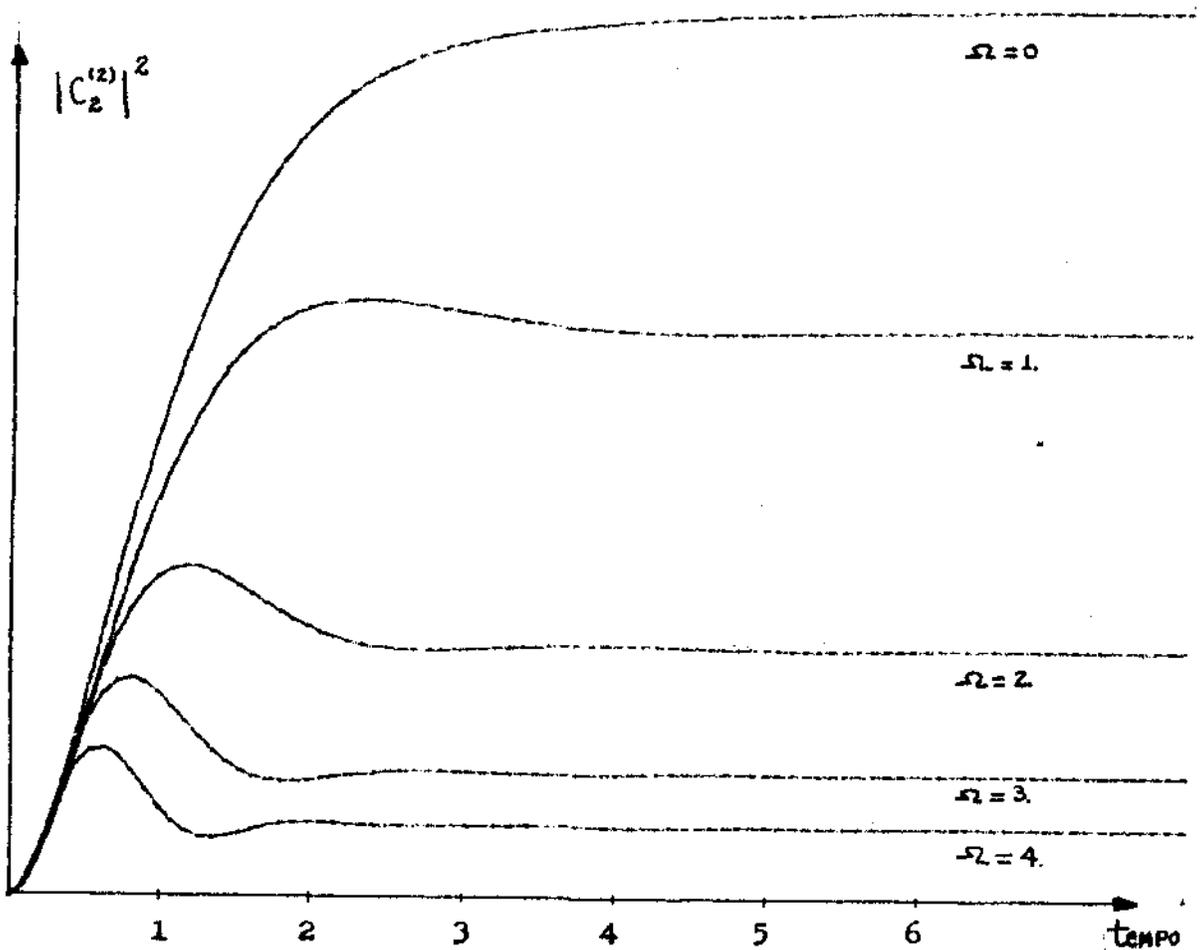


Fig.3.2 O transiente da probabilidade de excitação para diferentes desintonias  $\Omega = \omega_{21} - 2\omega$ . O tempo é medido em unidades de  $\frac{1}{\gamma_2}$ ,  $\Omega$  em unidades de  $\gamma_2$  e  $V$  em unidades de  $\frac{\gamma_2}{2K}$ .

A fig.3.2. mostra o transiente para diferentes de sintonias  $\Omega = \omega_2 - 2\omega$ . Estes gráficos foram obtidos parametrizando-se o tempo em unidades de  $\frac{1}{\gamma_2}$ , a velocidade do grupo de moléculas em unidades de  $\frac{\gamma_2}{2k}$  e a desintonia em unidades de  $\hat{\gamma}_2$ . Valores crescentes de  $\Omega$  produzem uma redução do valor estabilizado da probabilidade de transição, o que está perfeitamente de acordo com o fato que, quanto mais distante da sintonia de ressonância mais improvável se torna a transição de dois fótons. A relação entre as amplitudes do primeiro máximo e do valor estabilizado tende a aumentar enquanto que o tempo de alcance do primeiro máximo diminui para desintonias crescentes. É possível determinar, através de uma solução analítica, o tempo no qual a probabilidade de transição atinge seu valor máximo.

### 3.3 A FORMA DA LINHA HOMOGÊNEA

A forma da linha homogênea, para um grupo de moléculas com componente de velocidade  $V$  é constituída por três Lorentzianas de largura  $\Delta\omega_H = 2\hat{\gamma}_2$ . Uma delas, proveniente da interação dos dois feixes e centrada em  $\Omega = 0$ , enquanto que as outras duas provenientes de cada um dos feixes individualmente e centradas em  $\Omega = \pm 2kV$  respectivamente. A curva resultante é mostrada para diferentes  $V$ , onde parametrizou-se  $\Omega$  em unidades de  $\hat{\gamma}_2$  e  $V$  em unidades de  $\frac{\gamma_2}{2k}$ ; é fundamentalmente uma Lorentziana deformada simetricamente na base (fig.3.3). Esta deformação é que irá constituir, com a justaposição de infinitas curvas, para diferentes  $V$ , o alargamento Doppler residual da curva in-

homogênea (fig.3.4). Para  $V$  suficiente pequeno, a absorção de cada um dos feixes individuais é coberta pela absorção da interação dos feixes, livre do efeito Doppler, desaparecendo com isto a deformação residual e a forma da curva é uma Lorentziana pura (fig.3.5).

### 3.4 A FORMA DA CURVA INHOMOGÊNEA

Vamos calcular a forma da curva de absorção inhomogênea fazendo a integral da expressão (3.1.12) sobre a distribuição gaussiana (1.2.04)

$$F(v) = \frac{n}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \exp\left[-\left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^2\right] \quad (3.4.01)$$

onde definimos o parâmetro

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Dessa forma a integral a ser resolvida será

$$g(\Omega) = \frac{|\mu_{21}|^2 |\mu_{20} - \mu_{11}|^2 E_0^4}{4 \hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{(\Omega - 2Kv)^2 + \gamma_z^2} + \frac{1}{(\Omega + 2Kv)^2 + \gamma_z^2} + \frac{4}{\Omega^2 + \gamma_z^2} \right\} F(v) dv \quad (3.4.02)$$

A referência (3.1) nos permite expressar os dois primeiros ter

mos de (3.4.02) através de uma função tabelada, enquanto que o terceiro termo permite a integração direta. Então sabendo que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\alpha u^2} du}{(x \pm au)^2 + y^2} = \frac{\pi}{ay} \operatorname{Re} W(z) \quad (3.4.03)$$

onde  $W(z)$  é a função êrro de argumento complexo e

$$z = \frac{\sqrt{\alpha}}{a} (x + iy),$$

podemos escrever

$$g(\Omega) = \frac{\eta |\mu_{21}|^2 (\mu_{22} - \mu_{11})^2 E_0^4}{4 \hbar^2 (\hbar \omega_{21})^2} \left\{ \frac{2\sqrt{\pi}}{2K\bar{V}\gamma_2} \operatorname{Re} W\left(\frac{\Omega + i\gamma_2}{2K\bar{V}}\right) + \frac{4}{\Omega^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (3.4.04)$$

que é a forma da curva procurada. O comportamento da função  $W(x + iy)$  é conhecido, e o centro da curva encontra-se em  $x=0$  ou seja  $\Omega=0$ , que é quando se dá a sintonia perfeita entre a energia da transição e a soma da energia de dois fótons.

Foi desenvolvido um programa, em linguagem fortran, para o cálculo de  $g(\Omega)$ , tendo por base o desenvolvimento em série

$$W(z) = e^{-z^2} \left\{ 1 + i \frac{2z}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{2n+1}}{n! (2n+1)} \right\} \quad (3.4.05)$$

encontrado em (3.1). O programa imprime A, Z, W, T, V : A é característico da relaxação de cada sistema investigado e a parte real de Z representa a desintonia de dois fótons. Ambos os parâmetros são medidos em unidades de  $2K\bar{V}$ . W e T representam o primeiro e o segundo termos de (3.4.04) e V representa  $g(\Omega)$ .

Podemos comparar as amplitudes de pico das curvas homogênea e inhomogênea tomando a razão entre T e W. Obtemos então

$$R = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{A \operatorname{Re} \omega(iA)} \quad (3.4.06)$$

### 3.5 A dependência de V

Estudamos o comportamento da expressão (3.1.12) em função da componente da velocidade da molécula na direção de propagação dos feixes de luz, para várias taxas de relaxação. - Nota-se o aparecimento de um poço que se torna mais profundo com a diminuição de  $\gamma_2^*$ , e se torna cada vez mais raso, até desaparecer, para valores crescentes de  $\gamma_2^*$ . Podemos avaliar  $\gamma_2^*$ , para o qual se dá o aparecimento do poço, escrevendo os termos dependentes de V na expressão (3.1.12) como

$$f(V) = \frac{8K^2 V^2 + 2(\Omega^2 + \gamma_2^{*2})}{(\Omega - 2KV)^2 (\Omega + 2KV)^2 + \gamma_2^{*2} \{(\Omega^2 - 2KV)^2 + (\Omega^2 + 2KV)^2\} + \gamma_2^{*4}} \quad (3.5.01)$$

Derivando, e impondo condição de extremo para  $V = 0$ .

$$\frac{\partial f(V)}{\partial V} = \frac{16K^2 V (AV^4 + BV^2 + C) - (8K^2 V^2 + D)(4AV^3 + 2BV)}{(AV^4 + BV^2 + C)^2} \quad (3.5.02)$$

$$A = 16K^4 \quad B = 8K^2(\gamma_2^{*2} - \Omega^2)$$

$$C = (\gamma_2^{*2} + \Omega^2)^2 \quad D = 2(\gamma_2^{*2} + \Omega^2)$$

$$\frac{\partial f(0)}{\partial V} = 0 \quad (\text{extremo})$$

Calculando a segunda derivada e impondo condição de mínimo.

$$\frac{\partial^2 f(V)}{\partial V^2} = \frac{\{AV^4 + BV^2 + C\}^2 \{AV^4 + BV^2 + 16CK^2 + 4AV^3 + 2BV^2 16K^2\}}{\{AV^4 + BV^2 + C\}^4}$$

$$= \frac{\{AV^4 + BV^2 + C\}^2 \{(8KV^2 + D)(12AV^2 + 2B) + 16KV(4AV^3 + 2BV)\}}{\{AV^4 + BV^2 + C\}^4}$$

$$= \frac{\{(AV^4 + BV^2 + C)16KV - (8KV^2 + D)(4AV^3 + 2BV)\} \{2(AV^4 + BV^2 + C)(4AV^3 + 2BV)\}}{\{AV^4 + BV^2 + C\}^4} \quad (3.5.03)$$

$$\frac{\partial^2 f(V)}{\partial V^2} > 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{16K^2}{c} - \frac{2BD}{c^2} > 0 \quad (3.5.04)$$

Resolvendo (3.5.04) obtemos  $\gamma_2 < \sqrt{3} \Omega$ .

