

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW



## **Espectros Diversos e um Estudo das bases da Espectroscopia de Saturação**

Orientando: Vinícius Zamprônio Pedroso

Orientador: Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz

Coordenador: Prof. Dr. José Joaquim Lunazzi

## Índice

1. Resumo.....	3
2. Introdução.....	3
3. Objetivos e Metas do Projeto.....	4
4. Resultados Atingidos.....	4
4.1. Espectros Contínuos.....	5
(a) Introdução.....	5
(b) Fundamentos.....	5
(c) Espectro de Emissão do Sol.....	8
4.2. Espectros Discretos.....	10
(a) Introdução.....	10
(b) Fundamentos.....	11
b <sub>1</sub> ) Gases a baixas pressões.....	11
b <sub>2</sub> ) Light Emitting Diode (LED).....	12
(c) Espectro da lâmpada de Mercúrio.....	13
(d) Espectro de emissão de um LED vermelho.....	14
4.3. Espectros Monocromáticos.....	15
(a) Introdução.....	15
(b) Fundamentos.....	15
(c) Espectro de um laser em 532 nm (verde).....	16
4.4. Espectroscopia Raman.....	17
(a) Introdução.....	17
(b) Fundamentos.....	18
b <sub>1</sub> ) O rotor rígido quântico.....	18
b <sub>2</sub> ) Oscilador harmônico quântico.....	20
(c) Espectro Raman do Iodo.....	22
5. Espectros Discretos (um estudo mais detalhado).....	24
5.1. Introdução.....	24
5.2. Quantidades fotométricas.....	24
5.3. Coeficientes de Einstein.....	25
5.4. Espectros discretos de emissão ou absorção.....	27
5.5. Tempo de vida.....	28
6. Alargamento de Linhas Espectrais.....	29
6.1. Introdução.....	29
6.2. Largura Natural.....	29
6.2.1. O modelo Clássico.....	29
6.2.2. O perfil das linhas espectrais.....	32
6.2.3. Analogia quântica.....	33
6.3. Outros mecanismos de alargamento de linhas.....	34

6.3.1. Largura Doppler.....	34
6.3.2. Largura de saturação.....	36
6.3.2.1. Saturação dos níveis por bombeamento óptico.....	36
6.3.2.2. Largura de saturação para linhas homogêneas.....	37
7. Espectroscopia de Saturação.....	38
7.1. Introdução.....	38
7.2. Absorção linear e não linear.....	39
7.3. Saturação de linhas espectrais não homogêneas.....	41
7.4. Buracos no perfil espectral.....	41
7.5. Lamb dips.....	44
7.6. Espectroscopia de saturação.....	45
7.7. Uma aplicação da espectroscopia de saturação.....	46
8. Conclusão.....	46
9. Parecer do orientador.....	47
10. Bibliografia.....	47
11. Observação.....	47

## 1. Resumo

No plano do projeto é prevista a familiarização com a diversidade de espectros de luz que são conhecidos pelo homem, desde espectros contínuos, como é o caso da radiação térmica, até espectros discretos, como é o caso dos lasers. É previsto também um estudo mais profundo de uma técnica de espectroscopia não linear conhecida como espectroscopia de saturação.

Neste relatório obtivemos espectros diversos, como o espectro de emissão do Sol, o espectro de uma lâmpada de mercúrio, o espectro de um LED vermelho, o espectro Raman do Iodo e o espectro de um laser em 532 nm.

Além do mais apresentamos o estudo de uma técnica de espectroscopia não linear conhecida como espectroscopia de saturação, completando assim o previsto no plano de trabalho.

## 2. Introdução

À relação entre a intensidade e o comprimento de onda, ou a frequência, da radiação emitida, absorvida ou transmitida por um dado material, damos o nome, respectivamente, de espectro de emissão, absorção ou transmissão do mesmo.

Ao espectro que contém todos os comprimentos de onda possíveis damos o nome de espectro eletromagnético. Este espectro eletromagnético pode ser subdividido em intervalos de comprimento de onda como na figura que segue[1].

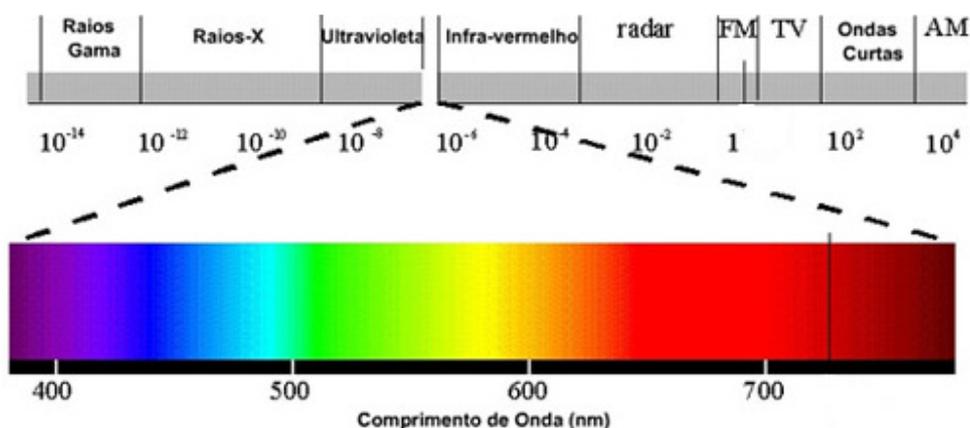


Figura 1: Espectro Eletromagnético.

Vale ressaltar que nossos olhos são sensíveis apenas a faixa do espectro denominada de visível, que corresponde à parte colorida da figura 1.

Podemos classificar as fontes de radiação a partir do espectro que emitem em três tipos: fontes contínuas ou térmicas, fontes espectrais ou discretas e fontes monocromáticas (lasers).

Grande importância do espectro dos materiais vem do fato de que cada elemento tem um espectro muito característico, e assim, a partir de sua análise podemos determinar quais são os elementos constituintes do material estudado.

Sabemos também que corpos a uma dada temperatura emitem radiação térmica, e a intensidade desta radiação, em função do comprimento de onda, está relacionada com a temperatura do corpo através da lei de Wien[2]. Isso nos fornece outra aplicação para o espectro de materiais incandescentes como o Sol, pois a partir dele podemos determinar sua temperatura.

Outra aplicação importantíssima é a de estudar certas características de moléculas ou átomos a partir de seus espectros. O espectro Raman, por exemplo, pode nos fornecer propriedades de moléculas diatômicas como o Iodo.

A espectroscopia é o estudo dos espectros das substâncias e a forma de obtê-los, existem muitas formas de espectroscopia, a Raman mencionada acima é uma delas. As espectroscopias baseadas em respostas não lineares à intensidade da radiação eletromagnética são chamadas de não lineares, e são famosas por apresentarem uma resolução extremamente alta. Neste relatório apresentaremos uma técnica conhecida como espectroscopia de saturação que é capaz de eliminar as limitações causadas pela largura Doppler das linhas espectrais.

### **3. Objetivos e Metas do Projeto**

A fim de mostrar a diversidade dos espectros e de introduzir conceitos a serem usados posteriormente, serão obtidos espectros de fontes diversas, como o do Sol, de uma lâmpada de mercúrio, de um LED vermelho, de um laser em 532 nm, e da luz de um laser em 532 nm espalhada por um gás de Iodo (espectro Raman do Iodo).

Utilizando os conceitos apresentados acima iremos estudar os fundamentos de uma técnica de espectroscopia de alta resolução conhecida como espectroscopia de saturação.

### **4. Resultados Atingidos**

Nos tópicos abaixo listaremos e discutiremos cada um dos espectros obtidos no laboratório.

## 4.1. Espectros Contínuos

### (a) Introdução

É de nosso conhecimento que corpos submetidos a temperaturas maiores que o zero absoluto contêm cargas em movimento térmico, e como cargas aceleradas emitem radiação, é de se esperar que todos os corpos a uma temperatura superior ao zero absoluto emitam essa radiação térmica. É também de se esperar que a distribuição de comprimentos de onda desta radiação térmica dependa de alguma forma com a temperatura da fonte de radiação. E é por esse motivo que nossos olhos conseguem enxergar a radiação emitida pelo Sol, mas não conseguem enxergar a radiação emitida pelos objetos a nossa volta que se encontram a temperatura ambiente. De fato, se fizermos os cálculos, veremos que a faixa do espectro eletromagnético correspondente à radiação emitida por um corpo que esteja à temperatura ambiente (300 K) cai no infravermelho, onde nossos olhos não são sensíveis. Isso por que o olho humano evoluiu para ser sensível a faixa do espectro emitida pelo Sol.

Ou seja, a distribuição de comprimentos de onda, ou, o espectro da radiação emitida por um corpo a uma temperatura maior do que zero absoluto depende de sua temperatura, e assim, usando esta relação poderemos obter a temperatura do Sol a partir de seu espectro.

### (b) Fundamentos

Chamamos de corpo negro aquele objeto que absorve toda a radiação que nele incide, e como consequência disso a absorvidade “a” e a emissividade “e” deste objeto são tais que  $a = e = 1$ [2]. Portanto, um corpo negro, ao mesmo tempo em que é o mais eficiente absorvedor também é o mais eficiente emissor de radiação.

Voltando ao fenômeno da radiação térmica, Stefan estabeleceu uma relação empírica entre taxa de intensidade, integrada ao longo de todo o espectro, da radiação emitida por um objeto e a sua temperatura. De acordo com Stefan, esta taxa de intensidade  $I_T$  é diretamente proporcional a quarta potência da temperatura absoluta T, ou seja,

$$I_T = \sigma e T^4, \quad (1)$$

onde  $\sigma$  é a chamada constante de Stefan-Boltzmann. A equação (1) apesar de importante não nos fornece uma relação direta entre a intensidade I e o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação, ou seja, não nos fornece o espectro da radiação térmica.

No caso do corpo negro, se substituirmos  $e = 1$  na equação (1), vemos que a taxa de intensidade  $I_T$  integrada ao longo de todo o espectro da radiação emitida depende

unicamente da sua temperatura, não dependendo, portanto, de seus constituintes. Dessa forma podemos usar o espectro da radiação de um corpo negro como uma aproximação para o espectro de materiais cuja emissividade “e” não depende do comprimento de onda, o que é o caso, por exemplo, de objetos incandescentes como um filamento de metal aquecido ou o próprio Sol.

Inspirado nisso, Wien usou de argumentos termodinâmicos para obter uma lei que relaciona a densidade de energia  $\rho_T$  da radiação emitida por um corpo negro com a temperatura absoluta T do mesmo e o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação térmica que ele emite, a lei de Wien é então

$$\rho_T(\lambda) = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5}. \quad (2)$$

Como Wien usou apenas argumentos termodinâmicos, a equação (2) ficou dependente de uma função  $f(\lambda T)$  genérica. Para encontrarmos essa função faremos a suposição de que a radiação no interior de uma cavidade metálica cúbica e de aresta L em equilíbrio térmico a uma temperatura absoluta T é exatamente igual à radiação térmica de um corpo negro a essa mesma temperatura.

As ondas no interior dessa cavidade devem ser ondas estacionárias, de forma que o vetor de onda  $\mathbf{k}$  destas ondas estacionárias, no sistema de coordenadas retangulares deve ser do tipo

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

com  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  sendo números naturais. Cada uma dessas ondas estacionárias corresponde a um modo da cavidade. Assim, a cada modo da cavidade está associada uma frequência angular

$$\omega = c|\mathbf{k}| = \frac{\pi c}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad (4)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. Queremos calcular quantos modos existem com frequências  $\omega \leq \omega_m$ , para um dado  $\omega_m$ . Vale lembrar que como a radiação pode estar polarizada de diversas formas, e que uma polarização pode ser escrita como a combinação linear de duas polarizações ortogonais, nós temos que a cada conjunto de números  $n_1$ ,  $n_2$ , e  $n_3$  estão associados a dois modos diferentes da cavidade, cada um deles relacionado a uma das duas polarizações ortogonais.

Assim no espaço  $n_1, n_2, n_3$ , uma superfície de nível  $\omega = \text{constante}$ , é um oitavo de uma casca esférica de raio  $R_\omega = \frac{\omega L}{\pi c}$ . Se as dimensões da cavidade forem muito maiores que o comprimento de onda da radiação em seu interior, o número de modos com frequência  $\omega \leq \omega_m$  é aproximadamente

$$N(\omega_m) = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} (R_{\omega_m})^3 = \frac{1}{3} \frac{L^3 \omega_m^3}{\pi^2 c^3}, \quad (5)$$

Onde  $N/L^3$  é a densidade volumétrica de modos no interior da cavidade. A densidade de modos com frequências angulares entre  $\omega$  e  $\omega + d\omega$  é obtida diretamente de (5) se diferenciarmos  $N/L^3$  em relação a  $\omega$ , ou seja,

$$n(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (6)$$

A função  $n(\omega)$  recebe o nome de densidade espectral de modos, em termos da frequência linear  $\nu$

$$n(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (7)$$

De acordo com o postulado por Planck, um modo com  $q$  fótons tem uma energia igual a  $qh\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Sabemos também que a probabilidade de um dado modo ter uma energia  $qh\nu$  é dada pela distribuição de Boltzmann. Usando isso podemos mostrar que [3]

$$\rho_T(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi K}{\lambda^5} \lambda T d\lambda, \quad (8)$$

Onde  $K$  é a constante de Boltzmann. A equação (8) está de acordo com a lei de Wien e também está de acordo com a verificação experimental, assim podemos esperar que o espectro de uma fonte térmica tenha o perfil mostrado na figura 2 [4]

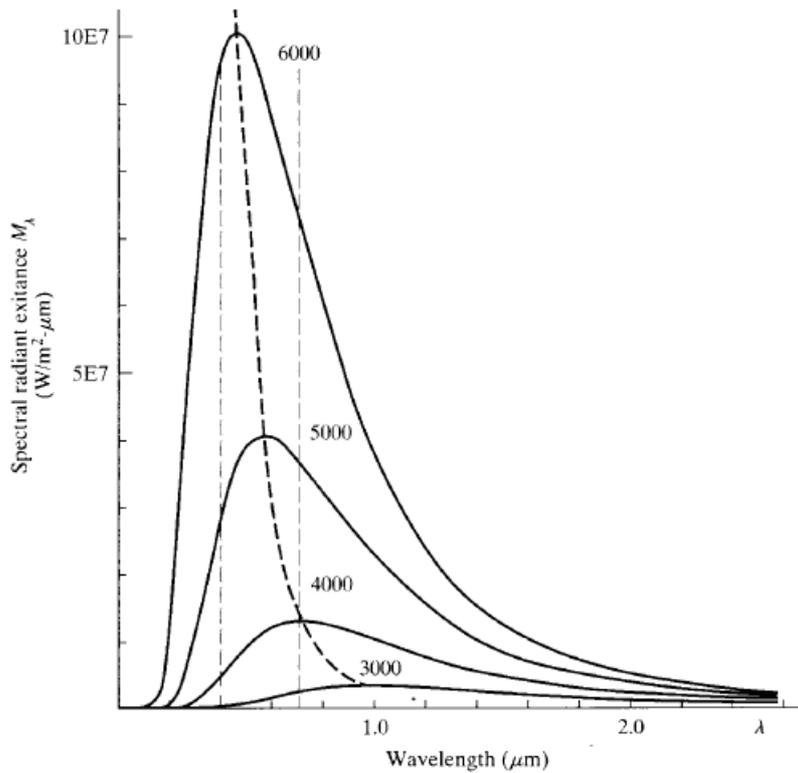


Figura 2: Espectro de emissão de um corpo negro para diversos valores de temperatura.