### 3.6 ESTUDO DA POLARIZAÇÃO

De acordo com o modelo vetorial para a equação de Schrödinger, desenvolvido por Feynman et al (2.1), podemos expressar o valor médio do momento de dipolo da forma

$$\langle \mu \rangle = \mu_{12} R_1 \quad (3.6.01)$$

onde  $R_1 = C_1 C_2^* + C_1^* C_2$ . O produto  $C_1 C_2^*$  pode ser escrito em segunda ordem como

$$C_1 C_2^* = C_2^{(0)*} + C_1^{(1)} C_2^{(1)*} + C_2^{(2)*} \quad (3.6.02)$$

Semelhantemente podemos expressar o produto  $C_1^* C_2$ , de forma que

(3.6.01) nos permite escrever:

$$\langle \mu \rangle = \langle \mu^{(0)} \rangle + \langle \mu^{(1)} \rangle + \langle \mu^{(2)} \rangle$$

ou

$$\langle \mu \rangle = C_2^{(1)} \mu_{21} + \{ C_1^{(1)*} C_2^{(1)} + C_2^{(2)} \} \mu_{21} + c.c. \quad (3.6.03)$$

O termo  $\langle \mu^{(0)} \rangle$  é nulo, uma vez que na aproximação zero o campo do laser é nulo, enquanto que

$$\begin{aligned} \langle \mu^{(1)} \rangle = \frac{|\mu_{12}|^2 E_0}{2\hbar} & \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega_-)t - i\phi_0}}{\omega_{21} - \omega_- - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega_-)t + i\phi_0}}{\omega_{21} - \omega_- - i\gamma_2} \right. \\ & \left. + \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega_+)t + i\phi_0}}{\omega_{21} + \omega_+ - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega_+)t - i\phi_0}}{\omega_{21} - \omega_+ - i\gamma_2} + c.c. \right\} \quad (3.6.04) \end{aligned}$$

e

$$\langle \mu^{(2)} \rangle = \frac{|\mu_{12}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \left\{ J_1 e^{i(\Omega+2kV)t} + J_2 e^{i(\Omega-2kV)t} + J_3 e^{i\Omega t} \right\} + c.c. \quad (3.6.05)$$

onde

$$J_1 = \frac{\mu_{22}}{(\delta + kV - i\gamma_2)(\Omega + 2kV - i\gamma_2)} + \frac{\mu_{11}}{\omega_- + i\gamma_1} \left\{ \frac{1}{\delta + kV - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega + 2kV - i\gamma_2} \right\} \quad (3.6.06)$$

$$J_2 = \frac{\mu_{22}}{(\delta - kV - i\gamma_2)(\Omega - 2kV - i\gamma_2)} + \frac{\mu_{11}}{\omega_+ + i\gamma_1} \left\{ \frac{1}{\delta - kV - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega - 2kV - i\gamma_2} \right\} \quad (3.6.07)$$

$$\begin{aligned} J_3 = \frac{\mu_{22}}{\Omega - i\gamma_2} & \left\{ \frac{1}{\delta - kV - i\gamma_2} + \frac{1}{\delta + kV - i\gamma_2} \right\} + \frac{\mu_{11}}{\omega_+ + i\gamma_1} \left\{ \frac{1}{\delta + kV - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega - i\gamma_2} \right\} \\ & + \frac{\mu_{11}}{\omega_- + i\gamma_1} \left\{ \frac{1}{\delta - kV - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega - i\gamma_2} \right\} \quad (3.6.08) \end{aligned}$$

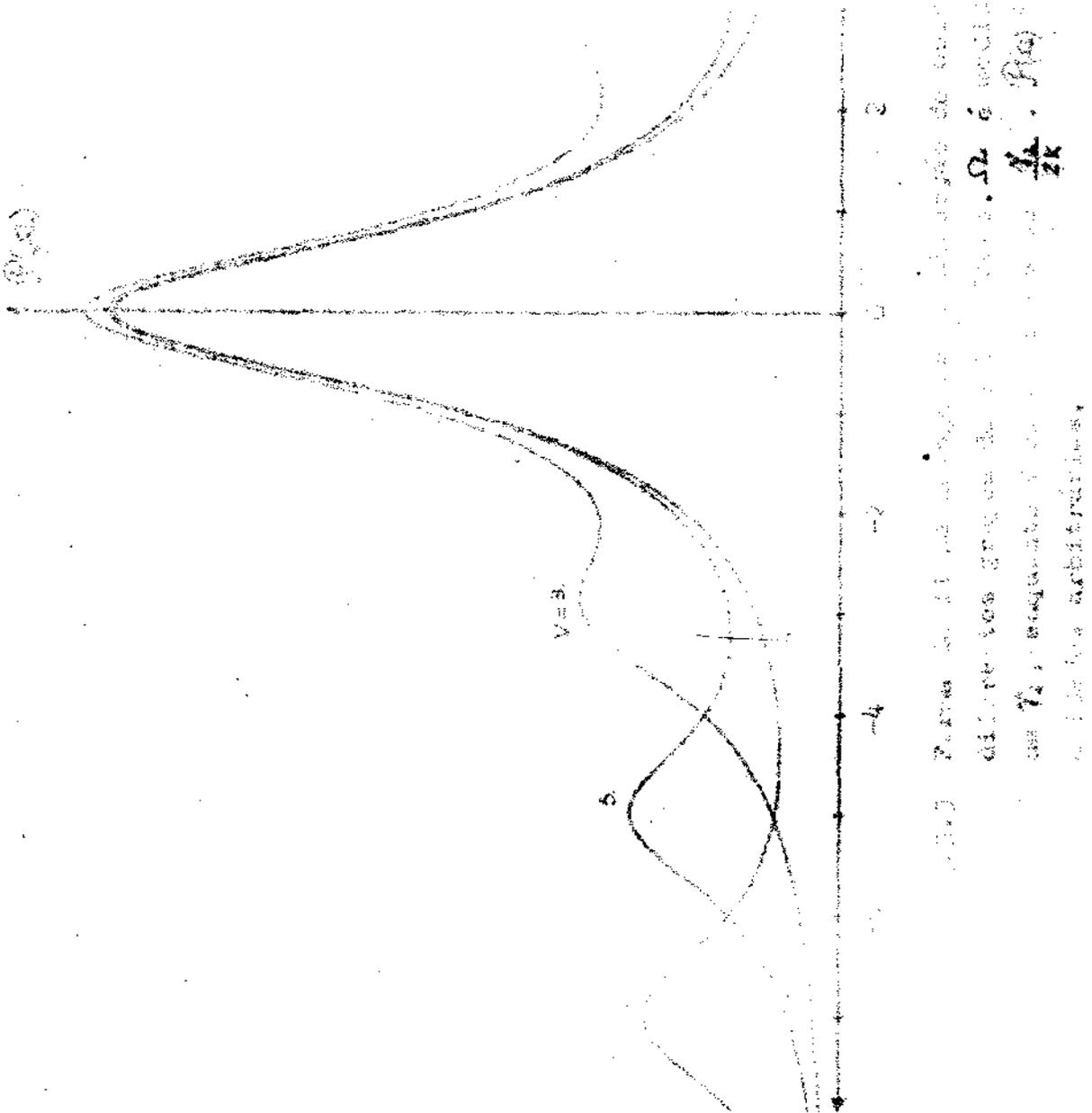
onde  $\delta = \omega_{21} - \omega$ .

O momento de dipolo de uma única molécula pode ser relacionado à polarização do gás. Se na amostra de volume  $V$  há  $N$  moléculas idênticas, temos então uma densidade

$$\rho = \frac{N}{V} \tag{3.6.09}$$

Dessa forma expressamos a polarização macroscópica do gás como

$$P(t) = \rho \langle \mu \rangle (t) \tag{3.6.10}$$



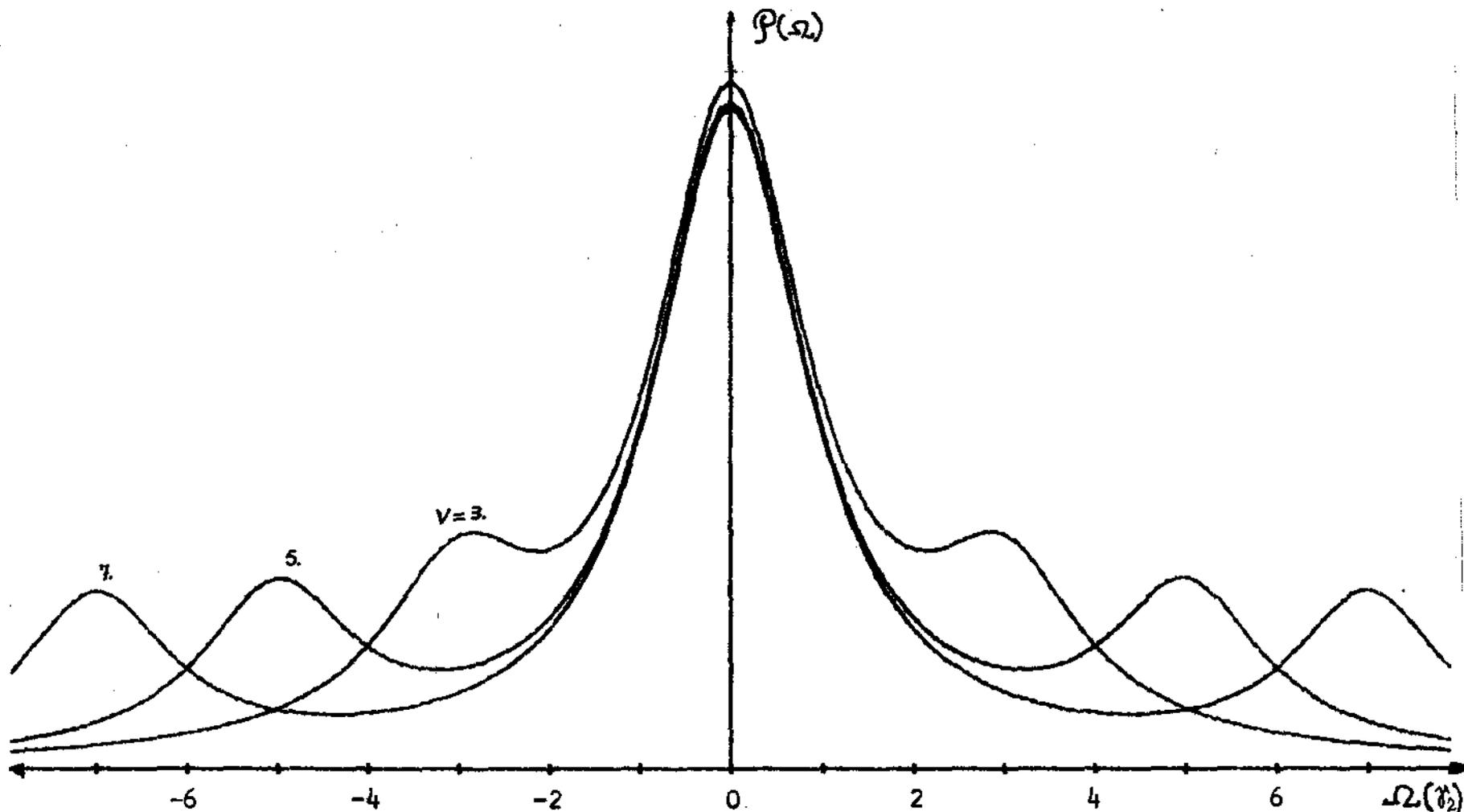


Fig.3.3 Forma da linha homogênea na absorção de dois fótons para diferentes grupos de velocidades.  $\Omega$  é medido em unidades de  $1/2$ , enquanto  $V$  em unidades de  $\frac{1}{2k}$ .  $P(\Omega)$  é medido em unidades arbitrárias.