Vemos da figura 2 o porquê deste espectro receber o nome de contínuo.

Da equação (8) podemos ver que o comprimento de onda  $\lambda_m$  para o qual a intensidade de radiação é máxima é dado por

$$\lambda_m T = 2,88 \times 10^3 \text{ (}\mu\text{m.K)}. \quad (9)$$

Assim, para obtermos a temperatura de um corpo a partir do espectro de emissão de radiação térmica do mesmo basta usarmos a equação (9).

### (c) Espectro de emissão do Sol

Ao usarmos o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB4000 obtivemos o espectro do Sol como podemos ver na figura (3).

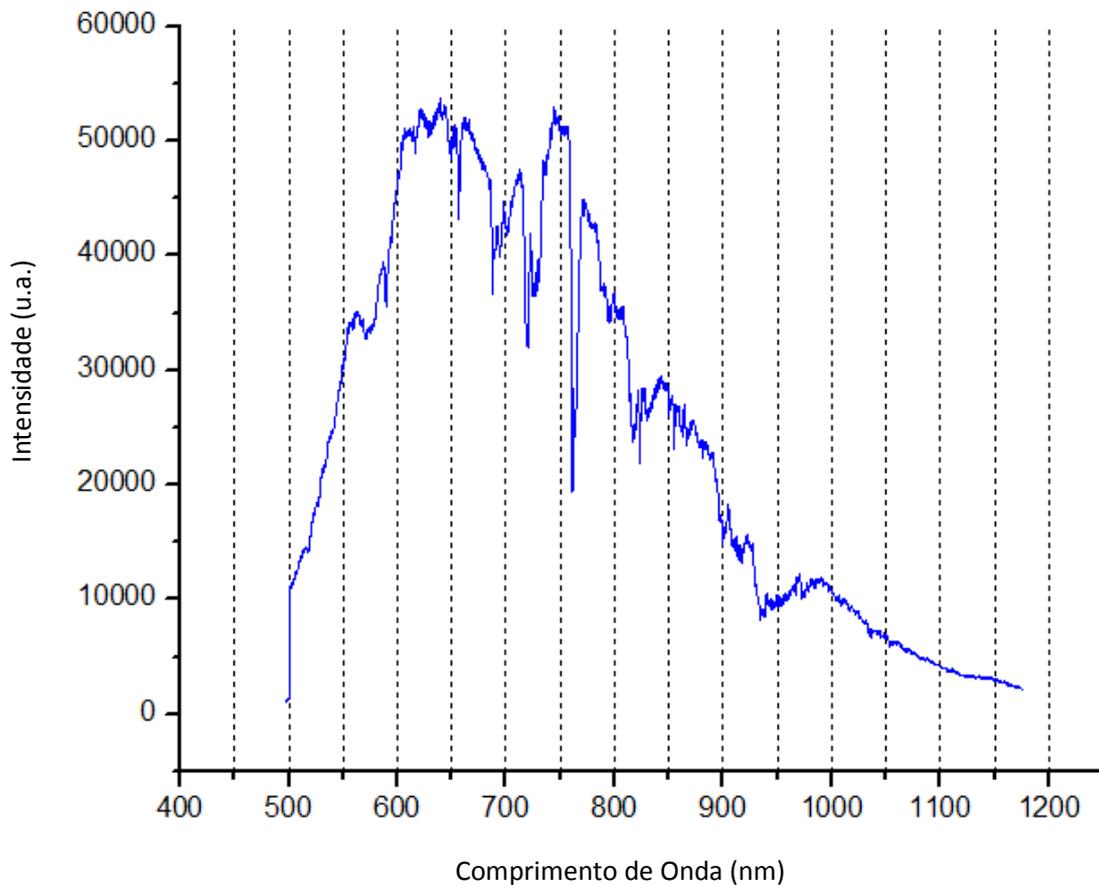


Figura 3: Espectro do Sol obtido pelo espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

O espectro da figura 3 não é exatamente igual aos da figura 2 por que vários comprimentos de onda do espectro da radiação emitida pelo Sol são absorvidos pelas moléculas que constituem a atmosfera terrestre. E justamente por isso fica difícil de encontrarmos a posição exata do ponto onde temos um máximo de intensidade. Contudo não é difícil ver que esse máximo se encontra numa posição

$$\lambda_m = (650 \pm 50) \text{ nm.} \quad (10)$$

Assim, usando a equação 9, calculamos a temperatura do Sol

$$T_{\text{Sol}} = (4500 \pm 300) \text{ K,} \quad (11)$$

o valor encontrado na literatura[5] é de 5778 K, o erro relativo entre o valor que obtivemos e o valor da literatura é da ordem de 21%. Porém, notamos que para uma temperatura em torno de 6000 K, deveríamos ter o pico de intensidade em torno de um

comprimento de onda de 500 nm, que está fora da região do espectro que o USB4000 mede (500 a 1200 nm), então, usando outro espectrômetro, um da Ocean Optics modelo HR4000, que trabalha de 200 a 700 nm, obtivemos outro espectro para o Sol.

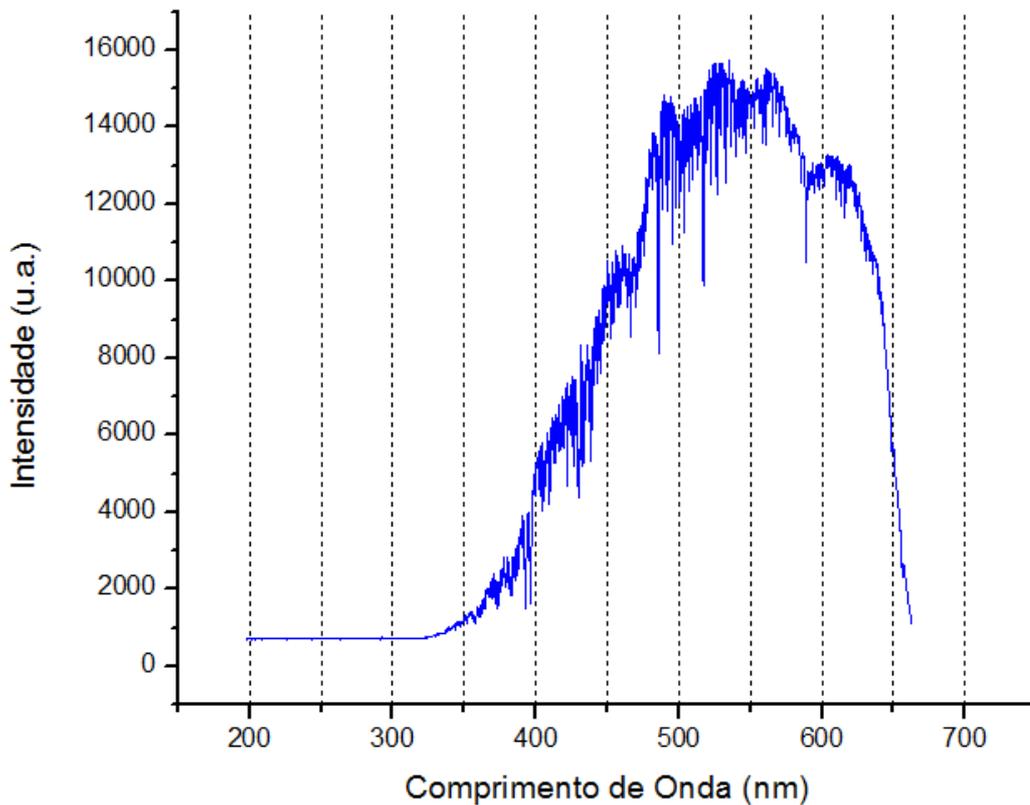


Figura 4: Espectro do Sol obtido pelo espectrômetro da Ocean Optics modelo HR4000.

O pico de intensidade da figura 4 está em

$$\lambda'_m = (550 \pm 50) \text{ nm} \quad (12)$$

De onde obtivemos uma temperatura para o Sol igual a

$$T'_{\text{Sol}} = (5200 \pm 300) \text{ K} \quad (13)$$

O valor obtido na equação (13) está muito mais de acordo com encontrado na literatura, apresentando um erro relativo de aproximadamente 11%, que é um valor mais razoável do que o obtido através da equação (11).

## 4.2. Espectros Discretos

### (a) Introdução

Espectros discretos são aqueles cuja curva de intensidade em função do comprimento de onda apresenta picos em comprimentos de onda discretos, esse é o caso, por exemplo, do espectro da radiação emitida por uma lâmpada de gás a baixa pressão ou por um LED.

Vale ressaltar que apesar de esse pico ser muito fino, ele apresenta uma largura natural devida ao princípio de incerteza de Heisenberg. E além do mais, em gases, por exemplo, o movimento das moléculas nos faz ter que levar em conta o efeito Doppler e as colisões que alargam ainda mais estas linhas espectrais. Mais para frente, iremos estudar uma técnica de espectroscopia não linear que nos ajuda a eliminar esse alargamento das linhas espectrais.

## **(b) Fundamentos**

Por hora iremos nos focar nos espectros de gases a baixas pressões e de LED's de forma que não precisaremos levar em conta os efeitos de alargamentos de linhas espectrais mencionados acima.

### **b<sub>1</sub>) Gases a baixas pressões**

Os átomos de um gás a baixa pressão se comportam como átomos isolados já que a interação entre os mesmos é muito fraca. Sabemos de acordo com a teoria quântica que os níveis energéticos permitidos para os elétrons de um átomo apresentam valores discretos de energia que são característicos de cada átomo. Então se excitarmos os elétrons dos átomos de um gás, passando por ele uma corrente elétrica, por exemplo, os elétrons presos ao átomo irão se deslocar para níveis de maior energia, porém, esses elétrons excitados são instáveis e tendem a decair para um nível de energia mais baixa, nesse decaimento o elétron emite um fóton cuja energia é bem definida e igual a diferença de energia entre os dois níveis eletrônicos, em termos de eletromagnetismos, no decaimento o elétron emite uma radiação de comprimento de onda bem definido e dado por

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}, \quad (12)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois níveis no decaimento.

Dessa forma esperamos que o espectro da radiação emitida por um gás excitado a baixa pressão seja composto de picos em comprimentos de ondas discretos correspondentes às transições de níveis energéticos permitidas aos átomos do gás. Como esses níveis energéticos são característicos de cada átomo, o espectro da radiação emitida por um gás pode ser usado para determinar quais são os átomos que constituem o mesmo.

Da mesma forma que podemos levantar o espectro da radiação emitida por um gás, podemos levantar o espectro de absorção do mesmo, ou seja, se incidirmos uma radiação de espectro contínuo num dado gás, os fótons que estiverem a uma energia igual a necessária para que ocorra uma transição poderão ser absorvidos pelo gás, de forma que se tirarmos um espectro da luz transmitida por esse gás, iremos notar uma redução abrupta na intensidade dos comprimentos de onda associados a essas transições. Foi exatamente isso que aconteceu no espectro da figura 3, o espectro da radiação emitida pelo Sol deveria ter o perfil mostrado na figura 2, porém, os gases que constituem a atmosfera terrestre absorvem alguns dos fótons constituintes da radiação térmica emitida pelo Sol, e dessa forma, poderíamos saber até a constituição da atmosfera terrestre.

### **b<sub>2</sub>) Light Emitting Diode (LED)**

Um LED, como o próprio nome diz, se trata de um diodo emissor de luz, nessa seção iremos explicar como o diodo emite luz.

Como dito na seção anterior, aos elétrons de um átomo só são permitidos níveis energéticos discretos, num sólido, esses níveis discretos se superpõem para formar as bandas do material, uma banda é uma região, não tão discreta, de estados que os elétrons do material podem ocupar. Se uma banda não estiver completamente ocupada, os elétrons podem se mover quase que livremente no material, pois a diferença de energia dentro de uma banda é extremamente pequena. Contudo, se a banda estiver completamente ocupada, a única forma de os elétrons se moverem no material é recebendo energia suficiente para chegar até outra banda, a diferença de energia entre duas bandas é chamada de “gap”. Chamamos de banda de valência a última banda completamente ocupada, e de banda de condução aquela em que os elétrons podem se mover livremente. Dessa forma, podemos caracterizar os materiais em três tipos:

- i) **Materiais condutores:** São aqueles onde temos elétrons na banda de condução, portanto, conduzem corrente com facilidade.
- ii) **Materiais Semicondutores:** São aqueles que não apresentam elétrons na banda de condução, mas o gap entre a banda de valência e a de condução não é muito grande, de forma que se fornecermos uma quantidade razoável de energia excitaremos os elétrons para a banda de condução, e o material passará a conduzir corrente.
- iii) **Materiais não condutores:** São aqueles que não apresentam elétrons na banda de condução, e o gap entre a banda de valência e a banda de condução é muito grande, de forma que dificilmente esse material conduzirá corrente.

Chamamos de dopagem de um material semicondutor o processo de substituir alguns dos átomos do material por um átomo diferente. No caso de esse átomo diferente ter mais elétrons que os átomos do material, os elétrons extras irão para a banda de condução, chamamos esse material de semicondutor do tipo n. No caso de esse átomo diferente ter menos elétrons que os átomos do material, teremos falta de elétrons na banda de valência, a essa falta de elétrons damos o nome de buraco, e a esse material resultante damos o nome de semicondutor do tipo p.