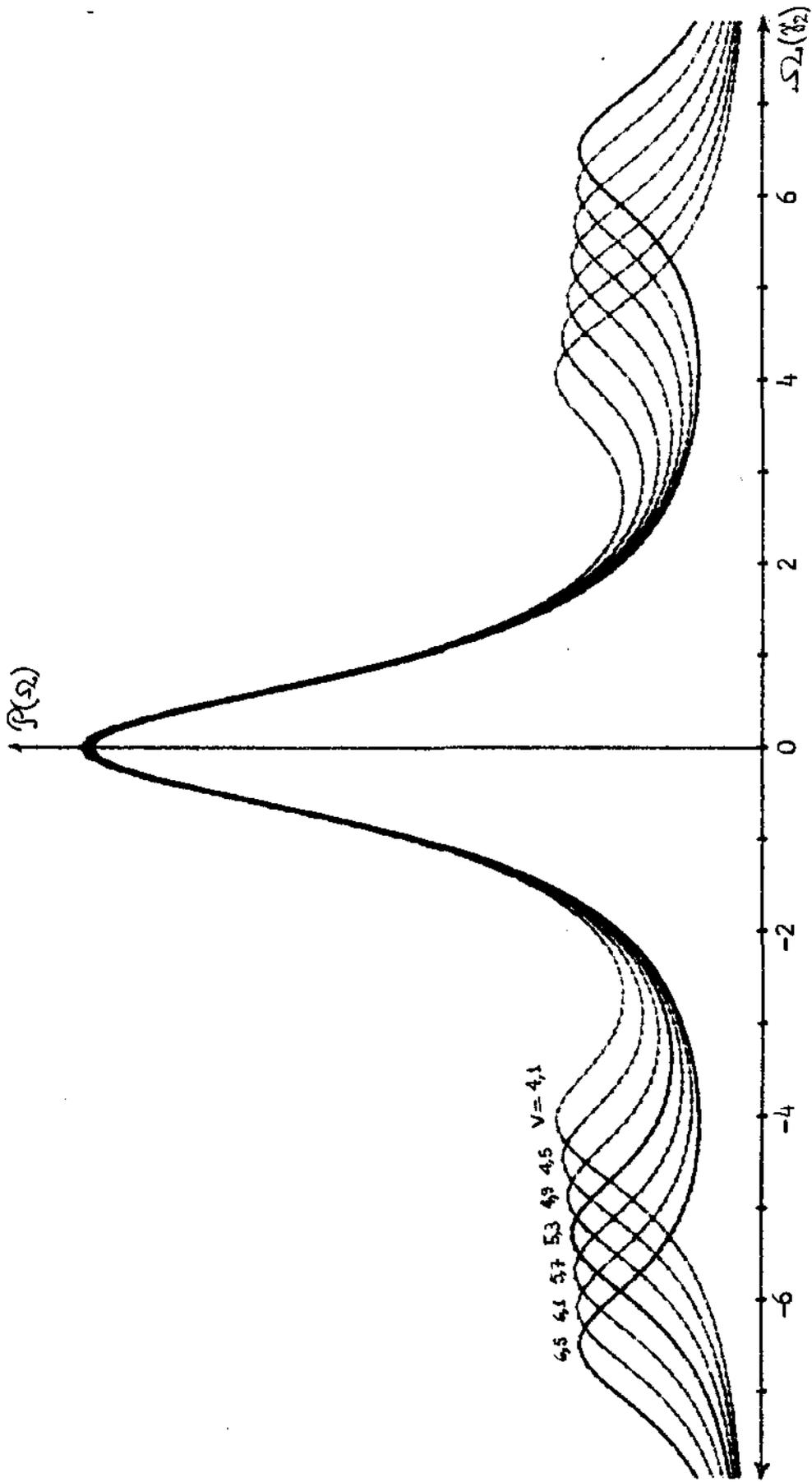


Fig.3.4 Mesmo da fig.3.3. Juxtaposição de diversas linhas mostran  
do a constituição do efeito Doppler residual.

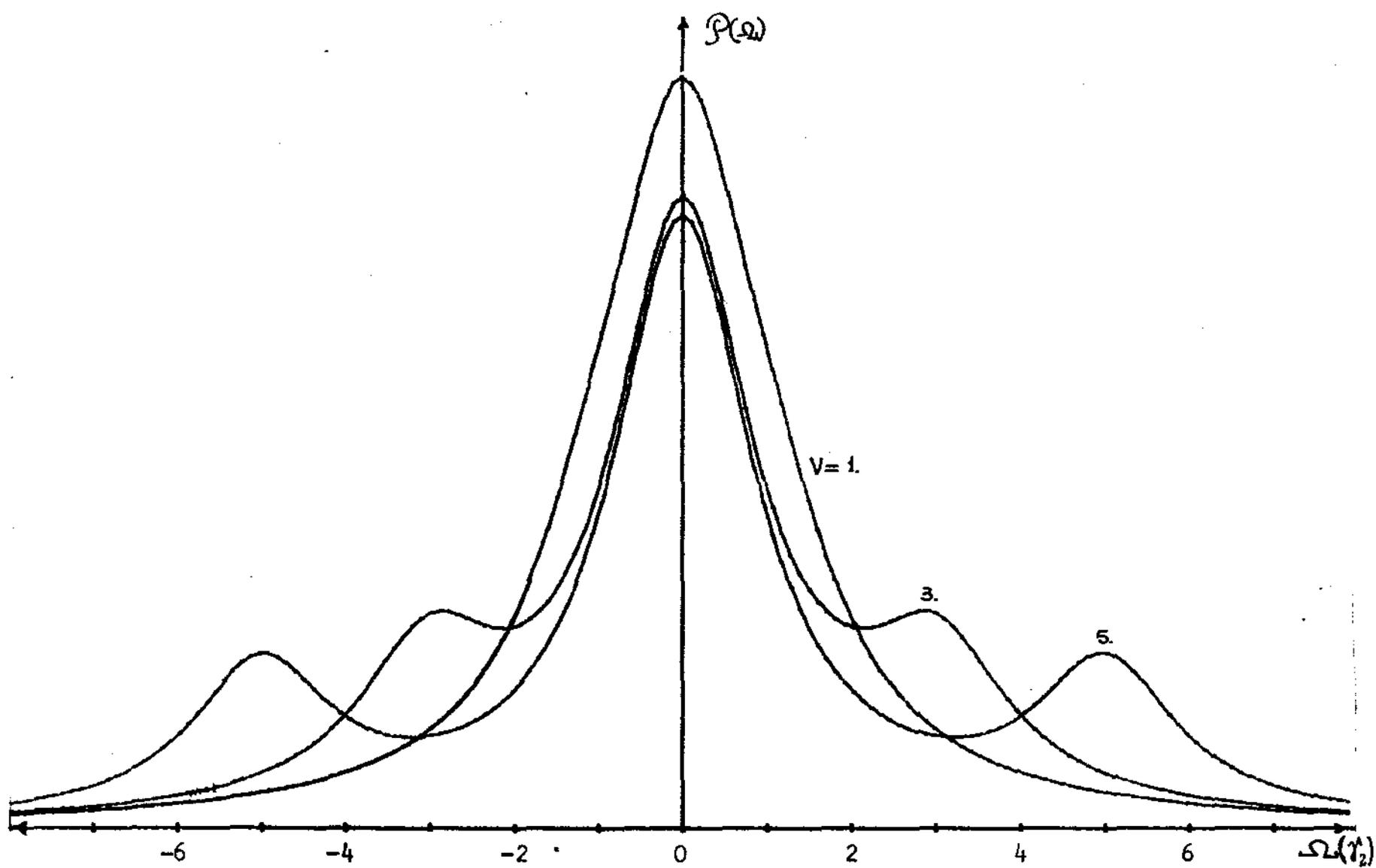


Fig.3.5 O mesmo da fig.3.3, permitindo ver o desaparecimento do efeito Doppler residual, quando  $V$  é suficientemente pequeno.

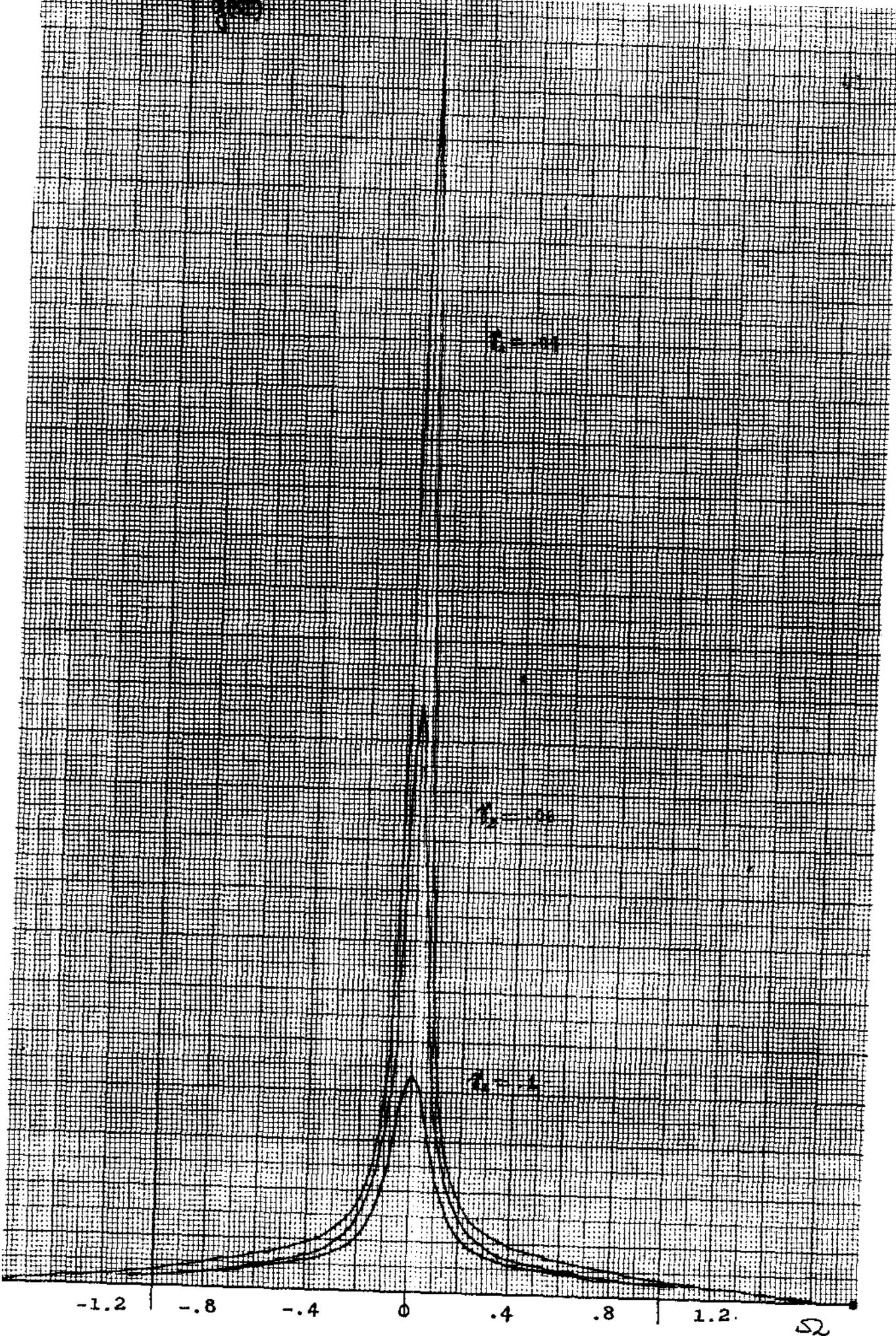


Fig.3.6 Forma da curva de absorção de dois foto s,  $q(\Omega)$ , para diferentes taxas de relaxação. Estas curvas foram obtidas através dos dados coletados do pro