A junção de um material do tipo n com um material do tipo p gera o que chamamos de diodo, e se de alguma forma aproximarmos a banda de valência do material do tipo p da banda de condução do material do tipo n, de forma a ocorrer transições entre os elétrons e buracos de cada um, o diodo emitirá luz cujo comprimento de onda será dado pelo gap entre a banda de condução do material de tipo n e a banda de valência do material de tipo p. A linha espectral terá uma largura proporcional as dimensões energéticas das bandas, de forma que esse tipo de emissão é a que mais se aproxima de um laser.

### **(c) Espectro da lâmpada comercial de mercúrio**

Novamente usando o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000 obtivemos o espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio dessas que usamos para a iluminação de ambientes. O espectro obtido se encontra na figura 4.

Note que é um espectro discreto como previsto na seção b<sub>1</sub>, porém temos uma parte contínua entre 500 e 700 nm, esse perfil é devido a tintura do vidro da lâmpada que floresce no espectro contínuo que estamos vendo.

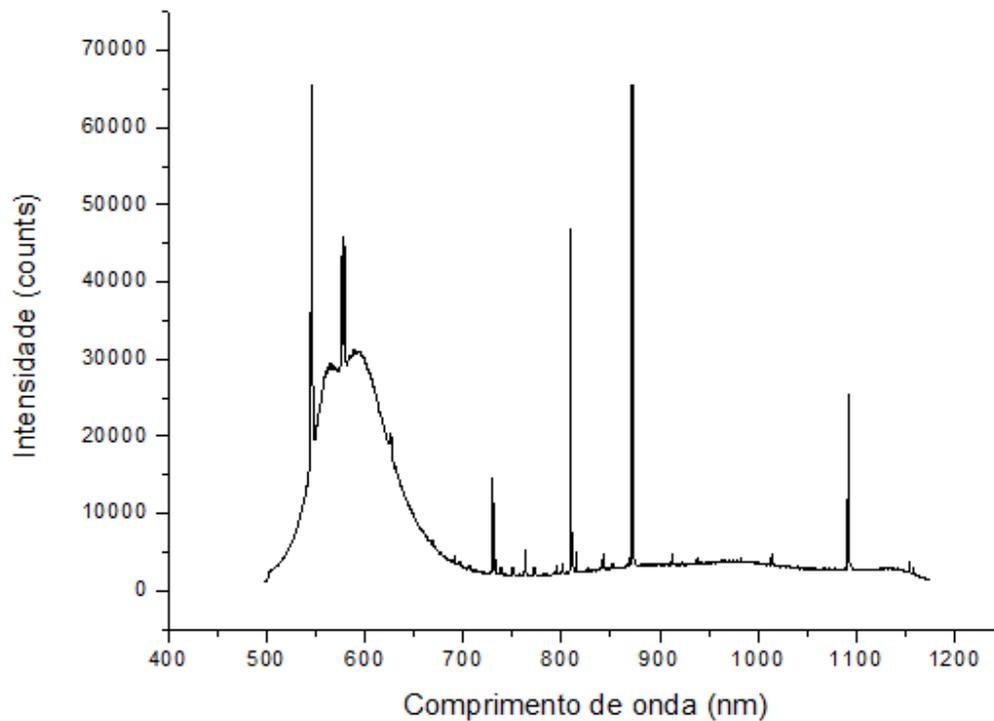


Figura 5: Espectro de emissão de uma lâmpada comercial de mercúrio, obtido pelo espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

**(d) Espectro de emissão de um LED vermelho**

Abaixo segue o espectro que obtivemos para a radiação emitida por um LED. O espectro foi novamente obtido com o Ocean Optics modelo USB4000, sua largura é da ordem de 100 nm, muito maior que a largura das linhas espectrais da figura 5, mas ao mesmo tempo, muito mais monocromático do que os espectros contínuos das figuras 3 e 4.

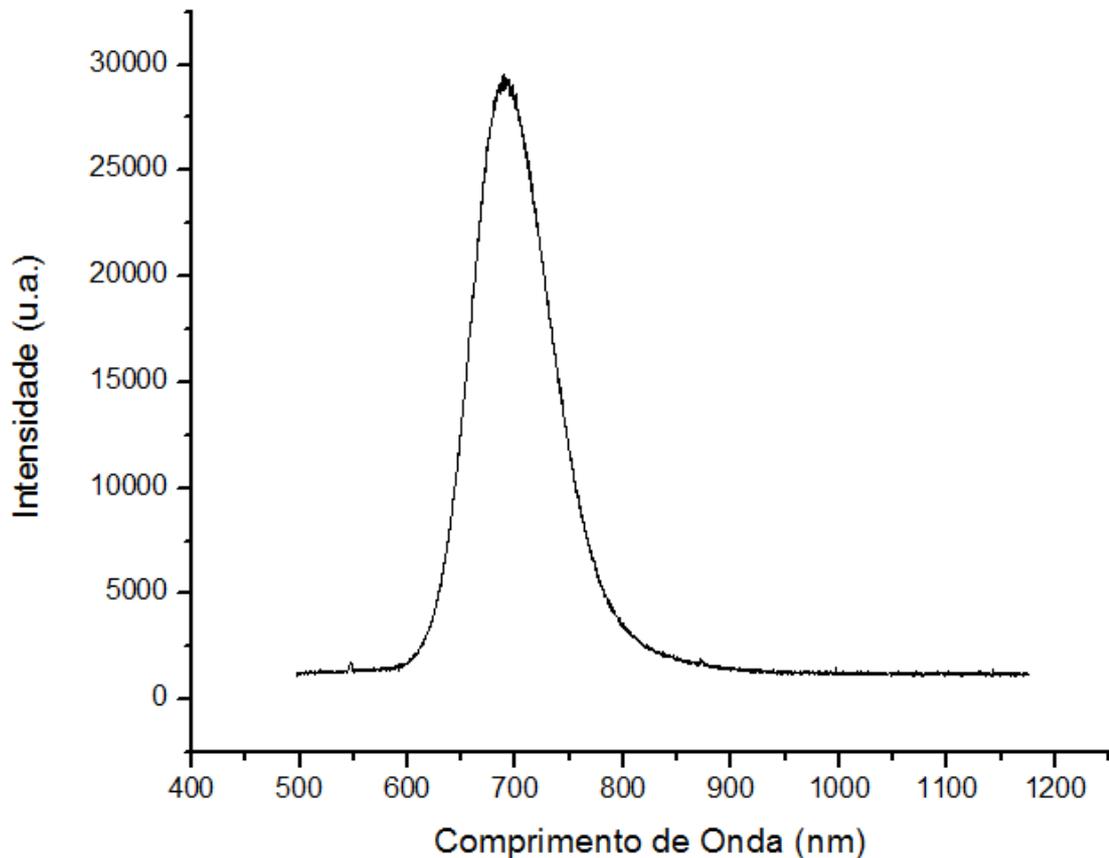


Figura 6: Espectro de emissão de um laser vermelho pelo espectrômetro Ocean Optics modelo USB4000.

### 4.3. Espectro de um laser (monocromático)

#### (a) Introdução

Um laser consiste numa fonte espectral estritamente monocromática, daí vem grande parte de sua importância, já que sabemos das grandes vantagens do uso de ondas monocromáticas na física. Outra característica importante do laser vem do fato de ele atingir altas intensidades de luz que proporcionam uma interação não linear com a matéria, possibilitando, por exemplo, as técnicas de espectroscopia não linear que serão estudadas adiante.

#### (b) Fundamentos

Antigamente para obtermos um espectro monocromático, usávamos lâmpadas a baixas pressões com um filtro de luz que barrava todas as outras frequências, mas com o advento dos lasers foi possível criarmos fontes monocromáticas com linhas muito mais

finas. Neste relatório não pretendemos estudar a fundo a distribuição espectral de um laser, portanto serão apresentados apenas alguns conceitos básicos.

O funcionamento de um laser se baseia no fenômeno da emissão estimulada previsto por Einstein. De acordo com Einstein, um fóton pode estimular uma dada molécula a emitir outro fóton idêntico ao que a estimulou. Então se colocarmos um meio gasoso numa cavidade formada por dois espelhos (vide figura 7), e forçarmos, com uma descarga elétrica por exemplo, essas moléculas a emitirem fótons, esses fótons ficam presos na cavidade e estimularão as moléculas a emitirem mais fótons idênticos a eles. A pequena porcentagem de luz que escapa dos espelhos (5% aproximadamente) é extremamente monocromática, já que é formada quase que por apenas um tipo de fóton.

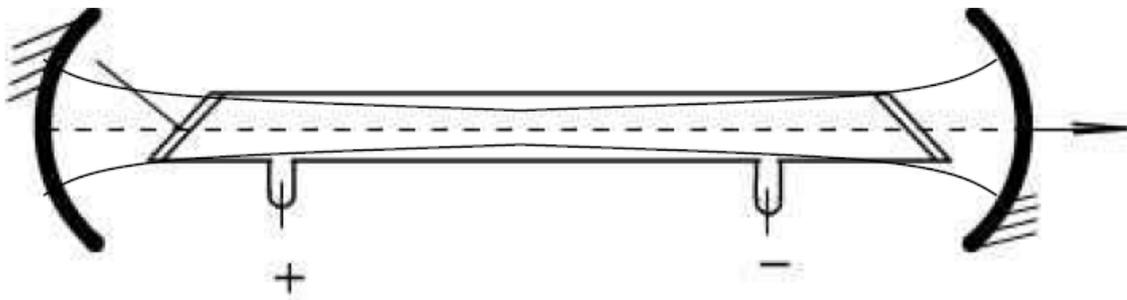


Figura 7: Esquema de uma cavidade de laser.

Note que é possível que mais de uma frequência de luz seja produzida, já que a cavidade pode comportar diversos modos. Lasers com mais de uma frequência são chamados de multimodo. Podemos fazer um laser de um único modo casando duas cavidades.

### **(c) Espectro de um laser em 532 nm (verde)**

Abaixo segue o espectro de um laser VERDI, com comprimento de onda igual a 532 nm, note que se trata de um espectro muito mais monocromático que o de um LED. O espectro também foi obtido com o uso do espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

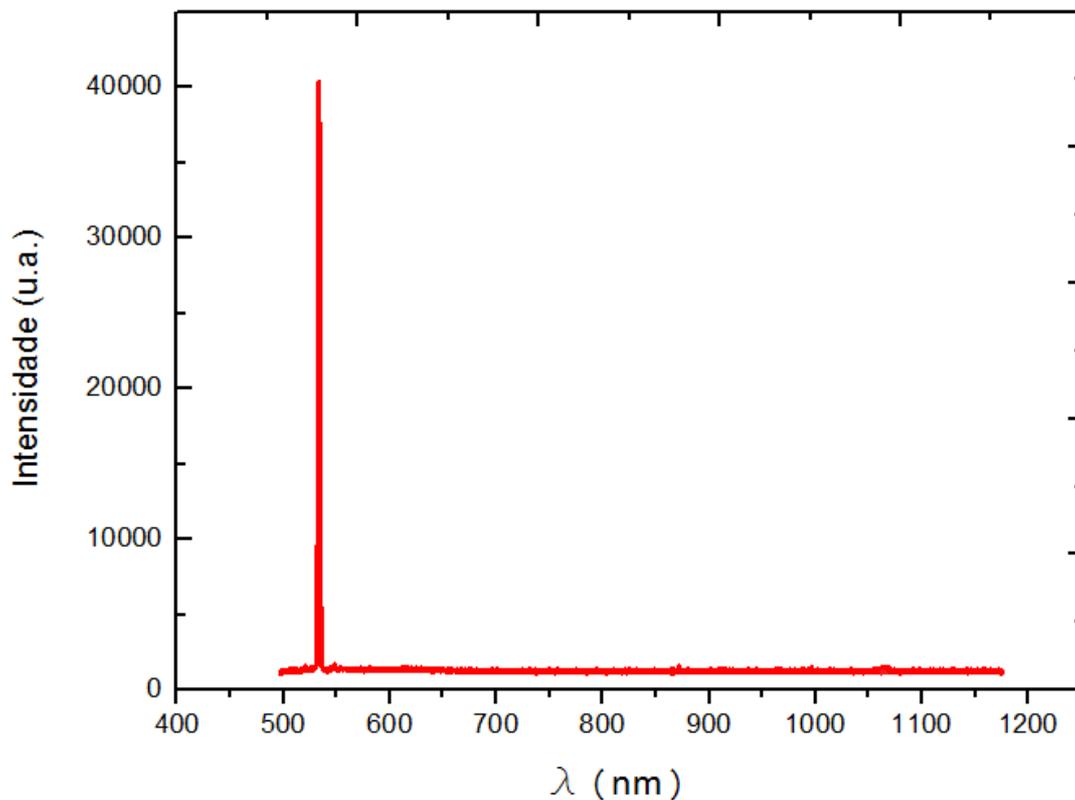


Figura 8: Espectro de um laser “single-frequency” em 532 nm obtido com o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

#### 4.4. Espectroscopia Raman

##### (a) Introdução

Quando um feixe de luz paralelo incide num meio transparente, uma fração desta luz é espalhada em todas as direções, a intensidade desta luz espalhada, de acordo com a teoria eletromagnética, é inversamente proporcional a quarta potência do comprimento de onda, razão pela qual enxergamos o céu na cor azul. Se o feixe de luz paralelo apresentar um espectro discreto ou mesmo monocromático, notaremos que o espectro da luz espalhada contém todas as linhas espectrais da luz incidente (linhas de Rayleigh) acompanhadas de linhas adicionais ao seu redor (linhas Raman). Este fenômeno foi teoricamente previsto por Smekal e descoberto por Raman, por isso a técnica de espectroscopia que analisa o espectro da luz espalhada por um meio transparente recebe o nome de espectroscopia Raman.

As distâncias entre as linhas Raman são as mesmas para um mesmo material espalhador, mesmo se mudarmos o comprimento de onda da luz a ser espalhada. Contudo estas distâncias não são as mesmas para materiais espalhadores diferentes, o que é um forte

indício de que o espectro Raman pode ser usado para descobrirmos características destes materiais. Nesta seção iremos estudar o espectro Raman de moléculas diatômicas, em particular, obteremos o espectro de um laser em 532 nm espalhado por uma cela contendo gás Iodo.

### **(b) Fundamentos**

Basicamente o fenômeno ocorre por que os fótons da luz incidente, luz de bombeio, podem colidir inelasticamente com as moléculas que constituem o meio, dessa forma, cada fóton que colide inelasticamente perde ou ganha uma energia igual as diferenças de energia associadas aos estados permitidos àquela molécula, e como consequência seu comprimento de onda é alterado.