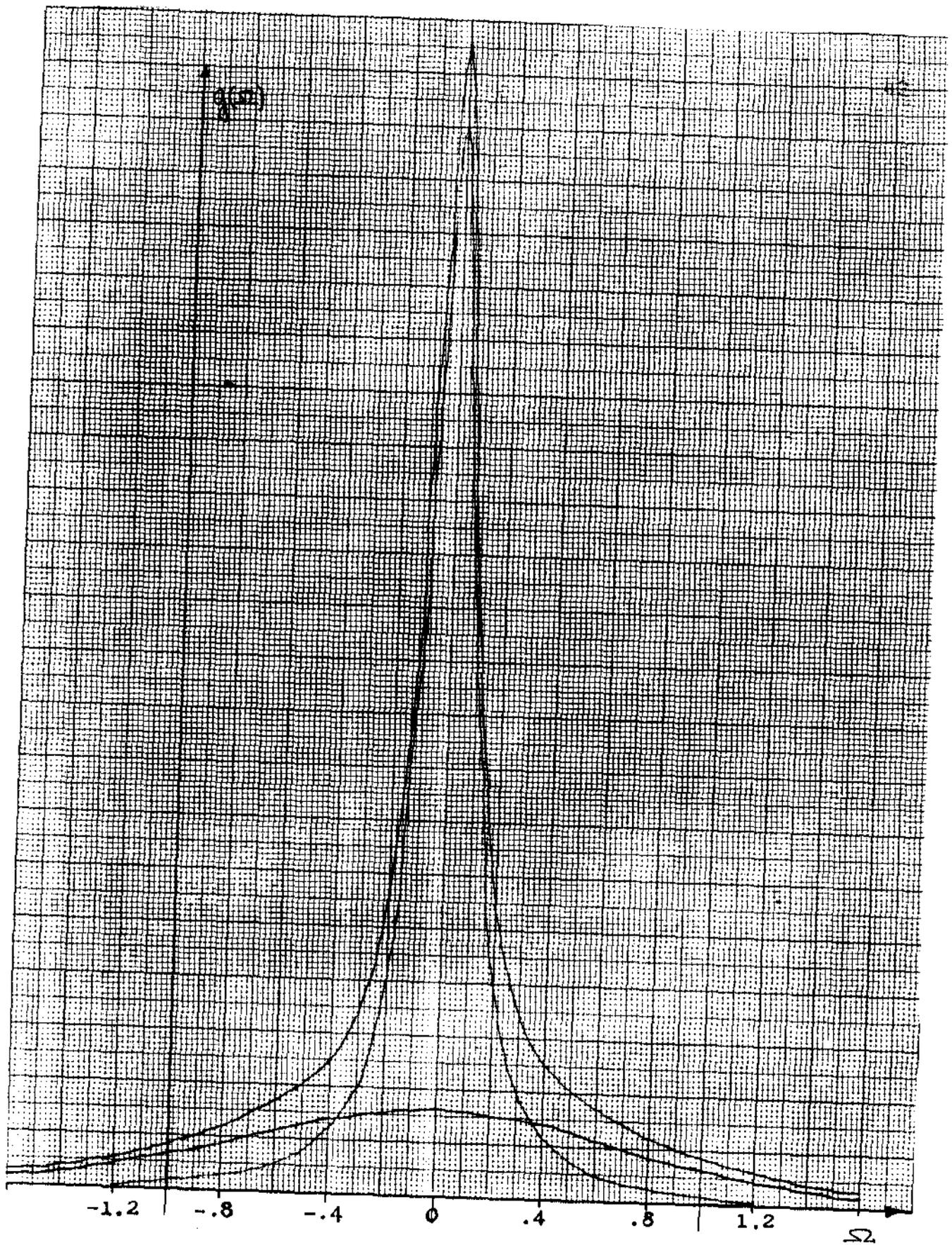


Fig.3.7 A fig. mostra as curvas que compõem  $g(\Omega)$ . A de menor amplitude é a curva alargada pelo efeito Doppler e corresponde ao primeiro termo de (3.4.04). A curva do meio é o termo não afetado pelo efeito Doppler. A soma dessas duas resulta em  $g(\Omega)$ .  $\Omega$  e  $\gamma_2$  estão parametrizados em unidades de  $2kV$ .

```

C   FORMA DA CURVA DE ABSORCAO PARA DOIS FOTONS
    COMPLEX Z,ZA,ZB,CMPLX,SUM,R,RM
    A=1.
5   X=0.
    WRITE(5,7)
7   FORMAT(T8,'A',T23,'X',T38,'Y',T53,'W',T68,'T',T85,'V',/)
10  Z=CMPLX(X,A)
    ZA=Z
    ZB=Z**2
    SUM=1.
    DO 200 M=1,1000
    R=1
    DO 100 N=1,M
    RM=ZB*(2*N-1)/(N*(2*N+1))
    R=RM*R
    IF(CABS(R).LE.1.E-8) GO TO 20
100  CONTINUE
20  SUM=SUM+R
    IF(CABS(R/SUM).LE.1.E-7) GO TO 30
200  CONTINUE
30  W=1.77245/A*REAL(CEXP(-ZB))+
    12/A*AIMAG(ZA)*(AIMAG(CEXP(-ZB))*AIMAG(SUM)-REAL(CEXP(-ZB))*
    2REAL(SUM))-2/A*REAL(ZA)*(REAL(CEXP(-ZB))*AIMAG(SUM)+
    3AIMAG(CEXP(-ZB))*REAL(SUM))
    T=2/(REAL(Z)**2+A**2)
    V=W+T
    WRITE(5,8)A,Z,W,T,V
8   FORMAT(T5,G,T20,G,T35,G,T50,G,T65,G,T80,G,/)
    X=X+.02
    IF(ABS(X).LE.1.E-6) GO TO 10
    CALL EXIT
    END

```

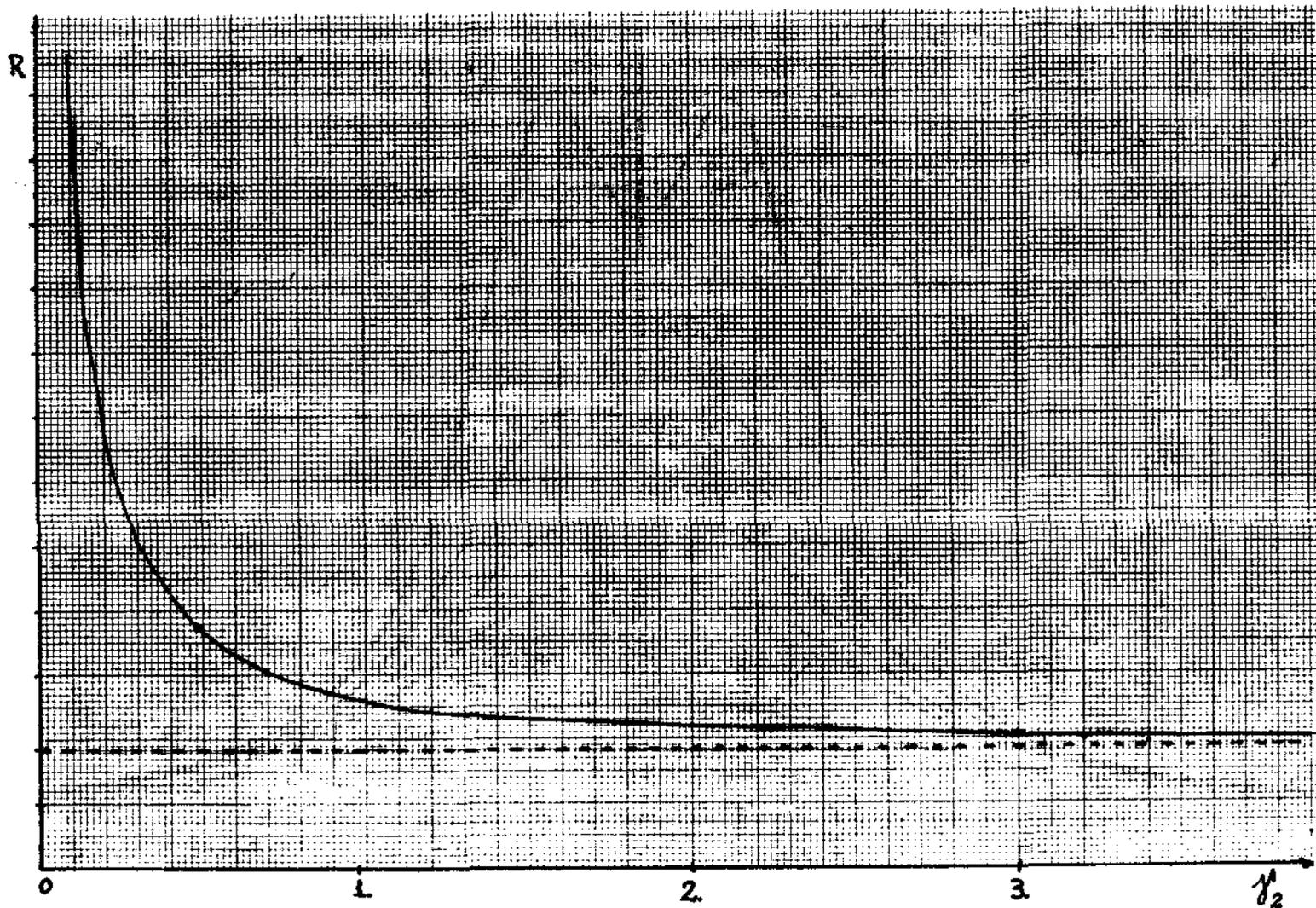


Fig.3.3 Variação da razão entre as amplitudes de pico das curvas homogênea e inhomogênea,  $\gamma_2$  está parametrizado em unidades de  $2kV$

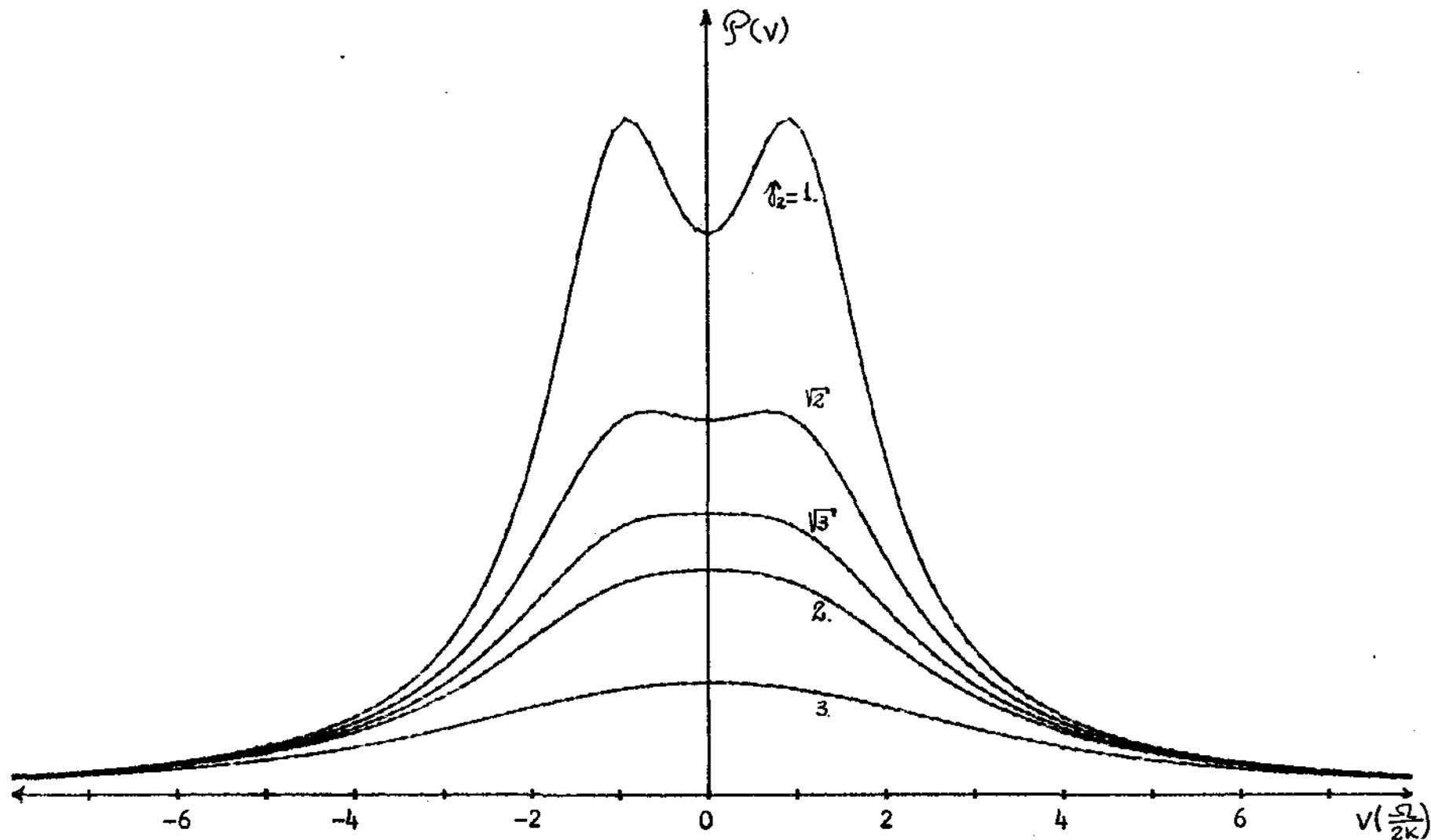


Fig.3.9 Gráfico de  $P(v)$  contra  $v$  para diversas taxas de relaxação.  $\Omega_2$  e  $v$  foram parametrizados em unidades de  $\Omega$  e  $\frac{\Omega}{2k}$  respectivamente.  $P(v)$  é medida em unidades arbitrárias.