Como dito acima, o espectro Raman está associado às características dos materiais espalhadores. Como estamos interessados no espectro Raman de moléculas diatômicas, teremos que nos basear num modelo que inclui todos os graus de liberdade destes tipos de molécula.

Para estes tipos de moléculas, existem dois modos de movimento a mais dos que os possíveis a um átomo, a molécula pode rotar em torno de um eixo passando pelo seu centro de massa sendo perpendicular a linha ligando os dois átomos que a constituem (eixo internuclear), e os átomos constituindo esta molécula podem vibrar um em relação ao outro, ao longo do eixo internuclear. Analisaremos separadamente os níveis de energia possíveis a cada um destes movimentos.

#### **b<sub>1</sub>) O Rotor Rígido Quântico**

Utilizaremos o modelo mais simples possível para uma molécula diatômica, que seria tratá-la como tendo a forma de um haltere (veja figura 9). Ou seja, a molécula será vista como duas partículas de massas  $m_1$  e  $m_2$  ligadas por uma barra rígida de massa desprezível e comprimento  $r$ . Neste modelo estamos negligenciando dois fenômenos, primeiro que o átomo tem uma dimensão finita, segundo que a distância entre os átomos não é fixa. A primeira aproximação é plenamente justificável já que a massa do átomo está praticamente toda centrada no núcleo cujo raio é da ordem de  $10^{-12}$  m, enquanto que a distância entre os dois átomos na molécula é da ordem de  $10^{-8}$  cm. A segunda aproximação também é justificável, já que a amplitude das oscilações não é muito grande.

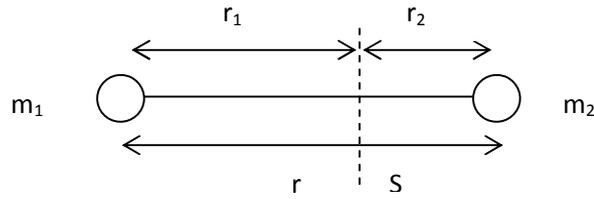


Figura 9: Modelo de haltere de uma partícula diatômica. S é um eixo perpendicular ao eixo internuclear passando pelo centro de massa.

Num caso geral a energia de um rotor rígido livre é dada por

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (13)$$

onde  $I$  é o momento de inércia relativo ao eixo de rotação e  $\omega$  é a frequência angular de rotação. Em termos do momento angular  $L = I\omega$ , a equação (13) fica

$$E = \frac{L^2}{2I} \quad (14)$$

No modelo de haltere temos que

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (15)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são, respectivamente, as distâncias das massas  $m_1$  e  $m_2$  ao eixo de rotação S indicado na figura 9, ou seja,  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias de cada uma das partículas ao centro de massa do sistema, de modo que

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} r \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} r. \quad (16)$$

Substituindo (16) em (15) obtemos

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (17)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida, de acordo com a equação (17) podemos tratar o haltere da figura (9) como uma única partícula de massa  $\mu$  a uma distância  $r$  do eixo de rotação, situação que chamamos de rotor rígido simples. Assim, sendo  $J$  o operador momento angular, segue que o hamiltoniano quântico do problema é

$$H = \frac{J^2}{2\mu r^2} \quad (18)$$

Na base dos auto estados  $|k, j, m\rangle$  de  $H$ ,  $J^2$  e  $J_z$  (componente do momento angular na direção do eixo  $z$ ), segue que[7]

$$J^2 |k, j, m\rangle = \frac{h^2}{4\pi^2} j(j+1) |k, j, m\rangle \quad (19)$$

$$H|k, j, m \rangle = E_k |k, j, m \rangle \quad (20)$$

onde  $j$  é um número quântico que só pode assumir números inteiros maiores ou iguais a zero ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ). Assim as energias  $E_k$  possíveis a esse oscilador são dadas pela equação de Schrödinger (20). De forma que, substituindo (18) e (19) em (20), obtemos  $E_k$ .

$$E_k = E_j = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} j(j+1) \quad (21)$$

Como as energias acessíveis ao rotor dependem de  $j$  e não de  $k$ , mudamos o índice na equação (21). O termo rotacional  $F(j) = E_j/hc$  será dado por

$$F(j) = \frac{h}{8\pi^2\mu cr^2} j(j+1) = B j(j+1) \quad (22)$$

com  $B = \frac{h}{8\pi^2\mu cr^2}$ , note então que, o comprimento de onda  $\lambda$  de um fóton emitido ou absorvido numa transição  $|k, j_1, m \rangle \rightarrow |k, j_2, m \rangle$  será

$$\lambda = |F(j_1) - F(j_2)| \quad (23)$$

É possível ver que as transições possíveis ao rotor são aquelas onde[8]

$$|j_1 - j_2| = 1 \quad (24)$$

Assim, é possível ver que, os comprimentos de onda emitidos ou absorvidos pelo rotor quântico são

$$\lambda = 2B(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (25)$$

## **b<sub>2</sub>) Oscilador Harmônico Quântico**

Agora trataremos o caso das oscilações dos átomos que constituem a molécula diatômica ao longo do eixo internuclear. Diferentemente do modelo acima, a distância  $r$  entre os dois átomos não será mais fixa, na verdade oscilará no tempo. Nesta seção usaremos o modelo do oscilador harmônico unidimensional (movimento ao longo de um único eixo), para descrever estas oscilações. Para isso, teremos que supor que a força de interação entre estes dois átomos varie linearmente com  $r$ . Sabemos que isso não ocorre na realidade, contudo, para pequenas oscilações é uma boa aproximação. Sendo  $r = r_e$  a distância de equilíbrio, as equações de movimento de cada um dos átomos serão

$$m_1 \frac{d^2}{dt^2} r_1 = -k(r - r_e) \quad (26)$$

$$m_2 \frac{d^2}{dt^2} r_2 = -k(r - r_e) \quad (27)$$

onde  $r_1$ ,  $r_2$  e  $r$  estão especificadas na figura 8. A constante  $k > 0$  é a que indica a linearidade da força com a distância, o sinal negativo se dá por se tratar de uma força de restituição. Substituindo a equação (16) nas equações (26) e (27), segue que

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} r = -k(r - r_e) \quad (28)$$

Lembrando que a derivada da equação (28) não é necessariamente zero já que a distância  $r$  entre os átomos não é mais constante. Mas  $r_e$  é constante, de modo que  $d(r - r_e) = dr$ , e assim, fazendo  $x = r - r_e$ , segue que

$$\frac{d^2}{dt^2} x + \omega^2 x = 0 \quad (29)$$

que é a equação de um oscilador harmônico na coordenada  $x = r - r_e$  com frequência angular  $\omega = \sqrt{k/m}$ . Sendo  $p = m(dx/dt)$ , o momento linear relacionado à coordenada  $x$ , segue que a energia total de um oscilador harmônico é

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2. \quad (30)$$

Sendo  $P$  o operador momento linear e  $X$  o operador relacionado à coordenada  $x$ , o hamiltoniano quântico deste problema será

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \quad (31)$$

Com  $[X, P] = i\hbar$ , definimos então os operadores  $\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$  e  $\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}$ ,  $[\hat{X}, \hat{P}] = i$ , de modo que podemos fazer

$$H = \hbar\omega \hat{H} \quad (32)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2) \quad (33)$$

Se  $|n\rangle$  for um auto estado de  $H$  com auto energia  $E_n$ , segue que

$$\hat{H}|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad (34)$$

Com  $\varepsilon_n = E_n/\hbar\omega$ . A equação (34) é a que temos que resolver para obtermos as energias possíveis ao oscilador.

Seja o operador “a” definido por

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}), \quad (35)$$

como  $\hat{X}$  e  $\hat{P}$  são hermitianos, segue que

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}). \quad (36)$$

É fácil verificar que  $[a, a^+] = 1$ , e que

$$aa^+ = \frac{1}{2}(\hat{X} + i\hat{P})(\hat{X} - i\hat{P}) = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1) = \hat{H} - \frac{1}{2}. \quad (37)$$

Definindo então o operador  $N = aa^+$ , temos que

$$\hat{H} = N + \frac{1}{2}. \quad (38)$$

Note que  $N$  é hermitiano, i.é  $N^+ = N$ , e que, de acordo com a equação (38), os auto estados de  $\hat{H}$  e de  $N$  são iguais. Ou ainda

$$N|n\rangle = n|n\rangle, \quad (39)$$

e assim,

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2}. \quad (40)$$

É possível mostrar[7] que  $n$  só pode assumir valores inteiros maiores ou iguais a zero, de forma que

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (41)$$

são as energias permitidas ao oscilador harmônico de frequência  $\omega$ . E o termo vibracional será

$$G(\lambda) = \frac{E_n(\lambda)}{hc} = \omega \left( \lambda + \frac{1}{2} \right), \quad (42)$$

É possível ver, que são possíveis apenas as transições com  $\Delta\lambda = \pm 1$ [8]. Por este motivo, não importa qual seja a transição, a frequência da luz emitida será sempre igual a frequência  $\omega$  do oscilador.

### (c) Espectro Raman do Iodo

O Iodo é uma molécula diatômica de modo que podemos aplicar os conceitos estabelecidos acima. Na figura 10 segue o espectro Raman do Iodo com um laser em 532 nm usado como bombeio. A análise que faremos neste espectro será somente a de calcular a distância entre as linhas (em  $\text{cm}^{-1}$ ), obtendo assim a distancia entre os níveis

energéticos do Iodo. Para medirmos o espectro usamos o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

O espectro abaixo tem diversos picos, iremos numerar os maiores da esquerda para a direita de 1 a 13. O pico número 2 corresponde ao laser (532 nm), os outros picos correspondem a luz espalhada pelo Iodo.

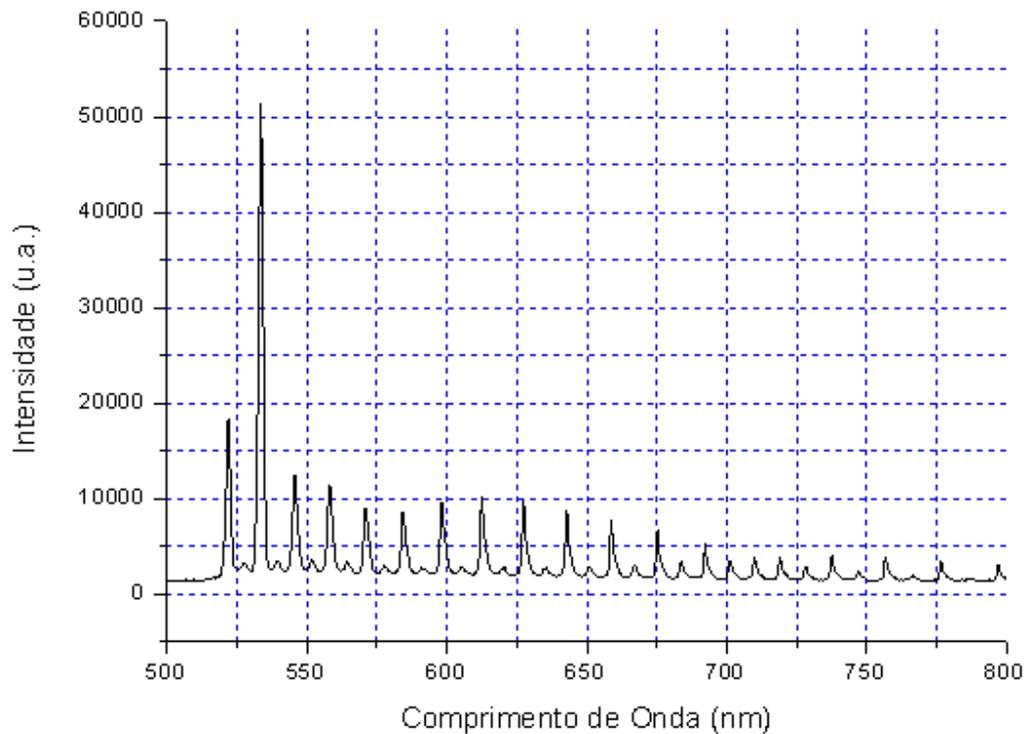


Figura 10: Espectro da fluorescência do Iodo ao ser atravessado por um laser em 532 nm, o espectro foi obtido com o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000.

Os comprimentos de onda dos picos se encontram na tabela abaixo.

Pico	$\lambda$ (nm)	$1/\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )
1	522.069	19154.556
2	533.292	18751.453
3	545.517	18331.234
4	557.806	17927.380
5	570.596	17525.535
6	584.451	17110.074
7	598.307	16713.828
8	612.226	16333.838
9	627.649	15932.472
10	643.135	15548.835

11	658.558	15184,691
12	674.608	14823,423
13	692.727	14435.701

Tab 1 – Comprimento de onda dos picos.

A tabela abaixo apresenta os valores de  $d_{ij}$ , distância entre os picos i e j em nanômetros, e  $U_{ij}$ , distancia entre os picos i e j em eletronsvolts.

I	J	$d_{ij}$ (nm)	$1/d_{ij}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$U_{ij}$ (eV)
2	1	11.223	891027.355	110.559
3	2	12.225	817995.910	101.472
4	3	12.289	813735.861	100.944
5	4	12.790	781860.829	96.990
6	5	13.885	720201.657	89.341
7	6	13.856	721709.007	89.528
8	7	13.919	718442.417	89.123
9	8	15.423	648382.286	80.432
10	9	15.486	645744.544	80.105
11	10	15.423	648382.286	80.432
12	11	16.050	623052.960	80.654
13	12	18.119	551906.838	68.464

Tab2: Distancias entre os picos.

Dessa forma a distância entre os níveis energéticos do iodo estão listadas na tabela 2 acima.

## 5. Espectros discretos (um estudo mais detalhado)

### 5.1. Introdução

Em 4.2. vimos por cima o motivo de gases a baixas pressões apresentarem um espectro discreto de emissão, nesta seção iremos abordar o assunto mais profundamente, pois os conceitos aqui apresentados serão relevantes no estudo da espectroscopia de saturação.

### 5.2. Quantidades fotométricas

Antes de abordarmos o assunto propriamente dito, é conveniente definirmos algumas quantidades que podem vir a ser usadas frequentemente.

#### (a) Energia Radiante (W):

Corresponde à energia total emitida por uma fonte de luz, transmitida por uma superfície ou coletada num detector.

(b) Potência radiante (P):

Corresponde à energia radiante por unidade de tempo, frequentemente chamamos a potência radiante de fluxo radiante ( $\Phi$ ).

(c) Densidade de energia radiante ( $\rho$ ):

Corresponde à energia radiante por unidade de volume.

(d) Radiança (L):

Corresponde à potência radiante de uma superfície de área unitária dentro de um ângulo sólido unitário em torno do ângulo  $\theta$  a partir da normal à superfície, i.é,

$$dP = L(\theta)dAd\Omega, \quad (43)$$

com  $dA$  sendo um elemento de área da superfície e  $d\Omega$  um elemento de ângulo sólido.

(e) Irradiança ou Intensidade (I):

Corresponde à potência radiante por unidade de área.

(f) Densidades espectrais:

A densidade espectral de uma dada grandeza  $G$ , é denotada por  $G_\nu(\nu)$  e definida como

$$G = \int_0^\infty G_\nu(\nu)d\nu, \quad (44)$$

onde  $\nu$  é a frequência do espectro eletromagnético. Todas as grandezas definidas acima apresentam uma densidade espectral associada.

### 5.3. Coeficientes de Einstein

Já vimos que aos átomos ou moléculas são apenas permitidos níveis discretos de energia, e que a transição entre dois destes níveis ocorre com emissão ou absorção de fótons.

Imagine que uma molécula com níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ) sejam colocada no campo de radiação térmica representado pela equação (8), que em termos da frequência  $\nu$  fica,

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (8')$$

assim, essa molécula, induzida por essa radiação, pode absorver um fóton de energia  $E_2 - E_1$ . A probabilidade, por unidade de tempo, de isso ocorrer depende do número de fótons com essa energia, e pode ser escrita em termos da densidade de energia espectral, i.é

$$\frac{dP_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\nu)dv. \quad (45)$$

A constante  $B_{12}$  é chamada de coeficiente de Einstein de absorção estimulada. Da mesma forma que esta radiação pode induzir a molécula a absorver um fóton, pode induzir uma molécula no estado excitado  $E_2$  a decair para o estado  $E_1$  emitindo um fóton no processo. Este fóton emitido é idêntico ao fóton que o induziu, e a probabilidade por unidade de tempo de que este fóton seja emitido é

$$\frac{dP_{21}}{dt} = B_{21}\rho(\nu)dv, \quad (46)$$

A constante  $B_{21}$  é o coeficiente de Einstein de emissão estimulada. Uma molécula no nível  $E_2$  pode também decair espontaneamente para o nível  $E_1$ , o fóton emitido neste processo tem uma energia bem definida, mas pode ser emitido em qualquer direção. A probabilidade por unidade de tempo de que esta emissão ocorra depende somente da molécula e da transição, ou ainda

$$\frac{dP_{21}^{espont}}{dt} = A_{21}, \quad (47)$$

onde  $A_{21}$  é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea. Vamos agora tentar relacionar os coeficientes de Einstein  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  e  $A_{21}$ .

Suponhamos agora um total de  $N$  moléculas,  $N_1$  delas no nível  $E_1$  e  $N_2$  no nível  $E_2$ . No equilíbrio térmico estas moléculas seguem a distribuição de Boltzmann, ou seja,

$$N_i = \frac{g_i}{Z} N e^{-E_i/kT}, \quad i = 1, 2. \quad (48)$$

Com  $g_i$  sendo a degenerescência do estado com auto energia  $E_i$ , e

$$Z = g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT}$$

é a função de partição do sistema que age como um fator de normalização. Num campo externo estacionário, o número de fótons absorvidos deve ser igual ao número de fótons emitidos, de modo que

$$[B_{21}\rho(\nu) + A_{21}]N_2 = B_{12}N_1\rho(\nu). \quad (49)$$

Resolvendo para  $\rho(\nu)$ , vem que

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1}, \quad (50)$$

substituindo (48) em (50), segue

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_1 B_{12} e^{h\nu/kT} - 1}{g_2 B_{21}}}, \quad (51)$$

onde  $h\nu = E_2 - E_1$ , comparando (51) com (8') vem que

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad e \quad (52)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h^3}{c^3} B_{21}. \quad (53)$$

Então, se os níveis  $E_1$  e  $E_2$  forem igualmente degenerados, a probabilidade de emissão estimulada e de absorção estimulada são iguais. Usando a equação (7), é possível escrever (53) da seguinte forma,

$$\frac{A_{21}}{n(\nu)} = B_{21} h\nu, \quad (54)$$

de modo que podemos dizer que a razão entre os coeficientes de emissão espontânea e estimulada em um dado modo é igual ao número de fótons nesse modo.

#### 5.4. Espectros discretos de emissão ou absorção

Já vimos que os espectros discretos são caracterizados por máximos (no caso de emissão) ou mínimos (no caso de absorção) discretos em comprimentos de onda ou frequências bem definidos. Queremos agora caracterizar melhor esses extremos.

Para ilustrar o caso da absorção imaginemos, por exemplo, a transição entre dois estados com auto energias  $E_i$  e  $E_k$  ( $E_k > E_i$ ), a frequência do fóton absorvido nesta transição é  $\nu_{ik} = (E_k - E_i)/h$ , e a potência absorvida  $dP_{ik}(\omega)d\omega$  devido a esta transição no intervalo espectral  $d\omega$  e no volume  $\Delta V = A\Delta z$  é

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0 \underbrace{\left(N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k\right)}_{\alpha_{ik}(\omega) \rightarrow \text{coeficiente de absorção}} \sigma_{ik}(\omega) \frac{A\Delta z}{\Delta V} d\omega = P_0 \alpha_{ik}(\omega) \Delta V d\omega, \quad (55)$$

que depende da potência  $P_0$  da radiação incidente, do número de moléculas  $N_i$  e  $N_k$  nos níveis  $i$  e  $k$ , da degenerescência destes níveis, da seção de choque de absorção  $\sigma_{ik}$ , do caminho  $\Delta z$  percorrido pela radiação e da área transversal  $A$  da mesma. É razoável pensarmos que a potência total absorvida (integrada ao longo de todo o espectro), seja proporcional à diferença entre o número de fótons emitidos e absorvidos, i.é

$$P_{ik} = \frac{h\nu}{c} P_0 (N_i B_{ik} - N_k B_{ki}) = \frac{h\nu}{c} P_0 B_{ik} \left(N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k\right), \quad (56)$$

Se integramos (55) ao longo de todo o espectro e comparamos com (56), conseguimos a seguinte relação

$$B_{ik} = \frac{c}{h\nu} \int_0^\infty \sigma_{ik}(\omega) d\omega \quad (57)$$

entre o coeficiente de Einstein e a seção de choque de absorção. Para um laser,  $P_0(\omega) = P_0\delta(\omega - \omega_0)$ , em equilíbrio térmico a temperatura  $T$ , segue que

$$P_{ik} = P_0\sigma_{ik}(\omega_0) \frac{N}{Z} g_i (e^{-E_i/kT} - e^{-E_k/kT}) \Delta V. \quad (58)$$

Para que consigamos medir, a potência  $P_{ik}$  deve ser suficiente grande, o que implica que devemos ter  $N$  e  $\Delta z$  grandes o suficiente. A primeira exponencial também deve ser razoavelmente maior do que a segunda, o que pode ocorrer para  $E_i$  da ordem de  $kT$  e  $E_k \gg kT$ .

### 5.5. Tempo de vida

A probabilidade  $\mathcal{P}_{ik}^{\text{espont}}$  de que uma molécula excitada no nível de energia  $E_i$  decaia para o nível de energia  $E_k$  ( $E_i > E_k$ ), é dada pela equação (47). Se várias transições forem feitas, do nível superior  $E_i$  para vários níveis inferiores  $E_k$ , a probabilidade da transição, por unidade de tempo, será dada por  $A_i = \sum_k A_{ik}$ . Dessa forma, a variação  $dN_i$  num intervalo de tempo  $dt$  das  $N_i(t)$  moléculas no nível  $E_i$  será

$$dN_i = -A_i N_i dt,$$

o que nos dá

$$N_i(t) = N_i(t = 0s) e^{-A_i t}. \quad (59)$$

Então, por definição, o tempo de vida médio das moléculas nesse nível será

$$\tau_i = \int_0^\infty t \mathcal{P}_i^{\text{espont}} dt = \frac{1}{A_i}, \quad (60)$$

Que é o tempo que leva para o número de moléculas com energia  $E_i$  cair para  $N_i(0)/e$ .

Na prática, essas moléculas podem decair por outros motivos além da emissão espontânea, colisões inelásticas com outras moléculas, por exemplo, pode ser um fator relevante, além do mais, a emissão estimulada também pode desempenhar seu papel, de modo que, o tempo de vida efetivo fica

$$\frac{1}{\tau_i^{\text{eff}}} = \sum_k \left[ A_{ik} + \rho(v_{ik}) B_{ik} \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) + N_B \sigma_{ik} \bar{v} \right]. \quad (61)$$

Em (61),  $v_{ik} = (E_i - E_k)/h$ ,  $N_B$  é o número de parceiros de colisão,  $\sigma_{ik}$  é seção de choque referente a transição do nível  $E_i$  ao nível  $E_k$  e  $\bar{v}$  é a velocidade relativa entre os parceiros de colisão.

Esse tempo de vida, de acordo com o princípio da incerteza, irá implicar em uma incerteza na energia  $E_i$ , e esse erro irá implicar num alargamento das linhas espectrais de uma molécula como será visto a seguir.

## **6. Alargamento de Linhas Espectrais**

### **6.1. Introdução**

Os espectros discretos, como o da figura 5, são compostos de diversos picos que chamamos de linhas espectrais. Aparentemente essas linhas parecem ser infinitamente finas tendo um formato de delta de Dirac, contudo iremos mostrar aqui que na verdade essas linhas apresentam uma largura.

Como podemos ver na figura 5, o espectrômetro da Ocean Optics modelo USB 4000 não teve resolução o suficiente para detectar essa largura, o que é um indício de que as dimensões da linha espectral são muito menores do que a escala utilizada pelo espectrômetro.

### **6.2. Largura Natural**

Essa seria a largura que as linhas espectrais teriam se fossem isoladas no espaço e tivessem velocidade nula. Para obter o perfil desta linha usaremos o modelo clássico e depois faremos uma analogia quântica.

#### **6.2.1. O Modelo Clássico**

Suporemos que o movimento do elétron no potencial gerado pelo núcleo atômico é do tipo harmônico, para justificarmos esta suposição, mostraremos que é uma boa aproximação para um átomo como o de hidrogênio, e depois generalizaremos os resultados.

O átomo de hidrogênio é formado por um próton de carga  $e$ ,  $e > 0$ , ligado a um elétron de carga  $-e$ , a ligação entre os dois se dá pelo potencial Coulombiano. Como a massa do próton é muito maior que a massa do elétron, imaginaremos que o próton permanece em repouso em relação a um dado referencial inercial e que o elétron orbite em torno do próton devido ao potencial elétrico gerado por ele. É de nosso conhecimento que o potencial elétrico gerado por uma partícula de carga  $e$  como o próton é do tipo

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} \quad (62)$$

Onde  $\mathbf{r}$  é o vetor posição medido a partir da origem (posição do próton) e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. Note que o potencial da equação (62) depende

unicamente do módulo do vetor posição, sendo, portanto, do tipo central. Estudaremos agora o comportamento do elétron neste potencial central  $V(r)$ .

Para tratarmos o problema usaremos as coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$ , cujos versores associados podem ser escritos em termos das coordenadas retangulares  $(x, y, z)$  da seguinte forma[6]

$$\hat{r} = \sin\theta\cos\varphi\hat{x} + \sin\theta\sin\varphi\hat{y} + \cos\theta\hat{z} \quad (63)$$

$$\hat{\varphi} = -\sin\varphi\hat{x} + \cos\varphi\hat{y} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\hat{r} \quad (64)$$

$$\hat{\theta} = \cos\theta\cos\varphi\hat{x} + \cos\theta\sin\varphi\hat{y} - \sin\theta\hat{z} = \frac{\partial}{\partial\theta}\hat{r} \quad (65)$$

De (63) segue que  $\hat{r} = \hat{r}(\theta, \varphi)$ , de modo que

$$d\hat{r} = \frac{\partial}{\partial\varphi}\hat{r}d\varphi + \frac{\partial}{\partial\theta}\hat{r}d\theta = \sin\theta d\varphi\hat{\varphi} + d\theta\hat{\theta} \quad (66)$$

Voltando ao nosso problema do elétron preso ao próton, temos que o vetor posição do elétron é

$$\mathbf{r} = r\hat{r} \quad (67)$$

de modo que a velocidade do elétron será

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \dot{r}\hat{r} + r\dot{\hat{r}} \quad (68)$$

Substituindo (66) em (68), vem que

$$\mathbf{v} = \dot{r}\hat{r} + \sin\theta\dot{\varphi}\hat{\varphi} + \dot{\theta}\hat{\theta} \quad (69)$$

A partir da equação (69) podemos obter grandezas como a energia cinética do elétron e seu momento angular, o momento angular será

$$\mathbf{L} = (m\mathbf{v}) \times \mathbf{r} = mrsin\theta\dot{\varphi}\hat{\theta} - mr\dot{\theta}\hat{\varphi} \quad (70)$$

De onde segue que

$$L^2 = (mr)^2(\sin^2\theta\dot{\varphi}^2 + \dot{\theta}^2) \quad (71)$$

onde  $m$  é a massa do elétron, sendo assim, a energia cinética do elétron será

$$T = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + \sin^2\theta\dot{\varphi}^2 + \dot{\theta}^2) = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (72)$$

Como se trata de uma partícula num potencial central,  $L^2$  é constante, e assim, a energia cinética da partícula só depende da coordenada  $r$  e da velocidade radial. A energia total desta partícula será então

$$E = T - eV = \underbrace{\frac{1}{2} m \dot{r}^2}_{T_r} + \underbrace{\frac{L^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}}_{U_{ef}} \quad (73)$$

onde  $T_r$  chamamos de energia cinética radial que só depende da velocidade radial, e  $U_{ef}$  é o potencial efetivo que depende só de  $r$ , esse potencial é a soma do potencial real gerado pelo próton e a energia cinética angular, que damos o nome de potencial centrífugo. Vemos então, que podemos tratar o movimento do elétron como unidimensional, e o potencial  $U_{ef}(r)$  é da forma mostrada na figura abaixo.