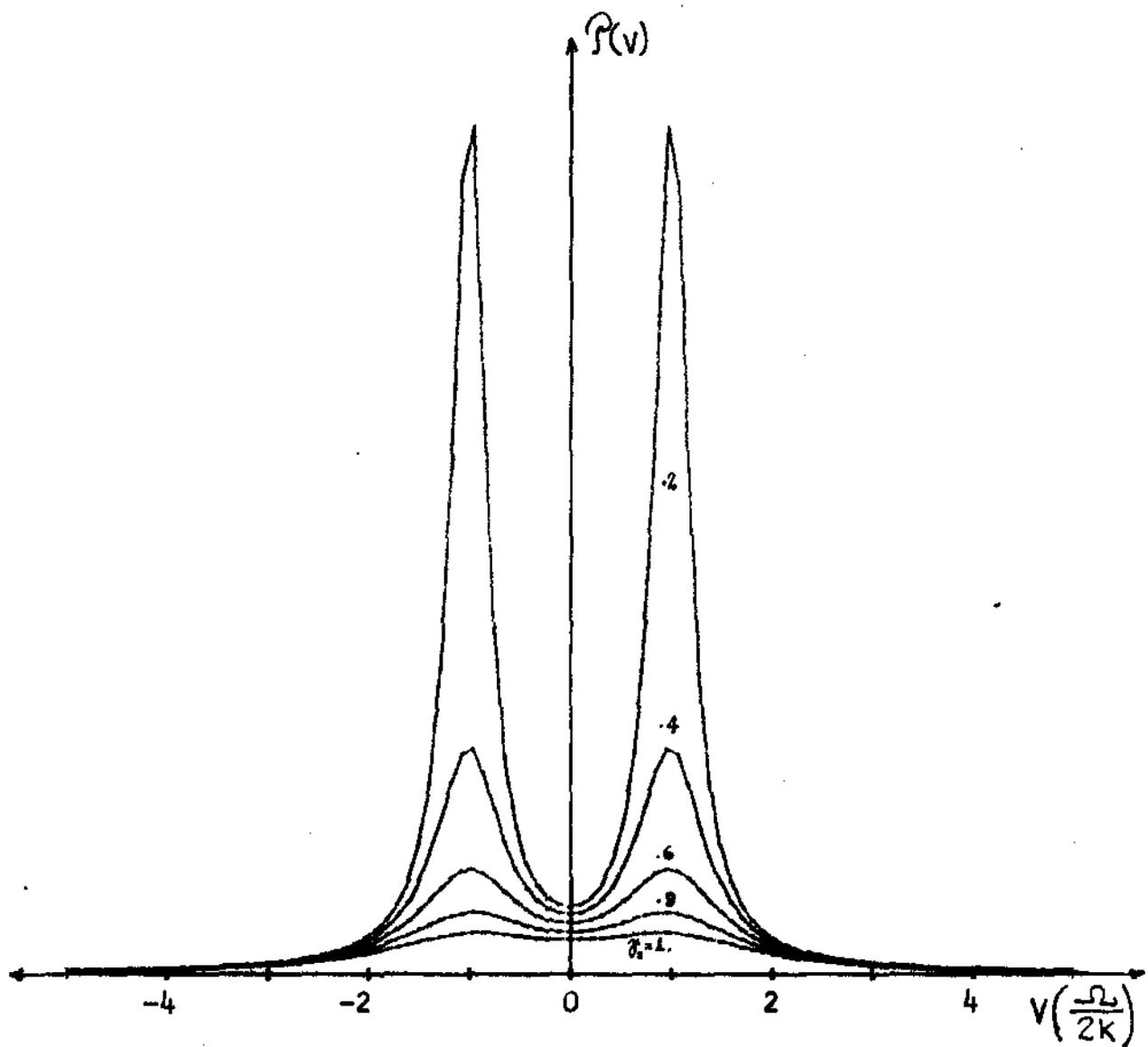


Fig.3.10 O mesmo da fig.3.9, mas para taxas de relaxação menores.

#### 4.1 GENERALIZAÇÃO DA ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS PARA AMPLITUDES E FREQUÊNCIAS DIFERENTES

No capítulo III tratamos a absorção de dois fótons com feixes de luz de frequência e amplitude iguais, propagando-se em sentidos opostos através da amostra. Um tratamento mais geral exige feixes de luz com frequências, amplitudes e vetores de propagação diferentes. Escrevemos para este fim o campo elétrico total como soma de outros dois tais que

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{10} \cos(\omega_1 t - \epsilon k_1 z) \quad (4.1.01)a$$

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{20} \cos(\omega_2 t - k_2 z) \quad (4.1.01)b$$

onde  $\epsilon$  é um parâmetro que assume os valores:

$$\epsilon = +1 \quad (\text{ondas copropagantes})$$

$$\epsilon = -1 \quad (\text{ondas contrapropagantes}).$$

Os cálculos são feitos de maneira usual através de Teoria de Perturbação, envolvendo a interação do momento de dipolo com o campo total  $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ . Agindo como nos cálculos anteriores-obtemos, depois de integrarmos as equações (2.5.02):

$$C_1^{(1)} = \frac{\vec{\mu}_{11} \vec{E}_{10}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_1 t - \epsilon k_1 z)} - e^{-i\epsilon k_1 z - \gamma_1 t}}{\omega_1 - i\gamma_1} - \frac{e^{i(\omega_1 t - \epsilon k_1 z)} - e^{i\epsilon k_1 z - \gamma_1 t}}{\omega_1 + i\gamma_1} \right\}$$

$$+ \frac{\vec{\mu}_{11} \vec{E}_{20}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_2 t - k_2 z)} - e^{-ik_2 z - \gamma_2 t}}{\omega_2 - i\gamma_2} - \frac{e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} - e^{ik_2 z - \gamma_2 t}}{\omega_2 + i\gamma_2} \right\} \quad (4.1.02)$$

$$C_2^{(1)} = \frac{\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{10}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega_1)t - i\mathbf{K}_1 \mathbf{z}} - e^{-i\mathbf{K}_1 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{\omega_{21} + \omega_1 - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_1)t + i\mathbf{K}_1 \mathbf{z}} - e^{i\mathbf{K}_1 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_1 - i\gamma_2} \right\} \\ + \frac{\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{20}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega_2)t - \mathbf{K}_2 \mathbf{z}} - e^{-i\mathbf{K}_2 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{\omega_{21} + \omega_2 - i\gamma_2} + \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_2)t + i\mathbf{K}_2 \mathbf{z}} - e^{i\mathbf{K}_2 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_2 - i\gamma_2} \right\} \quad (4.1.03)$$

Estamos interessados em calcular a probabilidade de transição para o estado  $|2\rangle$ , então precisamos unicamente da amplitude de probabilidade  $C_2^{(2)}$ . Tomando, então, a equação para  $C_2^{(2)}$  com o auxílio das equações (4.1.02) e (4.1.03), e mantendo apenas os termos ressonantes em dois fótons; podemos escrever:

$$C_2^{(2)} = \frac{(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{10})(\vec{u}_{22} \cdot \vec{E}_{10})}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_1)t + 2i\mathbf{K}_1 \mathbf{z}} - e^{i2\mathbf{K}_1 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{(\omega_{21} - \omega_1 - i\gamma_2)(\omega_{21} - 2\omega_1 - i\gamma_2)} \right\} \\ + \frac{(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{20})(\vec{u}_{22} \cdot \vec{E}_{20})}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_2)t + i2\mathbf{K}_2 \mathbf{z}} - e^{i2\mathbf{K}_2 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{(\omega_{21} - \omega_2 - i\gamma_2)(\omega_{21} - 2\omega_2 - i\gamma_2)} \right\} \\ - \frac{(\vec{u}_{11} \cdot \vec{E}_{10})(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{10})}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_1)t + 2i\mathbf{K}_1 \mathbf{z}} - e^{i2\mathbf{K}_1 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_{21} - 2\omega_1 - i\gamma_2)} \right\} \\ - \frac{(\vec{u}_{11} \cdot \vec{E}_{20})(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{20})}{4\hbar^2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{21} - 2\omega_2)t + i2\mathbf{K}_2 \mathbf{z}} - e^{i2\mathbf{K}_2 \mathbf{z} - \gamma_2 t}}{(\omega_2 + i\gamma_2)(\omega_{21} - 2\omega_2 - i\gamma_2)} \right\} \\ + \frac{1}{4\hbar^2} \left\{ \frac{(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{10})(\vec{u}_{22} \cdot \vec{E}_{20})}{\omega_{21} - \omega_1 - i\gamma_2} + \frac{(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{20})(\vec{u}_{22} \cdot \vec{E}_{10})}{\omega_{21} - \omega_2 - i\gamma_2} - \frac{(\vec{u}_{11} \cdot \vec{E}_{10})(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{20})}{\omega_1 + i\gamma_1} - \frac{(\vec{u}_{11} \cdot \vec{E}_{20})(\vec{u}_{21} \cdot \vec{E}_{10})}{\omega_2 + i\gamma_2} \right\} \\ \times \frac{e^{i(\omega_{21} - \omega_1 - \omega_2)t + i\phi} - e^{i\phi - \gamma_2 t}}{\omega_{21} - \omega_1 - \omega_2 - i\gamma_2} \quad (4.1.04)$$

Reagrupando os termos podemos escrever de maneira mais simples.

$$\begin{aligned}
C_2^{(2)} = & \frac{(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{10})}{4\hbar^2(\Omega_1 - i\gamma_2)} \left\{ \frac{(\mu_{22} \cdot \vec{E}_{10})}{\delta_1 - i\gamma_2} - \frac{(\mu_{11} \cdot \vec{E}_{10})}{\omega_1 + i\gamma_1} \right\} \left\{ \frac{e^{i\Omega_1 t + i2\epsilon K_1 z}}{\delta_1 - i\gamma_2} - e^{i2\epsilon K_1 z - \gamma_2 t} \right\} \\
+ & \frac{(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{20})}{4\hbar^2(\Omega_2 - i\gamma_2)} \left\{ \frac{(\mu_{22} \cdot \vec{E}_{20})}{\delta_2 - i\gamma_2} - \frac{(\mu_{11} \cdot \vec{E}_{20})}{\omega_2 + i\gamma_1} \right\} \left\{ \frac{e^{i\Omega_2 t + i2K_2 z}}{\delta_2 - i\gamma_2} - e^{i2K_2 z - \gamma_2 t} \right\} \\
+ & \frac{1}{4\hbar^2} \left\{ \frac{(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{10})(\mu_{22} \cdot \vec{E}_{20})}{\omega_2 - \omega_1 - i\gamma_2} + \frac{(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{20})(\mu_{22} \cdot \vec{E}_{10})}{\omega_1 - \omega_2 - i\gamma_2} - \frac{(\mu_{11} \cdot \vec{E}_{10})(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{20})}{\omega_1 + i\gamma_1} - \frac{(\mu_{11} \cdot \vec{E}_{20})(\mu_{21} \cdot \vec{E}_{10})}{\omega_2 + i\gamma_1} \right\} \times \\
& \times \frac{e^{i(\Omega t + \phi)}}{\Omega - i\gamma_2} - e^{i\phi - \gamma_2 t}, \tag{4.1.05}
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{cases} \Omega_1 = \omega_{21} - 2\omega_1 \\ \Omega_2 = \omega_{21} - 2\omega_2 \\ \Omega = \omega_{21} - \omega_1 - \omega_2 \\ \phi = (\epsilon K_1 + K_2)z \end{cases} \begin{cases} \delta_1 = \omega_{21} - \omega_1 \\ \delta_2 = \omega_{21} - \omega_2 \end{cases}$$

Calculando o modulo quadrado de  $C_2^{(2)}$ , podemos expressar a probabilidade de transição de dois fótons como

$$\begin{aligned}
P(\Omega_1, \Omega_2, \Omega, t) = & \frac{|\mu_{21}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2 E_{10}^4}{4\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos \Omega_1 t}{\Omega_1^2 + \gamma_2^2} \right\} \\
+ & \frac{|\mu_{21}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2 E_{20}^4}{4\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos \Omega_2 t}{\Omega_2^2 + \gamma_2^2} \right\} \\
+ & \frac{|\mu_{21}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2 E_{20}^2 E_{10}^2}{\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{1 + e^{-2\gamma_2 t} - 2e^{-\gamma_2 t} \cos \Omega t}{\Omega^2 + \gamma_2^2} \right\} \tag{4.1.06}
\end{aligned}$$

Para tempos suficientemente grandes, (4.1.06) se torna estacionária e é expressa como

$$\mathcal{P} = \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2}{4\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{E_{10}^4}{\Omega_1^2 + \gamma_2^2} + \frac{E_{20}^4}{\Omega_2^2 + \gamma_2^2} + 4 \frac{E_{10}^2 E_{20}^2}{\Omega_2^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (4.1.07)$$

Introduziremos a dependência da velocidade da molécula na expressão (4.1.07) através das seguintes equações:

$$\Omega_1 \rightarrow \Omega_1(v) = \Omega_1 + \frac{2E\omega_1 v}{c}$$

$$\Omega_2 \rightarrow \Omega_2(v) = \Omega_2 + \frac{2\omega_2 v}{c} \quad (4.1.08)$$

$$\Omega \rightarrow \Omega(v) = \Omega + \frac{v}{c} (E\omega_1 + \omega_2)$$

Quando introduzimos (4.1.08) em (4.1.07), esta última se torna -

$$\mathcal{P}(v) = \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2}{4\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2} \left\{ \frac{E_{10}^4}{\left(\Omega_1 + \frac{2E\omega_1 v}{c}\right)^2 + \gamma_2^2} + \frac{E_{20}^4}{\left(\Omega_2 + \frac{2\omega_2 v}{c}\right)^2 + \gamma_2^2} + 4 \frac{E_{10}^2 E_{20}^2}{\left(\Omega + \frac{v}{c} (E\omega_1 + \omega_2)\right)^2 + \gamma_2^2} \right\} \quad (4.1.09)$$

Integrando (4.1.09) sobre a distribuição de velocidades de Maxwell, obtemos a forma da curva de absorção de dois fótons de diferentes energias

$$g = \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{22} - \mu_{11}|^2 C n_0 \sqrt{V}}{4\hbar^2 (\hbar\omega_{21})^2 \gamma_2 \bar{V}} \left\{ \frac{E_{10}^4 \operatorname{Re} w(a' + i\xi')}{2E\omega_1} + \frac{E_{20}^4 \operatorname{Re} w(a'' + i\xi'')}{2\omega_2} + 4 \frac{E_{10}^2 E_{20}^2 \operatorname{Re} w(a + i\xi)}{(E\omega_1 + \omega_2)} \right\} \quad (4.1.10)$$

onde

$$a' = \frac{\Omega_1 C}{2\epsilon\omega_1 \bar{V}} \quad \varphi' = \frac{\gamma_2 C}{2\epsilon\omega_1 \bar{V}}$$

$$a'' = \frac{\Omega_2 C}{2\omega_2 \bar{V}} \quad \varphi'' = \frac{\gamma_2 C}{2\omega_2 \bar{V}}$$

$$a = \frac{\Omega C}{\bar{V}(\epsilon\omega_1 + \omega_2)} \quad \varphi = \frac{\gamma_2 C}{\bar{V}(\epsilon\omega_1 + \omega_2)}$$

Da mesma maneira que fizemos na seção 3.6, podemos estudar a polarização do gás por intermédio do valor médio do momento de dipolo. Calculando este último para frequências diferentes, obtemos a aproximação de primeira e segunda ordem como:

$$\begin{aligned} \langle \mu^{(1)} \rangle &= \frac{|\mu_{12}|^2 E_{10}}{2\hbar} \left\{ e^{\frac{i(\omega_{21} + \omega_1)t - i\epsilon k_1 z}{\omega_{21} + \omega_1 - i\gamma_2}} + e^{\frac{i(\omega_{21} - \omega_1)t + i\epsilon k_1 z}{\omega_{21} - \omega_1 - i\gamma_2}} \right\} \\ &+ \frac{|\mu_{12}|^2 E_{20}}{2\hbar} \left\{ e^{\frac{i(\omega_{21} + \omega_2)t - i k_2 z}{\omega_{21} + \omega_2 - i\gamma_2}} + e^{\frac{i(\omega_{21} - \omega_2)t + i k_2 z}{\omega_{21} - \omega_2 - i\gamma_2}} \right\} + c. c. \quad (4.1.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mu^{(2)} \rangle &= \frac{|\mu_{12}|^2}{4\hbar^2} \left\{ E_{10}^2 J_1' e^{i(\Omega_1 t + 2\epsilon k_1 z)} + E_{20}^2 J_2' e^{i(\Omega_2 t + 2k_2 z)} \right. \\ &\quad \left. + E_{10} E_{20} J_3' e^{i(\Omega_2 t + \phi)} \right\} + c. c. \quad (4.1.12) \end{aligned}$$

onde

$$J_1' = \frac{\mu_{11}}{\omega_1 + i\gamma_1} \left\{ \frac{1}{\delta_1 - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega_1 - i\gamma_2} \right\} - \frac{\mu_{22}}{(\delta_1 - i\gamma_2)(\Omega_1 - i\gamma_2)}$$

$$J_2' = \frac{\mu_{11}}{\omega_2 + i\gamma_2} \left\{ \frac{1}{\delta_2 - i\gamma_2} - \frac{1}{\Omega_2 - i\gamma_2} \right\} - \frac{\mu_{22}}{(\delta_2 - i\gamma_2)(\Omega_2 - i\gamma_2)}$$

$$J_3' = \frac{\mu_{11}}{\omega_2 + i\gamma_2} \left\{ \frac{1 - \delta_2 + i\gamma_2'}{\delta_2 - i\gamma_2'} \right\} + \frac{\mu_{11}}{\omega_2 + i\gamma_2} \left\{ \frac{1 - \delta_1 + i\gamma_2'}{\delta_1 - i\gamma_2'} \right\} + \mu_{22} \left\{ \frac{1}{\delta_1 - i\gamma_2'} + \frac{1}{\delta_2 - i\gamma_2'} \right\}$$

### 5.1 FORMA DA CURVA DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS DE FREQUÊNCIAS MUITO DIFERENTES: (5.1)

Já discutimos a absorção de dois fótons impondo a condição que  $\omega_1$  e  $\omega_2$  sejam próximos de  $\frac{\omega_{21}}{2}$ . Esta aproximação permite-nos obter para a probabilidade de absorção uma expressão cujos coeficientes independem de  $\omega_1$  e  $\omega_2$ ; e, consequentemente quando estas frequências são substituídas por suas equivalentes modificadas pelo efeito Doppler, independem da velocidade da molécula; o que torna mais simples a resolução das integrais na obtenção da curva de absorção. Porém, acontece muitas vezes que as frequências de excitação  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são muito diferentes. Isto ocorre quando uma das frequências está no ultravioleta e a outra no infravermelho. Estudaremos este último caso.

Usaremos o seguinte esquema de excitação.

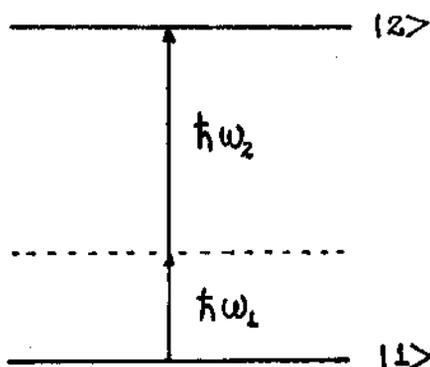


Fig.5.1 Esquema de excitação num sistema de dois níveis através de absorção de dois fótons de frequências muito diferentes.

Neste esquema  $\omega_2 \gg \omega_1$ , o que implica que  $\omega_2^2 \gg \omega_1^2$ . Disto vem que  $\delta_1^2 \gg \delta_2^2$  onde  $\delta_1 = \omega_{21} - \omega_1$  e  $\delta_2 = \omega_{21} - \omega_2$ . Tendo isto em

conta, a expressão (4.1.05) nos conduz, depois de abandonarmos os termos com  $\omega_2^2$  e  $\delta_1^2$  no denominador, a

$$\mathcal{P}(\Omega, t) = \frac{1}{16\hbar^4} |M|^2 \frac{1 + e^{-\gamma_2 t} - 2e^{-2\gamma_2 t} \cos \Omega t}{\Omega^2 + \gamma_2^2} \quad (5.1.01)$$

com

$$|M|^2 = \frac{|\alpha_1|^2 |\beta|^2}{\omega_1^2 + \gamma_1^2} + \frac{|\alpha_2|^2 |\beta|^2}{\delta_2^2 + \gamma_2^2} - \frac{\alpha_1 \alpha_2^* |\beta|^2}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\delta_2 + i\gamma_2)} - \frac{\alpha_1^* \alpha_2 |\beta|^2}{(\delta_2 - i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \quad (5.1.02)$$

onde

$$\alpha_1 = \vec{\mu}_{11} \cdot \vec{E}_{10} \quad \alpha_2 = \vec{\mu}_{22} \cdot \vec{E}_{10} \quad \beta = \vec{\mu}_{21} \cdot \vec{E}_{20}$$

Para a dependência da componente da velocidade ao longo da direção de propagação dos feixes, escrevemos

$$\omega_1 \longrightarrow \omega_1 \left(1 - \frac{\epsilon v}{c}\right) \quad (5.1.03)$$

$$\omega_2 \longrightarrow \omega_2 \left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad (5.1.04)$$

Isto leva, por sua vez à

$$\Omega \longrightarrow \Omega(v)$$

$$|M|^2 \longrightarrow |M(v)|^2$$

$$\mathcal{P} \longrightarrow \mathcal{P}(v)$$

ou seja

$$\Omega(v) = \Omega + (\epsilon \omega_1 + \omega_2) \frac{v}{c} \quad (5.1.05)$$

$$|M(v)|^2 = \frac{|\alpha_1|^2 |\beta|^2}{\omega_1(1-\frac{v}{c})^2 + \gamma_1^2} + \frac{|\alpha_2|^2 |\beta|^2}{\omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c})^2 + \gamma_2^2} - \frac{\alpha_1 \alpha_2^* |\beta|^2}{\left\{ \omega_1(1-\frac{v}{c}) + i\gamma_1 \right\} \left\{ \omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c}) + i\gamma_2 \right\}} - \frac{\alpha_1^* \alpha_2 |\beta|^2}{\left\{ \omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c}) - i\gamma_2 \right\} \left\{ \omega_1(1-\frac{v}{c}) - i\gamma_1 \right\}} \quad (5.1.06)$$

o que nos permite escrever a forma explícita de  $g(\Omega)$ .