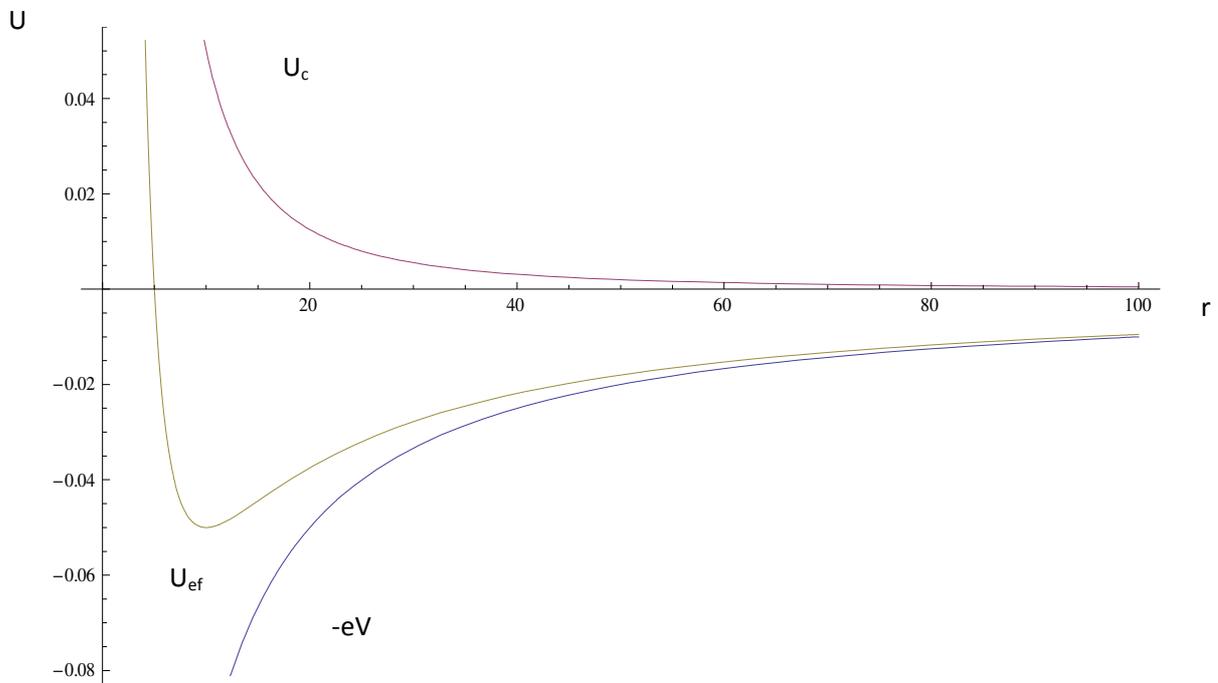


Figura 11: Potencial central  $-eV$ , potencial centrífugo  $U_c$  e potencial efetivo  $U_{ef}$ , plotados pelo software Wolfram Mathematica 7.0.

Note da figura 11 que o potencial efetivo tem um mínimo, um poço finito de potencial. Note também que para  $r$  tendendo a infinito, o potencial efetivo vai a zero, de modo que para valores de  $E < 0$ , dizemos que o elétron está preso ao próton, e para o elétron se movendo em torno do ponto de mínimo, o movimento é harmônico.

Vamos supor agora que a curva do potencial efetivo tem o mesmo comportamento que a da figura 11 para a maioria dos átomos ou moléculas, pelo menos para aqueles que

formam um gás, assim, classicamente falando, suporemos que um elétron específico num dado átomo tenha uma oscilação radial do tipo harmônica.

### 6.2.2. O perfil das linhas espectrais.

No item 6.2.1. desta seção vimos que os elétrons presos ao átomo estão confinados numa região em torno de um mínimo do potencial efetivo, ou seja, o raio da órbita do elétron em torno do núcleo oscila em torno de um raio de equilíbrio estável. Suporemos que estas oscilações serão harmônicas. A estas oscilações está associada uma aceleração radial, de acordo com a teoria eletromagnética, o elétron sujeito a estas acelerações emitirá radiação com a mesma frequência da oscilação. A emissão desta radiação implicará num amortecimento no movimento oscilatório, de modo que a equação de movimento será

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = 0 \quad (74)$$

onde  $x$  será o deslocamento radial a partir da posição de equilíbrio,  $\gamma$  o fator de amortecimento e  $\omega_0$  a frequência natural das oscilações.

Primeiramente vamos estimar qual seria o perfil das linhas espectrais se não houvesse o amortecimento. Neste caso a equação do movimento se reduziria a

$$\ddot{x} + \omega_0^2x = 0 \quad (74')$$

Cuja solução é a já conhecida

$$x(t) = Ae^{i\omega_0 t} + Be^{-i\omega_0 t} \quad (75)$$

Para obtermos o padrão de frequências associadas a esta oscilação basta tomarmos a transformada de Fourier de (75), i.é,

$$a(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-i\omega t} dt = A\delta(\omega - \omega_0) + B\delta(\omega + \omega_0) \quad (76)$$

que é a soma de duas deltas de Dirac. Assim, podemos concluir que, se não houvesse o amortecimento, as linhas espectrais seriam infinitamente finas com perfil de delta de Dirac na frequência  $\omega_0$  (frequências negativas não fazem sentido).

Voltemos então a situação onde há amortecimento, para  $\gamma \ll \omega_0$ , a solução da equação (74) é da forma

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos\omega_0 t \quad (77)$$

onde tomamos as seguintes condições iniciais,  $x(0) = x_0$  e  $\dot{x}(0) = 0$ . A transformada de Fourier da equação (77) será

$$a(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-i\omega t} dt = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left( \frac{1}{i(\omega-\omega_0)+\gamma/2} + \frac{1}{i(\omega+\omega_0)+\gamma/2} \right) \quad (78)$$

A intensidade  $I(\omega)$  desta radiação emitida é proporcional a  $|a(\omega)|^2$ , de forma que temos

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega-\omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (79)$$

que é uma uma lorentziana com largura a meia altura  $\Delta\omega = \gamma$ . Desta forma concluímos, de acordo com esse modelo, que o amortecimento no movimento do elétron impede de a as linhas espectrais terem um perfil de delta de Dirac, ao invés disso, estas linhas têm o perfil dado pelo equação (79) e ilustrado na figura 12.

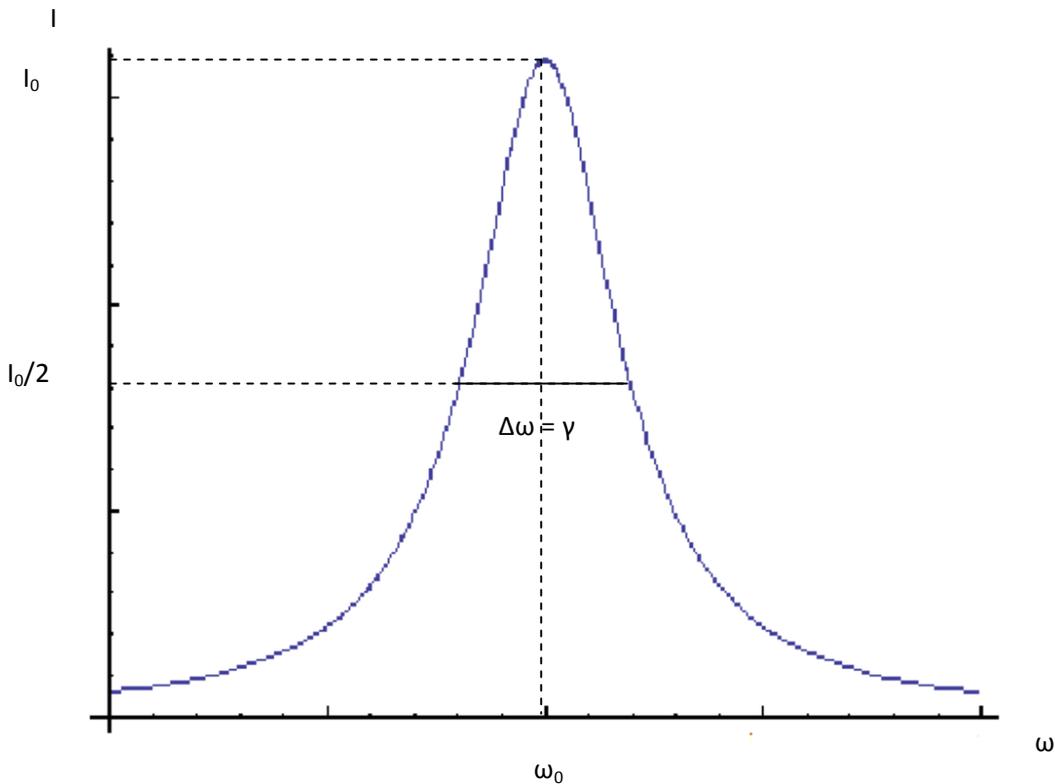


Figura 12: Perfil de uma linha espectral. A largura está exagerada já que supomos  $\gamma \ll \omega_0$ .

### 6.2.3. Analogia Quântica

Do ponto de vista quântico, sabemos que quando o elétron no auto estado  $|n\rangle$  com auto energia  $E_n$  tem um tempo de vida  $\tau_n$  neste estado, a partir do qual decai. No nível fundamental  $\tau_1 = 0$  s. De forma que temos uma incerteza associada as auto-energias destes estados

$$\Delta E_n \approx \hbar/\tau_n \quad (80)$$

Assim, a frequência dos fótons emitidos na transição do estado  $|i\rangle$  ao estado  $|k\rangle$  terá uma incerteza dada por

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E_i + \Delta E_k}{\hbar} \approx \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \quad (81)$$

De modo que dizemos que a largura natural da linha espectral é devida ao fato de os elétrons terem tempos de vida finitos nos níveis de energia.

### 6.3. Outros mecanismos de alargamento de linhas espectrais

Sabemos que de fato as moléculas de um gás não estão paradas e que muito menos estão isoladas no espaço. Se levarmos em conta fatores como o efeito Doppler ou as colisões entre as moléculas dos gases, veremos que a largura das linhas espectrais é ainda maior. Nesta seção iremos ver somente a largura devido ao efeito Doppler e devido a saturação dos níveis de energia das moléculas, pois estes são os fatores mais relevantes no estudo da espectroscopia de saturação.

#### 6.3.1. Largura Doppler

Neste item discutiremos o alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler. Sendo  $\mathbf{v}$  a velocidade da molécula em relação a um referencial no laboratório e  $\omega_0$  a frequência de uma das linhas espectrais da molécula estando em repouso, segue que a frequência da linha espectral de emissão desta molécula, estando em movimento, é deslocada para

$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (82)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda da radiação emitida. A equação (82) é obtida pela aplicação direta do efeito Doppler. Imaginemos agora que esta radiação seja emitida ao longo do eixo z, assim

$$\omega_e = \omega_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad (83)$$

onde  $v_z$  é a velocidade do átomo ao longo do eixo z. Em equilíbrio térmico, o número de átomos deste gás  $n_i(v_z)dv_z$  no nível de energia  $E_i$  com velocidade ao longo do eixo z entre  $v_z$  e  $v_z + dv_z$  segue a distribuição de Maxwell, i.é,

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p\sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (84)$$

onde  $N_i$  é a densidade de moléculas no nível  $E_i$  e  $v_p = \sqrt{2KT/m}$  é a velocidade mais provável ao longo do eixo z, com K sendo a constante de Boltzmann, T a temperatura

absoluta do gás e  $m$  a massa de um átomo. Da equação (83) segue que  $dv_z = (c/\omega_0)d\omega$ , substituindo na equação (84)

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right] d\omega \quad (85)$$

A intensidade da radiação emitida será proporcional ao número de número de moléculas emitindo radiação, de modo que

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right] \quad (86)$$

que é um perfil gaussiano com largura a meia altura

$$\Delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 \frac{v_p}{c} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{8 \ln 2 \frac{KT}{m}} \quad (87)$$

que na prática resulta ser duas ordens de grandeza maior do que a largura natural. Lembremos que a frequência de emissão em repouso não é única e igual a  $\omega_0$ , mas tem o perfil lorentziano discutido na seção anterior, de modo que na prática a largura é um pouco maior do que a dada pela equação (87).

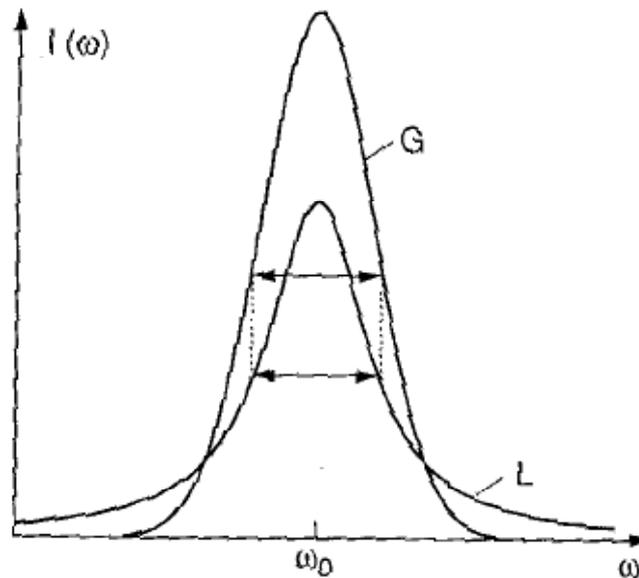


Figura 13: Comparação entre o perfil Doppler e o perfil lorentziano de mesma largura.

Na figura 13 temos desenhadas dois perfis de mesma largura, G sendo o Gaussiano e L o lorentziano. Note que o perfil gaussiano morre mais rápido que o lorentziano, de forma que, mesmo com a largura Doppler, podemos obter informações do perfil natural das linhas se analisarmos as asas do espectro obtido.

### 6.3.2. Largura de Saturação

Lasers com intensidade suficientemente grande, ao bombearem uma amostra gasosa podem fazer com as taxas de absorção se tornem maiores que as de decaimento, de forma que temos uma diminuição na população dos níveis de absorção. Veremos aqui que isso resulta num alargamento das linhas espectrais.

Diremos que o alargamento é homogêneo se a probabilidade da transição entre dois níveis  $E_i$  e  $E_k$  quaisquer for igual para todas as moléculas da amostra. Caso contrário diremos que o alargamento não é homogêneo. Nesta seção trataremos somente o caso homogêneo, o caso não homogêneo será tratado posteriormente.