A forma da curva de absorção é calculada pela integração sobre a distribuição de velocidade de Maxwell  $F(v)$ , então

$$g(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(v) F(v) dv \quad (5.1.07)$$

A integral (5.1.07) é resolvida com o auxílio da equação (5.1.01) independente do tempo, e as equações (5.1.05) e (5.1.06), podendo ser escrita em quatro integrais da seguinte forma:

$$g(\Omega) = \frac{1}{16\hbar^4} \frac{n_0}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \frac{|\alpha_1|^2 |\beta|^2}{\bar{v}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{EXP}(-v/\bar{v}) dv}{\left\{ \left[ \omega_1(1-\frac{v}{c}) \right]^2 + \gamma_1^2 \right\} \left\{ \left[ \Omega + (\epsilon\omega_1 + \omega_2)\frac{v}{c} \right]^2 + \gamma_2^2 \right\}} + \frac{1}{16\hbar^4} \frac{n_0}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \frac{|\alpha_2|^2 |\beta|^2}{\bar{v}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{EXP}(-v/\bar{v}) dv}{\left\{ \left[ \omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c}) \right]^2 + \gamma_2^2 \right\} \left\{ \left[ \Omega + (\epsilon\omega_1 + \omega_2)\frac{v}{c} \right]^2 + \gamma_2^2 \right\}} - \frac{n_0}{16\hbar^4} \frac{\alpha_1 \alpha_2^* |\beta|^2}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{EXP}(-v/\bar{v}) dv}{\left\{ \omega_1(1-\frac{v}{c}) + i\gamma_1 \right\} \left\{ \omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c}) + i\gamma_2 \right\} \left\{ \left[ \Omega + (\epsilon\omega_1 + \omega_2)\frac{v}{c} \right]^2 + \gamma_2^2 \right\}} - \frac{n_0}{16\hbar^4} \frac{\alpha_1^* \alpha_2 |\beta|^2}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{EXP}(-v/\bar{v}) dv}{\left\{ \omega_2 - \omega_2(1-\frac{v}{c}) - i\gamma_2 \right\} \left\{ \omega_1(1-\frac{v}{c}) - i\gamma_1 \right\} \left\{ \left[ \Omega + (\epsilon\omega_1 + \omega_2)\frac{v}{c} \right]^2 + \gamma_2^2 \right\}} \quad (5.1.08)$$

Resolveremos as integrais (5.1.08) fazendo uma nova definição de variável

$$x = v/\bar{v} .$$

Somaremos os dois últimos termos de (5.1.08) numa única integral, tomando  $E_{10}$  real de forma que  $\alpha_1^* = \alpha_1$  e  $\alpha_2^* = \alpha_2$ ; e desprezando o termo de segunda ordem do efeito Doppler  $x^2/c^2$ . Desta forma podemos escrever, depois de algum cálculo

$$\begin{aligned} g(\Omega) = & \frac{n_0 |\alpha_1|^2 |\beta|^2 \xi_1^2 \eta^2}{16 \hbar^4 \sqrt{v}} \frac{1}{\gamma_1^2 \gamma_2^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{\{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2\} \{(b_0 + x)^2 + \eta^2\}} \\ & + \frac{n_0 |\alpha_2|^2 |\beta|^2 \xi_2^2 \eta^2}{16 \hbar^4 \sqrt{v}} \frac{1}{\gamma_2^2 \gamma_2^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{\{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2\} \{(b_0 + x)^2 + \eta^2\}} \\ & - \frac{n_0 \alpha_1 \alpha_2 |\beta|^2 \xi_1^2 \xi_2^2 \eta^2}{16 \hbar^4 \sqrt{v}} \frac{1}{\gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_2^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\omega_1 \delta_2 - \gamma_1 \gamma_2 + (\omega_1 (\omega_2 - \epsilon \delta_2) \bar{v}/c) x}{\{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2\} \{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2\} \{(b_0 + x)^2 + \eta^2\}} e^{-x^2} dx \end{aligned} \quad (5.1.09)$$

onde definimos os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{c}{\epsilon \bar{v}} & \xi_1 &= \frac{\gamma_1 c}{\epsilon \omega_1 \bar{v}} \\ b_0 &= \frac{\Omega c}{(\epsilon \omega_1 + \omega_2) \bar{v}} & \eta &= \frac{\gamma_2 c}{(\epsilon \omega_1 + \omega_2) \bar{v}} \\ a_1 &= \frac{(\omega_2 - \omega_2) c}{\omega_2 \bar{v}} & \xi_2 &= \frac{c \gamma_2}{\omega_2 \bar{v}} \end{aligned}$$

As duas primeiras integrais de (5.1.09) podem ser resolvidas fatorando-se o denominador do integrando e recorrendo a função erro de argumento complexo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[y+i(a-x)] e^{-x^2}}{(a-x)^2 + y^2} dx = \pi \omega(a+iy) \quad (5.1.10)$$

Obtemos, então, para a primeira integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{\{(a_0-x)^2 + \xi_1^2\} \{(b_0+x)^2 + \eta^2\}} = \pi \operatorname{Re} \left\{ \frac{y_1 \omega(a_0+i\xi_1)}{\xi_1} + \frac{y_2 \omega(b_0+i\eta)}{\eta} \right\} \quad (5.1.11)$$

onde

$$y_1 = A_1 - i \xi_1 A_2$$

$$y_2 = A_3 - i \eta A_4$$

com

$$A_1 = \frac{(a_0+b_0)^2 + \eta^2 - \xi_1^2}{\left[ (a_0+b_0)^2 + \eta^2 - \xi_1^2 \right]^2 + \left[ 2(a_0+b_0)\xi_1 \right]^2}$$

$$A_2 = \frac{2(a_0+b_0)}{\left[ (a_0+b_0)^2 + \eta^2 - \xi_1^2 \right]^2 + \left[ 2(a_0+b_0)\xi_1 \right]^2}$$

$$A_3 = \frac{(a_0+b_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2}{\left[ (a_0+b_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2 \right]^2 + \left[ 2(a_0+b_0)\eta \right]^2}$$

$$A_4 = \frac{2(a_0+b_0)}{\left[ (a_0+b_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2 \right]^2 + \left[ 2(a_0+b_0)\eta \right]^2}$$

E, para a segunda integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{\{(a_1+x)^2 + \xi_2^2\} \{(b_0+x)^2 + \eta^2\}} = \pi \operatorname{Re} \left\{ \frac{y_3 \omega(a_1+i\xi_2)}{\xi_2} + \frac{y_4 \omega(b_0+i\eta)}{\eta} \right\} \quad (5.1.12)$$

onde

$$y_3 = B_1 - i \xi_2 B_2$$

$$y_4 = B_3 - i \eta B_4$$

com

$$B_1 = \frac{(b_0 - a_1)^2 + \eta^2 - \xi_2^2}{\left[ (b_0 - a_1)^2 + \eta^2 - \xi_2^2 \right]^2 + \left[ 2(b_0 - a_1)\xi_2 \right]^2}$$

$$B_2 = \frac{-2(b_0 - a_1)}{\left[ (b_0 - a_1)^2 + \eta^2 - \xi_2^2 \right]^2 + \left[ 2(b_0 - a_1)\xi_2 \right]^2}$$

$$B_3 = \frac{(b_0 - a_1)^2 + \xi_2^2 - \eta^2}{\left[ (b_0 - a_1)^2 + \xi_2^2 - \eta^2 \right]^2 + \left[ 2(b_0 - a_1)\eta \right]^2}$$

$$B_4 = \frac{2(b_0 - a_1)}{\left[ (b_0 - a_1)^2 + \xi_2^2 - \eta^2 \right]^2 + \left[ 2(b_0 - a_1)\eta \right]^2}$$

A terceira integral de (5.1.09), por ser mais complicada será resolvida explicitamente. Esta integral, como veremos, pode ser decomposta em várias integrais; algumas do tipo das anteriores e outras mais complexas, de forma que sua resolução - permite esclarecer o método de resolução das duas primeiras. - Escrevamos, então, o denominador da terceira integral de (5.1.09), com o método de decomposição em frações parciais, na forma

$$\frac{C_1 + C_2(a_0 - x)}{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2} + \frac{C_3 + C_4(a_1 + x)}{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2} + \frac{C_5 + C_6(b_0 + x)}{(b_0 + x)^2 + \eta^2} \quad (5.1.13)$$

onde temos que impor a seguinte condição

$$\begin{aligned}
& \{C_1 + C_2(a_0 - x)\} \{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2\} \{(b_0 + x)^2 + \eta^2\} \\
& + \{C_3 + C_4(a_1 + x)\} \{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2\} \{(b_0 + x)^2 + \eta^2\} \\
& + \{C_5 + C_6(b_0 + x)\} \{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2\} \{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2\} = 1. \quad (5.1.14)
\end{aligned}$$

Onde as constantes  $C_i$  devem ser encontradas. As soluções dessa equação podem ser obtidas da seguinte maneira:

Se

$$\begin{aligned}
1^\circ) \quad (a_1 + x)^2 + \xi_2^2 = 0 & \longrightarrow x = -a_1 \pm i\xi_2 \\
2^\circ) \quad (b_0 + x)^2 + \eta^2 = 0 & \longrightarrow x = -b_0 \pm i\eta \\
3^\circ) \quad (a_0 - x)^2 + \xi_1^2 = 0 & \longrightarrow x = a_0 \pm i\xi_1
\end{aligned} \quad (5.1.15)$$

obtemos, respectivamente, através de (5.1.14) as seguintes relações entre as constantes

$$\begin{aligned}
1^\circ) \quad C_3 \pm i\xi_2 C_4 &= \frac{1}{\{(a_0 + a_1 \mp i\xi_2)^2 + \xi_1^2\} \{(b_0 - a_1 \pm i\xi_2)^2 + \eta^2\}} \\
2^\circ) \quad C_5 \pm i\eta C_6 &= \frac{1}{\{(a_0 + b_0 \mp i\eta)^2 + \xi_1^2\} \{(a_1 - b_0 \pm i\eta)^2 + \xi_2^2\}} \\
3^\circ) \quad C_1 \mp i\xi_1 C_2 &= \frac{1}{\{(a_1 + a_0 \pm i\xi_1)^2 + \xi_2^2\} \{(a_0 + b_0 \pm i\xi_1)^2 + \eta^2\}}
\end{aligned} \quad (5.1.16)$$

Definindo  $M_1 = 2\omega_1\delta_2 - 2\gamma_1\gamma_2$  (5.1.17)

$$M_2 = 2\omega_1(\omega_2 - \epsilon\delta_2)\sqrt{C} \quad (5.1.18)$$

e utilizando (5.1.13), podemos expressar a terceira integral de (5.1.09) da forma mais compacta

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{C_1 + C_2(a_0 - x)}{(a_0 - x)^2 + \xi_1^2} + \frac{C_3 + C_4(a_1 + x)}{(a_1 + x)^2 + \xi_2^2} + \frac{C_5 + C_6(b_0 + x)}{(b_0 + x)^2 + \eta^2} \right\} (M_1 + M_2 x) e^{-x^2} dx \quad (5.1.19)$$

A parte desta integral em  $M_1$  pode ser resolvida expressando (5.1.10) em suas partes real e imaginária