#### 6.3.2.1. Saturação dos níveis populacionais por bombeamento óptico

Para ilustrar consideraremos o caso de moléculas com dois níveis energéticos  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). Seja  $\mathcal{P}$  a probabilidade por unidade de tempo de uma dessas moléculas absorver um fóton e realizar a transição para o nível  $E_2$ , e seja  $\mathcal{R}_i$  a probabilidade por unidade de tempo de a molécula decair do nível de energia  $E_i$ ,  $i = 1, 2$ . Assim, a taxa de variação temporal do número  $N_1$  de moléculas com energia  $E_1$  e do número  $N_2$  de moléculas com energia  $E_2$  é

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -\mathcal{P}N_1 - \mathcal{R}_1N_1 + \mathcal{P}N_2 + \mathcal{R}_2N_2, \quad (88)$$

Onde consideramos que os dois níveis não são degenerados. Quando o equilíbrio é atingido devemos ter

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \xrightarrow{\text{yields}} N_1 = N \frac{\mathcal{P} + \mathcal{R}_2}{2\mathcal{P} + \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2}, \quad (89)$$

com  $N = N_1 + N_2$  sendo o número total de moléculas. É fácil ver que quando a taxa de bombeio  $\mathcal{P}$  se torna muito maior que as taxas de decaimento  $\mathcal{R}_i$  teremos  $N_1 = N_2 = N/2$ , e o coeficiente de absorção da equação (55) vai a zero, e assim as moléculas param de absorver e dizemos que a amostra está saturada. Na ausência de radiação temos  $\mathcal{P} = 0$ , de forma que as populações  $N_1'$  e  $N_2'$  dos níveis ficam

$$N_1' = N \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2} \quad \text{e} \quad N_2' = N \frac{\mathcal{R}_1}{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2},$$

e

$$\Delta N' = N'_1 - N'_2 = N \frac{\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2}. \quad (90)$$

No caso geral ( $\mathcal{P} \neq 0$ ) temos,

$$\Delta N = \frac{\Delta N'}{1+S} \quad (91)$$

com  $S = \frac{\mathcal{P}}{\bar{\mathcal{R}}}$  sendo o parâmetro de saturação e  $\bar{\mathcal{R}} = (\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2)/2$ . Para uma onda monocromática, é possível mostrar que,

$$\mathcal{P} = \sigma_{12}(\omega) \frac{I(\omega)}{\hbar\omega}. \quad (92)$$

O coeficiente de saturação pode ser escrito como

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1+S'}, \quad (93)$$

com  $\alpha_0$  sendo o coeficiente de saturação sem bombeio.

### 6.3.2.2. Largura de Saturação para linhas espectrais homogêneas.

A potência absorvida na transição do nível de energia  $E_1$  para o nível de energia  $E_2$ , para o sistema do item anterior, tem que ser proporcional ao número de moléculas absorvendo fótons menos o número de moléculas emitindo, de modo que

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \hbar\omega B_{12}\rho(\omega)\Delta N = \hbar\omega B_{12}\rho(\omega) \frac{\Delta N'}{1+S'}, \quad (94)$$

lembrando que

$$S = \frac{\mathcal{P}}{\bar{\mathcal{R}}} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{\bar{\mathcal{R}}},$$

podemos escrever (94) como

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \hbar\omega \bar{\mathcal{R}} \frac{\Delta N'}{1+S^{-1}}. \quad (95)$$

Vimos em 6.2. que o perfil natural das linhas espectrais de emissão tem um perfil lorentziano, é possível mostrar[3] que o perfil natural das linhas espectrais de absorção também apresentam um perfil desse tipo, desse modo devemos esperar que a probabilidade de absorção estimulada de uma onda monocromática tenha um perfil Lorentziano do tipo  $B_{12}\rho(\omega)L(\omega - \omega_0)$ , com

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Assim, usando (92) podemos associar ao parâmetro de saturação, um parâmetro de saturação espectral  $S_\omega$  da forma

$$S_\omega = S_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad \text{com } S_0 = S_\omega(\omega_0) \quad (96)$$

Substituindo em (C2), obtemos

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \frac{c}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2 (1 + S_0)}, \quad (97)$$

com  $c$  sendo uma constante. (97) dá o perfil da linha espectral alargada pela saturação, note que a linha continua sendo uma lorentziana centrada  $\omega_0$ , mas com uma largura maior e dada por  $\Delta\omega_s = \gamma\sqrt{1 + S_0} = \Delta\omega\sqrt{1 + S_0}$ , onde  $\Delta\omega$  é a largura natural da linha espectral.

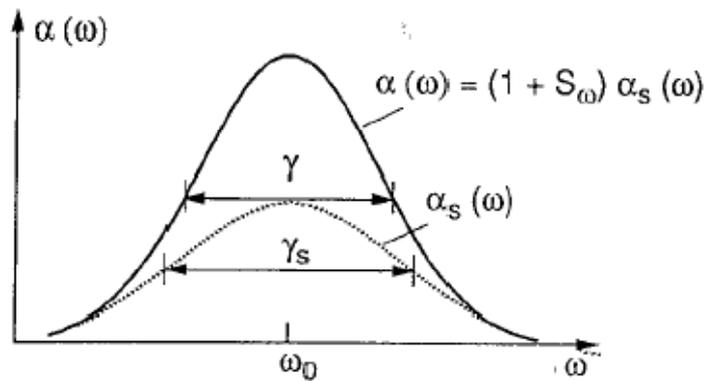


Figura 14: Largura de saturação.

Na figura 14 podemos ver o perfil de saturação da linha espectral.

## 7. Espectroscopia de Saturação

### 7.1. Introdução

O bombeamento óptico diminui a população das moléculas no nível de absorção, o que resulta numa resposta não linear à radiação absorvida, técnicas de espectroscopia baseadas neste princípio são chamadas de não lineares.

A espectroscopia de saturação é um tipo de espectroscopia não linear de alta resolução com o uso de lasers que pode superar as limitações geradas pelo efeito Doppler. Nesta seção iremos estudar esta técnica de espectroscopia.

## 7.2. Absorção Linear e Não Linear

Da mesma forma feita em 6.3.2.1. vamos considerar um sistema com dois níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ), mas dessa vez diremos que o sistema é aberto, i.é, o sistema tem outros níveis de energia e pode se encontrar em qualquer um desses níveis. De modo que, as taxas temporais da variação das populações  $N_1$  e  $N_2$  de cada um destes níveis ficam dadas por

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{12}\rho(N_2 - N_1) - R_1N_1 + C_1 \quad e \quad (98)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}\rho(N_1 - N_2) - R_2N_2 + C_2, \quad (99)$$

Onde  $R_i$  é a probabilidade por unidade de tempo de relaxação no nível de energia  $E_i$ , e  $C_i$  é a probabilidade por unidade de tempo de relaxação de todos os outros níveis diferentes de  $E_i$  que contribuem para o repovoamento do mesmo, inclusive difusão ( $i = 1, 2$ ). Note também que consideramos que os níveis  $E_1$  e  $E_2$  não são degenerados.

Em condições estacionárias, analogamente ao feito 6.3.2.1. obtemos, para  $\rho = 0$ ,

$$\Delta N' = \Delta N(\rho = 0) = \frac{C_2R_1 - C_1R_2}{R_1R_2}, \quad (100)$$

e para  $\rho \neq 0$ ,

$$\Delta N = \frac{\Delta N'}{1+S}, \quad \text{com } S = \frac{B_{12}\rho}{R^*} \quad e \quad R^* = \frac{R_1R_2}{R_1+R_2}. \quad (101)$$

Note que a única diferença entre (101) e (91) é a definição da probabilidade média de relaxação, que no primeiro caso é  $R^* = \frac{R_1R_2}{R_1+R_2}$  e no segundo  $\bar{R} = \frac{R_1+R_2}{2}$ .

A potência absorvida num comprimento  $dz$  fica então,

$$dP = -P\sigma_{12}\Delta Ndz = -P\sigma_{12}\frac{\Delta N'}{1+S}dz = -P\sigma_{12}\frac{\Delta N'}{1+B_{12}I_v/(cR^*)}dz, \quad (102)$$

onde  $P$  é a potência incidente,  $\sigma_{12}$  é a seção de choque relacionada a transição do nível  $E_1$  ao nível  $E_2$ , e fizemos  $\rho = I_\nu/c$ , com  $I_\nu$  sendo a densidade espectral de intensidade do campo de radiação incidente.

Notemos que se a intensidade  $I_\nu$  for baixa, o que seria o caso de a fonte de bombeio ser uma lâmpada comum por exemplo, a equação (102) fica aproximadamente igual a

$$dP = -P\sigma_{12}\Delta N'dz, \quad (103)$$

e tem uma dependência linear com a potência incidente, e portanto dizemos que a absorção é linear, integrando (103), segue que

$$P_{\text{abs}} = P_0 e^{-\sigma_{12}\Delta N'z} = P_0 e^{-\alpha z}. \quad (104)$$

A equação (104) para a potência absorvida é conhecida como lei de Lambert – Beer da absorção linear.

No caso da fonte de bombeio ser mais intensa, um laser por exemplo, o parâmetro de saturação não é mais desprezível, e a potencia absorvida num comprimento  $dz$  cresce menos que linearmente com a potencia incidente.

Uma diferença interessante entre o sistema de dois níveis fechado estudado em 6.3.2.1., e o sistema de dois níveis aberto, apresentado aqui, é a o comportamento da população  $N_1$  do nível de energia  $E_1$ , vimos que para a intensidade da luz incidente indo a infinito, a população  $N_1$  tende a  $N/2$  no caso do sistema fechado. Para o sistema aberto, é possível mostrarmos que

$$N_1 = \frac{\frac{C_1+C_2}{R_1+R_2}S + \frac{C_1}{R_1}}{1+S}, \quad (105)$$

que para intensidades muito altas ( $S \gg 1$ ) tende a

$$N_1(S \gg 1) = \frac{C_1+C_2}{R_1+R_2}, \quad (106)$$

Que pode ser muito pequena no caso de as taxas de repovoamento serem menores que as de relaxação.

Queremos agora discutir os casos onde a saturação dos níveis se torna perceptível. Definimos por intensidade de saturação, e denotamos por  $I_s$ , a intensidade para qual o parâmetro de saturação se torna  $S = 1$ . Ou ainda mais, é a intensidade na qual a diferença de população  $\Delta N$  cai para a metade de seu valor não saturado, i.é,  $\Delta N = \Delta N'/2$ . Definimos

também por potência de saturação, e denotamos  $P_S$ , a potência  $P_S = A I_S$ , onde  $A$  é a secção transversal do feixe de laser na amostra de moléculas absorventes. Trataremos agora de duas situações:

- (i) A largura espectral do laser  $\Delta\nu_L$  é maior que a largura  $\Delta\nu_a$  da linha espectral de absorção. Neste caso, a probabilidade de ocorrer uma dada transição é basicamente a mesma, já que a largura espectral do feixe de laser abrange toda a faixa de frequências onde ocorre absorção. Por esse motivo, os resultados são os mesmos, tanto para alargamentos homogêneos ou não. Desta forma temos que,

$$S = \frac{B_{12}\rho}{R^*} = \frac{B_{12}I_\nu}{cR^*} \xrightarrow{S=1} I_S = \frac{R^*c}{B_{12}} \Delta\nu_L, \quad (107)$$

onde usamos a seguinte aproximação  $I = \int I_\nu d\nu \approx I_\nu \Delta\nu_L$  para a intensidade do laser.

- (ii) A largura espectral do laser é tão pequena que podemos considerar que o laser está locado exatamente na frequência  $\nu_0$ . Neste caso, se considerarmos o efeito Doppler, algumas moléculas terão maior probabilidade de absorver fótons, de modo que há diferença no tratamento da largura homogênea e da não homogênea. Neste exemplo trataremos somente o caso homogêneo. Se a emissão espontânea é o único processo de relaxação teremos  $R^* = A_{21}/2$ , e para  $S = 1$  e  $\Delta\nu_a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A_{21}$ , segue que

$$I_S = c\rho\Delta\nu_a = \frac{2\sqrt{2}h\nu}{\lambda^2} A_{21} \quad (108)$$

Que são dois casos onde a saturação é relevante.

### 7.3. Saturação de linhas espectrais não homogêneas

Anteriormente estudamos a saturação de linhas espectrais homogêneas, onde não levamos em conta o alargamento das linhas espectrais causadas pelo efeito Doppler, isso foi feito, pois este efeito faz com que as moléculas da amostra, que estão em movimento em relação ao referencial do laboratório, “percebam” a frequência do laser de bombeio com uma pequena variação que dependerá de sua velocidade. Isso faz com que a probabilidade de absorver os fótons deste laser não seja mais homogênea. Nesta seção levaremos em conta o alargamento da linha espectral causado pelo efeito Doppler, que é o mecanismo de alargamento de linhas mais importante na espectroscopia de saturação.

### 7.4. Buracos no perfil espectral

Seja uma onda plana na direção do eixo  $z$ ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz),$$

atravessando uma amostra de moléculas com uma distribuição de velocidades de Maxwell – Boltzmann. Seja  $\omega_0$  a frequência de pico do perfil de absorção natural destas moléculas, e seja  $\gamma$  a largura a meia altura relacionada a este mesmo perfil. Sabemos que uma dada molécula com velocidade  $v_z$  ao longo do eixo  $z$ , “enxergará” o laser com uma frequência  $\omega' = \omega - kv_z$  devido ao efeito Doppler. Estas moléculas só absorveram os fótons do laser se a frequência  $\omega'$  for tal que  $\omega_0 - \gamma < \omega' < \omega_0 + \gamma$ , onde  $\gamma$  é a largura natural. É dado que a seção de choque de uma molécula com velocidade  $v_z$  ao longo do eixo  $z$ , na transição do nível de energia  $E_1$  ao nível de energia  $E_2$ , é

$$\sigma_{12}(\omega, v_z) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (109)$$

com  $\sigma_0$  sendo a seção de choque máxima. É possível mostrarmos que

$$N_1(\omega, v_z) = N'_1(v_z) - \frac{\Delta N'}{\gamma_1 \tau} \left[ \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_S/2)^2} \right] \quad \text{e} \quad (110)$$

$$N_2(\omega, v_z) = N'_2(v_z) - \frac{\Delta N'}{\gamma_2 \tau} \left[ \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_S/2)^2} \right]. \quad (111)$$

Onde  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  é a largura da transição,  $\tau = \gamma / (\gamma_1 + \gamma_2)$  e  $\gamma_S = \gamma \sqrt{1 + S_0}$ . Note que  $N_1$  tem um buraco ao mesmo tempo em que  $N_2$  tem um pico, vide figura 15, que não são necessariamente da mesma profundidade. De (110) e (111) obtemos,

$$\Delta N(\omega, v_z) = \Delta N'(v_z) \left[ 1 - \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_S/2)^2} \right], \quad (112)$$

com  $\Delta N'(v_z)$  dada pela equação (84). O coeficiente de absorção  $\alpha$  depende então da velocidade  $v_z$  das moléculas ao longo do eixo  $z$ . O intervalo  $dv_z$  contribui ao coeficiente de absorção da seguinte forma,

$$\frac{d\alpha(\omega, v_z)}{dv_z} dv_z = \Delta N(v_z) \sigma(\omega, v_z) dv_z \quad (113)$$

Substituindo (109) e (112) em (113) e integrando, segue que

$$\alpha_S(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega_0)}{\sqrt{1+S_0}} \exp \left[ - \left( \frac{\omega - \omega_0}{0,6 \Delta \omega_D} \right)^2 \right] \quad (114)$$

com  $\alpha_0(\omega_0) = \Delta N_0 \frac{\sigma_0 \gamma c \sqrt{\pi}}{v_p \omega_0}$ ,  $\Delta N_0 = \int \Delta N'(v_z) dv_z$  e  $\Delta \omega_D$  sendo a largura Doppler.