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2} dx}{(a-x)^2 + y^2} = \frac{\pi}{y} \operatorname{Re} w(a+iy) \quad (5.1.20)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(a-x) e^{-x^2} dx}{(a-x)^2 + y^2} = \pi \operatorname{Im} w(a+iy), \quad (5.1.21)$$

com o que se obtém para a parte em  $M_1$  de (5.1.19)

$$\pi M_1 \operatorname{Re} \left\{ \frac{y_7}{\xi_1} w(a_0 + i\xi_1) + \frac{y_5}{\xi_2} w(a_1 + i\xi_2) + \frac{y_6}{\eta} w(b_0 + i\eta) \right\} \quad (5.1.22)$$

onde

$$y_5 = C_3 - i\xi_2 C_4$$

$$y_6 = C_5 - i\eta C_6 \quad (5.1.23)$$

$$y_7 = C_1 - i\xi_1 C_2$$

são obtidos respectivamente das relações (5.1.16). Ficam então definidas as relações com as quais se pode calcular os valores dos parâmetros  $C_i$ , obtendo-se, depois de igualar as partes reais e imaginárias de (5.1.23)

$$C_1 = \frac{J}{J^2 + K^2} \quad \xi_1 C_2 = \frac{K}{J^2 + K^2}$$

$$C_3 = \frac{F}{F^2 + G^2} \quad \xi_2 C_4 = \frac{G}{F^2 + G^2}$$

$$C_5 = \frac{H}{H^2 + I^2} \quad \eta C_6 = \frac{I}{H^2 + I^2}$$

onde

$$\begin{aligned} J &= J_1' K_1' - J_1'' K_1'' & I &= H_1'' I_1' - H_1' I_1'' & F &= F_1' G_1' + F_1'' G_1'' \\ K &= J_1'' K_1' + J_1' K_1'' & H &= H_1' I_1' + H_1'' I_1'' & G &= F_1' G_1' - F_1'' G_1'' \end{aligned}$$

que são expressos em função dos parâmetros conhecidos, como

$$\begin{aligned} J_1' &= (a_1 + a_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2 & K_1' &= (a_0 + b_0)^2 + \eta^2 - \xi_1^2 \\ J_1'' &= 2(a_1 + a_0)\xi_1 & K_1'' &= 2(a_0 + b_0)\xi_1 \\ I_1' &= (a_1 - b_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2 & H_1' &= (a_0 + b_0)^2 + \xi_1^2 - \eta^2 \\ I_1'' &= 2(a_1 - b_0)\eta & H_1'' &= 2(a_0 + b_0)\eta \\ F_1' &= (a_0 + a_1)^2 + \xi_1^2 - \xi_2^2 & G_1' &= (b_0 - a_1)^2 + \eta^2 - \xi_2^2 \\ F_1'' &= 2(a_0 + a_1)\xi_2 & G_1'' &= 2(b_0 - a_1)\xi_2 \end{aligned}$$

Devemos, ainda, resolver as integrais relacionadas com o coeficiente  $M_2$  para completarmos a resolução de (5.1.19). O fato da variável  $x$  aparecer no numerador produz primeiramente - uma integral que pode ser resolvida combinando as expressões - (5.1.20) e (5.1.21), ou seja

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x e^{-x^2} dx}{(a \pm x)^2 + y^2} = \mp \frac{\pi a}{y} \operatorname{Re} \omega(a + iy) \pm \pi \operatorname{Im} \omega(a + iy) \quad (5.1.24)$$

A outra integral, que aparece, depende, além de tudo, da segunda potência em  $x$ , a qual não pode ser resolvida diretamente pela

expressão (5.1.10). Mais precisamente, tal integral tem a seguinte forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^{-x^2}}{(a-x)^2 + y^2} dx \quad (5.1.25)$$

onde

$$a = \frac{a'}{\bar{v}} \quad \text{e} \quad y = \frac{y'}{\bar{v}}$$

Na sua resolução voltaremos a utilizar  $v$  como variável de integração. Desta forma (5.1.25) é escrita

$$\sqrt{\alpha'} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v^2 e^{-\alpha v^2}}{(a'-v)^2 + y'^2} dv \quad (5.1.26)$$

onde definimos o parâmetro

$$\alpha = \frac{1}{\bar{v}^2}$$

Com a derivada em relação a  $\alpha$ , podemos expressar (5.1.26) na forma mais conveniente

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v^2 e^{-\alpha v^2}}{(a'-v)^2 + y'^2} dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\alpha v^2}}{(a'-v)^2 + y'^2} dv \quad (5.1.27)$$

de forma que podemos escrevê-la em termos da função  $\omega$ , sendo igual a

$$= -\frac{\pi}{y'} \frac{\partial}{\partial \alpha} \operatorname{Re} \omega(\sqrt{\alpha}(a' + iy')) = -\frac{\pi}{y'} \operatorname{Re} \frac{\partial}{\partial \alpha} \omega(z) \quad (5.1.28)$$

onde

$$z = \sqrt{\alpha}(a' + iy') = a + iy$$

Usando a regra da cadeia

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{\partial W}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \alpha} \quad (5.1.29)$$

e

$$\frac{\partial z}{\partial \alpha} = \frac{a' + iy'}{2\sqrt{\alpha}} \quad (5.1.30)$$

temos

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{a' + iy'}{2\sqrt{\alpha}} \frac{\partial W}{\partial z} \quad (5.1.31)$$

A referência (5.2) nos fornece

$$\frac{\partial W(z)}{\partial z} = -2zW(z) + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \quad (5.1.32)$$

Levando (5.1.31,32) em (5.1.28) e operando, conseguimos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^{-x^2}}{(a-x)^2 + y^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{y} \left\{ (a^2 - y^2) \operatorname{Re} W(z) - 2ay \operatorname{Im} W(z) + \frac{y}{\sqrt{\pi}} \right\} \quad (5.1.33)$$

Utilizando (5.1.11), (5.1.12) e (5.1.22) e aplicando os resultados obtidos em (5.1.24) e (5.1.33) em (5.1.19) podemos, finalmente, escrever para (5.1.09)

$$\begin{aligned} g(\Omega) = & \frac{\sqrt{\pi} n_0 |\alpha_1|^2 |\beta|^2 \xi_1 \eta}{16k^4 \gamma_1^2 \gamma_2^2} \operatorname{Re} \left\{ y_1 \eta W(z_1) + y_2 \xi_1 W(z_2) \right\} \\ & + \frac{\sqrt{\pi} n_0 |\alpha_2|^2 |\beta|^2 \xi_2 \eta}{16k^4 \gamma_2^2 \gamma_2^2} \operatorname{Re} \left\{ y_3 \eta W(z_3) + y_4 \xi_2 W(z_4) \right\} \\ & - \frac{\sqrt{\pi} n_0 \alpha_1 \alpha_2 |\beta|^2 M_1 \xi_1 \xi_2 \eta}{16k^4 \gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_2^2} \operatorname{Re} \left\{ y_7 \xi_2 \eta W(z_1) + y_5 \xi_1 \eta W(z_2) + y_6 \xi_1 \xi_2 W(z_3) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\sqrt{\pi} \gamma_0 \alpha_1 \alpha_2 |\beta|^2 M_2 \xi_1^2 \xi_2^2 \eta^2}{16 h^4 \gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_3^2} \left\{ (c_1 + a_0 c_2) \left\{ \frac{a_0}{\xi_1} \operatorname{Re} \omega(z_1) - \operatorname{Im} \omega(z_1) \right\} \right. \\
& + (c_3 + a_1 c_4) \left\{ -\frac{a_1}{\xi_2} \operatorname{Re} \omega(z_2) + \operatorname{Im} \omega(z_2) \right\} + (c_5 + b_0 c_6) \left\{ -\frac{b_0}{\eta} \operatorname{Re} \omega(z_3) + \operatorname{Im} \omega(z_3) \right\} \\
& + \frac{c_2}{\xi_1} \left\{ (a_0^2 - \xi_1^2) \operatorname{Re} \omega(z_1) - 2 a_0 \xi_1 \operatorname{Im} \omega(z_1) + \frac{\xi_1}{\sqrt{\pi}} \right\} \\
& - \frac{c_4}{\xi_2} \left\{ (a_1^2 - \xi_2^2) \operatorname{Re} \omega(z_2) - 2 a_1 \xi_2 \operatorname{Im} \omega(z_2) + \frac{\xi_2}{\sqrt{\pi}} \right\} \\
& \left. - \frac{c_6}{\eta} \left\{ (b_0^2 - \eta^2) \operatorname{Re} \omega(z_3) - 2 b_0 \eta \operatorname{Im} \omega(z_3) + \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \right\} \right\} \quad (5.1.34)
\end{aligned}$$

onde

$$z_1 = a_0 + i \xi_1$$

$$z_2 = a_1 + i \xi_2$$

$$z_3 = b_0 + i \eta$$

5-2 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi o de estudar analiticamente o processo de absorção simultânea de dois fótons óticos ( na região do visível e do infravermelho ) produzidos por feixes de lasers, por parte de um sistema de gás ou vapor. Os processos de alargamento homogêneo são introduzidos no modelo, bem como a influência do movimento térmico das partículas do sistema no espectro de absorção de dois fótons. São estudadas as condições para obtenção do espectro livre do efeito Doppler e o comportamento das curvas de absorção sob condições de frequências iguais, diferentes e muito diferentes. Também o estudo do modelo é realizado considerando-se diferentes amplitudes (ou intensidades) dos dois feixes contrapropagantes de lasers, mantendo-se sempre um esquema de dois níveis de energia para o sistema atômico ou molecular, enfatizando-se sempre o estudo matemático do modelo, a nível analítico, com vista a calcular as curvas de absorção. Pretende-se em continuação a esse trabalho aplicar os resultados analíticos obtidos ao estudo de estados de Rydberg de alcalinos e comparar os resultados com os tratamentos envolvendo batimentos quânticos e métodos de dupla ressonância. Uma extensão do modelo para absorção de três fótons a fim de analisar o processo de ionização do sódio e outros alcalinos a três fótons terá, nesse trabalho, o seu ponto de partida, bem como a generalização para processos de multifótons com eliminação do efeito Doppler nos espectros óticos de absorção de gases e vapores.

BIBLIOGRAFIA

- 1.1 M. Goppert-Meyer, Ann. Physik 9, 273 (1931).
- 1.2 G. Hughes e L. Grabner, Phys. Rev. 79, 314 (1950).
- 1.3 I.D. Abella, Phys. Rev. Lett. 9, 453 (1962).
- 1.4 L.S. Vasilenko, V. P. Chebotayev e A. V. Shishaev, JETP Lett 12, 161 (1970).
- 1.5 M. D. Levenson e N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett 32, 645 (1974).
- 1.6 F. Biraben, B. Cagnac, E. Giacobino e G. Grynberg, Phys. Rev. Lett. 32, 643 (1974).
- 1.7 T. W. Hansch, k. Harvey, G. Meisel e A. L. Schawlow, Opt. Commun. 11, 50 (1974).
- 1.8 J. E. Bjorkholm e P. F. Liao, Phys. Rev. Lett. 33, 128 (1974).
- 1.9 B. Cagnac, G. Grynberg e F. Biraben, Le Journal de Physique 34, 845 (1973).
- 1.10 W. K. Bischel e P. J. Kelly, Phys. Rev.A 13, 1817 (1976).
- 2.1 R. P. Feynman, F. L. Vernon, Jr., e R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys. 28, 49 (1957).
- 2.2 A. M. Bonch-Bruevich e V. A. Khodovoi, Soviet Physics Uspekhi 85, 1 (1965).
- 2.3 R. Pantell e H. Puthoff, Fundamentals of Quantum electronics, John Wiley and Sons INC, N.Y., 1965.
- 3.1 W. Gautschi, in Handbook of Mathematical Functions, editado por M. Abramowitz e I. A. Stegun, p.297 (1965).
- 5.1 J. E. Bjorkholm e P. F. Liao, Phys. Rev.A 14, 751 (1976).