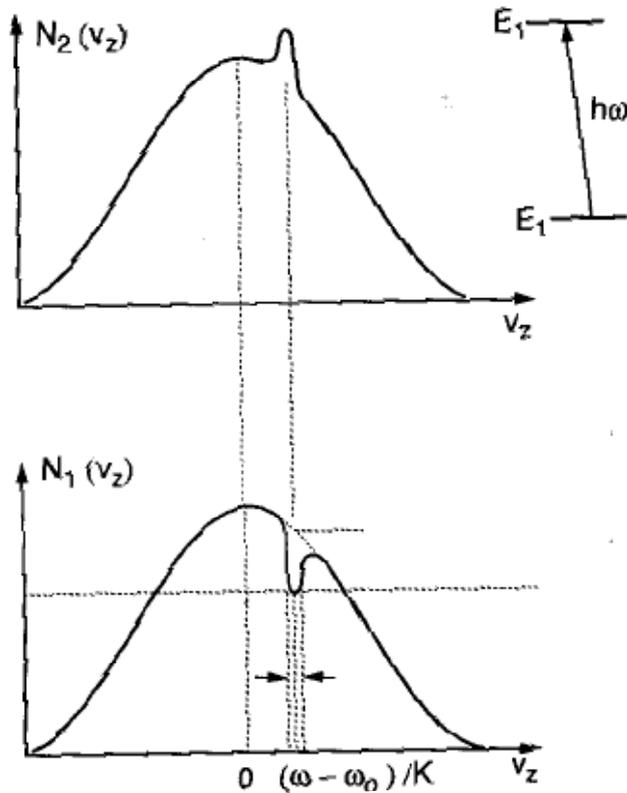


Figura 15: Perfil de velocidades de  $N_1$  e  $N_2$ .

A distribuição (114) é a mesma que uma distribuição Doppler, não apresenta nenhum buraco em seu perfil, apesar de  $N_1(v_z)$  apresentar. Estes buracos na distribuição de velocidades  $N_1(v_z)$  são frequentemente chamados de buracos de Bennet, sua largura é dada por  $\gamma_s/k$  e ele fica centrado em  $v_z = (\omega - \omega_0)/k$  (vide (112)). Para detectarmos o Buraco de Bennet serão necessários dois lasers:

- Um laser de bombeio com vetor de onda  $\mathbf{k}_1$  que é mantido na frequência  $\omega_1$  saturando as moléculas e produzindo assim um buraco em  $v_z = (\omega_1 - \omega_0)/k_s$  com  $k_s$  sendo a componente de  $\mathbf{k}_1$  no eixo z.
- Um laser de prova com vetor de onda  $\mathbf{k}_2$  e com frequência  $\omega$  que pode percorrer todo o perfil Doppler. Queremos este laser de prova fraco o suficiente para não causar nenhuma saturação extra. É possível mostrar que o coeficiente de absorção para este laser de prova é

$$\alpha_s(\omega_1, \omega) = \alpha_0(\omega) \left[ 1 - \frac{S_0}{\sqrt{1+S_0}} \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega')^2 + (\Gamma/2)^2} \right], \quad (115)$$

com  $\omega' = \omega_0 \pm (\omega_1 - \omega_0)k_1/k_2$ , o sinal de + para propagação colinear e o de - para propagação anti colinear dos dois feixes de laser, e  $\Gamma = \gamma + \gamma_s$ .

A equação (115) mostra um perfil Doppler não saturado com um buraco em  $\omega = \omega'$  de largura  $\Gamma$ . A profundidade deste buraco, para  $S_0 \ll 1$ , é

$$\Delta\alpha(\omega') = \alpha_0(\omega') - \alpha_S(\omega') \approx \frac{S_0}{2} \alpha_0(\omega'). \quad (116)$$

Assim, o perfil de absorção da amostra, quando usamos dois lasers, terá um buraco como indicado na figura 16.

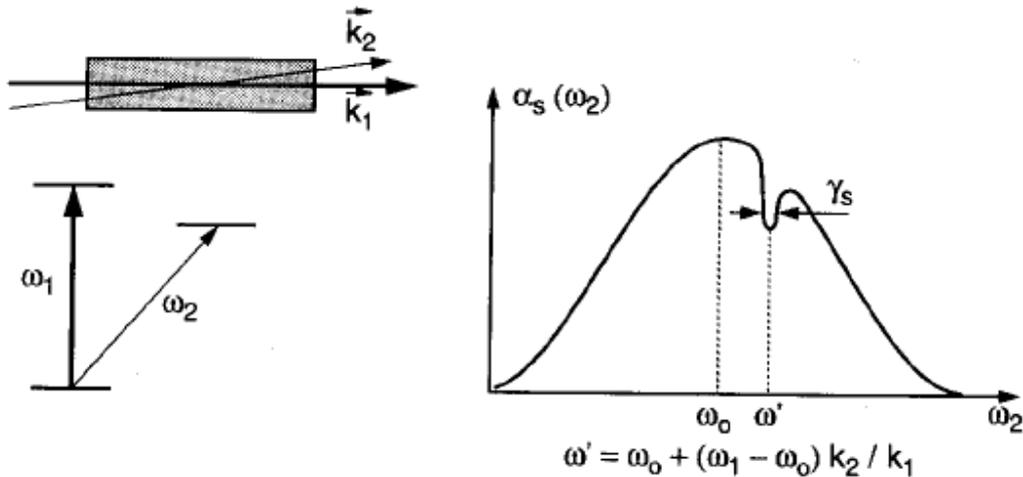


Figura 16: Perfil espectral saturado com buraco.

### 7.5. Lamb Dips

Também podemos obter os buracos no perfil espectral com o uso de apenas um laser, basta substituímos o laser de prova por uma reflexão do laser de bombeio de volta ao interior da amostra. Neste caso, podemos supor que a intensidade do laser de bombeio  $I_1$  e do laser de prova  $I_2$  sejam iguais,  $I_1 = I_2 = I$ , e que ambos se propaguem em sentidos opostos. Assim podemos generalizar a equação (112) para

$$\Delta N(v_z) = \Delta N'(v_z) \left[ 1 - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{\underbrace{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_S/2)^2}_{\text{saturação devida ao feixe incidente}}} - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{\underbrace{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + (\gamma_S/2)^2}_{\text{saturação devida ao feixe refletido}}} \right], \quad (117)$$

De (117) notamos que neste caso o perfil de velocidades de  $\Delta N$  apresenta dois buracos, um deles em  $v_z = (\omega - \omega_0)/k$  e outro em  $v_z = -(\omega - \omega_0)/k$ . A esses buracos damos o nome de Lamb dips. E, realizando uma integral semelhante a (U2), obtemos o perfil espectral de saturação como

$$\alpha_S(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[ 1 - \frac{S_0}{2} \left( 1 + \frac{(\gamma_S/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_S/2)^2} \right) \right], \quad (118)$$

Que apresenta um único buraco em  $\omega = \omega_0$ , de largura  $\gamma_S$ , como indicado na figura 17.

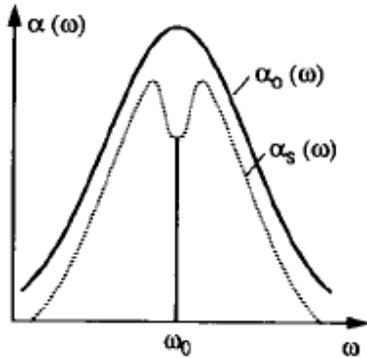


Figura 17. Perfil de um Lamb Dip.

### 7.6. Espectroscopia de saturação

A espectroscopia de saturação é então baseada em obtermos, ao invés do perfil Doppler da linha espectral o perfil dos Lamb dips associados a estas linhas, como mostrado previamente. Como a largura destes Lamb dips é muito menor que a largura do perfil Doppler, dizemos que a resolução deste tipo de espectroscopia é muito grande. Para ilustrar imagine que duas transições de uma molécula ocorrem nas frequências  $\omega_a$  e  $\omega_b$ , sabemos que o perfil das linhas espectrais associadas a estas transições geralmente é limitado pela largura Doppler, que pode ser maior que a distância entre estas frequências, i.é,  $\Delta\omega_D > |\omega_a - \omega_b|$ , de modo que se não eliminarmos a largura Doppler não conseguimos resolver as duas linhas. Porém, usando a espectroscopia de saturação, como a largura dos Lamb dips é muito menor que a largura Doppler, temos uma grande chance de ela ser menor que  $|\omega_a - \omega_b|$ , e assim as duas linhas podem ser resolvidas (vide figura 18).

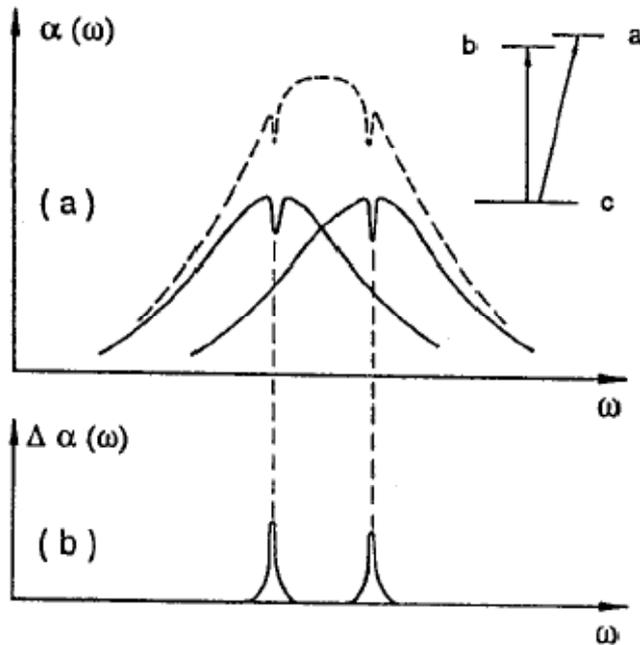


Figura 18. Note que o perfil Doppler em (a) não consegue resolver as linhas espectrais, enquanto que o perfil de Lamb dips consegue em (b).

### 7.7. Uma aplicação da espectroscopia da saturação

A espectroscopia de saturação é uma técnica tão poderosa que nos possibilita, por exemplo, obter as linhas espectrais da estrutura hiperfina de algumas moléculas, como o Iodo. Então, podemos, por exemplo, usar este tipo de espectroscopia para estabilizar a frequência de um laser a uma das frequências hiperfinas desta molécula, de forma que teríamos um laser com uma frequência extremamente precisa que poderia ser usado como um padrão de comprimento e frequência. De fato, um dos padrões de comprimento e frequência recomendados pelo BIPM corresponde a um laser Nd:YAG estabilizado a transição do Iodo em 532 nm, que o oferece uma incerteza de  $9 \cdot 10^{-12}$ .

## 8. Conclusão

Existem diversas formas de espectros, desde espectros contínuos como o do Sol a espectros discretos como o da luz emitida por LED's e gases excitados. A espectroscopia é uma técnica poderosa que nos permite, por exemplo, determinar a composição de substâncias ou medir a temperatura do Sol daqui da Terra. Nesse relatório mostramos alguns destes diversos espectros, e a partir deles já podemos fazer uma boa distinção entre espectros contínuos, discretos e monocromáticos. Foi visto também que o advento dos lasers, que podem chegar a altas intensidades, nos possibilitou a realizar interações

não lineares com a matéria, gerando assim técnicas de espectroscopia de alta resolução, como a espectroscopia de saturação.

## 9. Parecer do Orientador

"O relatório descreve bem as atividades realizadas pelo Vinicius. Neste período ele realizou experimentos introdutórios de espectroscopia óptica, incluindo espectros de emissão de fontes variadas, medidos em espectrômetros portáteis comerciais operando no visível e infravermelho próximo. Além disso tem realizado um estudo sobre fundamentos da interação entre radiação e matéria."

## 10. Bibliografia

- [1] <http://efeitoazaron.com/wp-content/uploads/2007/05/espectro.jpg>
- [2] R. M. Eisberg, "Fundamentals of Modern Physics", John Wiley & Sons, Inc., 1961
- [3] W. Demtröder, "Laser and Spectroscopy", Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1981
- [4] [http://www.ifi.unicamp.br/~cescato/Disciplinas\\_arquivos/OpticaAplicada1\\_final.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/~cescato/Disciplinas_arquivos/OpticaAplicada1_final.pdf)
- [5] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sol>
- [6] <http://nautilus.fis.uc.pt/personal/pvalberto/aulas/electroll/Coorceem2.pdf>
- [7] C. Cohen – Tannoudji, B. Diu e F. Laloë "Quantum Mechanics vol 1", Wiley-VCH, 2005.
- [8] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules", LITTON EDUCATIONAL PUBLISHING, INC., 1950

**Observação:** O nome do projeto foi alterado. Na verdade este projeto é só parte de um projeto maior que será enviado à FAPESP no fim desse ano (2010), eu dividi o projeto em dois para esta disciplina e acabei não mudando o título, o que gerou uma certa incoerência. A fim de eliminar este problema eu preferi mudar o título do projeto.