UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

# "ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO NUM FEIXE SUPERSÔNICO DE SÓDIO"

*Euclydes Marega Junior*

*Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências- Física Básica .*

USP / IFQSC / SBI
8-2-000974

**ORIENTADOR**: *Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio*

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1993

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EUCLYDES MAREGA JUNIOR APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 26/02/1993

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Sergio Carlos Zilio

Prof.Dr.Vanderlei Salvador Bagnato

Prof.Dr.Carlos Henrique de Brito Cruz

Daniel Pereira

Prof.Dr.Daniel Pereira

Prof.Dr.Fernando Cerqueira

*Aos meus pais que me deram condições para que eu concluisse meus estudos.*

*À querida Joselaine companheira e amiga pelo seu amor e ternura.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio, pela sua orientação desde o início de minha carreira cientifíca, durante a Iniciação Científica, até o final de meu Doutorado, sempre com muita competência, dedicação, presteza e amizade.
- Ao Prof. Vanderlei S. Bagnato que colaborou de forma decisiva para a conclusão deste trabalho, tanto cientificamente como nas facilidades proporcionadas no laboratório.
- Aos Profs. do grupo de Óptica do DFCM Jarbas, Máximo, Luís Antonio e Tomaz, pela sua amizade.
- Ao Prof. Lidério C. Ioriatti pela sua amizade.
- Aos colegas de laboratório: Josias, Ilde, Evandro, Luimar, Carlos Alberto, J. Flemming, Valdir, pela amizade e convivência.
- Aos técnicos das oficinas mecânica e de óptica, pela atenção dispendida na realização dos serviços.
- Aos técnicos do laboratório de óptica: Gilberto, Silvio, Romão e Rui pelo apoio técnico.
- A Izabel pela atenção e disponibilidade no atendimento.
- A todas as demais pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.
- À FAPESP pelo suporte financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

# ÍNDICE

RESUMO.....I

ABSTRACT.....II

I- INTRODUÇÃO.....1

II- SISTEMA DE PRODUÇÃO PARA O FEIXE SUPERSÔNICO.....5

II.1- Expansão do Vapor de um Gás no Vácuo.....5

II.1.1- Regime Efusivo.....6

II.1.2- Regime Supersônico.....8

II.2- Condensação Devido à Expansão Supersônica.....12

II.3- Aparato para Produção e Detecção do Feixe Supersônico.....15

II.3.1- Sistema de Vácuo.....16

II.3.2- Forno para Produção do Feixe Supersônico.....16

II.3.3- Sistema de Coleta e Detecção da Fluorescência.....20

II.4- Medida da Distribuição de Velocidades do Feixe.....23

II.5- Expansão Supersônica com Gás de Arraste.....25

III- ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO NUM FEIXE DE SÓDIO.....31

III.1- Fluorescência Ressonante.....31

III.1.1- Resultados no Feixe de Sódio.....34

III.2- Espectroscopia Óptica com dois Campos.....38

III.2.1- Depopulação Óptica.....38

III.2.2- Raman Estimulado.....41

III.2.3- Intermodulação de Frequência.....46

III.2.4- Resultados no Feixe de Sódio.....47

III.3-Espectroscopia em Regiões Separadas.....51

III.3.1- O Método de Espectroscopia em Regiões Separadas.....51

III.3.2- Arranjo Experimental.....56

III.3.4- Resultados no Feixe de Sódio.....57

IV- ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO EM DÍMEROS DE SÓDIO NUM FEIXE SUPERSÔNICO.....60

IV.1- Estrutura Eletrônica para uma Molécula Diatômica.....60

IV.1.1-Análise Vibracional.....66

IV.1.2-Estrutura Rotacional das Bandas.....67

IV.2- Determinação Absoluta da Posição das Linhas.....72

IV.3- Espectroscopia com Dois Campos.....74

IV.3.1-Depopulação Óptica.....75

IV.3.2-Raman Estimulado.....77

IV.4- Constantes Moleculares para o $Na_2$.....81

V- OBSERVAÇÃO DE FRANJAS DE INTERFERÊNCIA NUM SISTEMA DE DOIS NÍVEIS ABERTO.....88

V.1- Modelo Teórico.....89

V.2- Arranjo Experimental.....94

V.3- Resultados e Discussões.....95

VI- PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....101

VI.1- Espectroscopia do $Na_3$.....101

VI.1.1- Estrutura Eletrônica.....103

VI.1.2- Condições para Obtenção do $Na_3$.....104

VI.1.3-Resultados Associados ao $Na_3$.....105

VI.2-Espectroscopia com Radiofrequência no $Na_2$.....108

VI.2.1- Descrição do Método.....109

VI.2.2-Montagem Experimental.....110

VI.2.3-Resultados Preliminares.....112

VII- COMENTÁRIOS FINAIS.....114

VIII-REFERÊNCIAS.....116

APÊNDICE A- INSTRUMENTAL ÓPTICO.....118

# RESUMO

Neste trabalho realizamos medidas espectroscópicas de alta resolução nas bandas vibracionais da transição $A^1\Sigma^+_u \rightarrow X^1\Sigma^+_g$ do dímero de Sódio, produzido a partir da expansão supersônica do vapor deste metal no vácuo. Para determinação das constantes moleculares utilizamos técnicas alternativas de espectroscopia óptica de alta-resolução, tais como: ***Fluorescência Ressonante, Raman Estimulado e Depopulação Óptica*** . As duas últimas técnicas utilizam dois campos de laser, por isso são também chamadas de técnicas de campo duplo e proporcionam a simplificação do espectro de Fluorescência Ressonante, ajudando no seu entendimento e no cálculo das constantes moleculares dos estados estudados.

Desenvolvemos também um método de obtenção de padrões de interferência, baseado no método proposto por Ramsey, a partir da modulação espacial da população do estado fundamental de um sistema aberto de dois níveis quaisquer. Foi possível obter franjas de interferência na região visível, sem que haja necessariamente coerência entre estados atômicos, efeito este observado pela primeira vez na literatura.

## ABSTRACT

This work reports measurements in the vibrational bands of the $A^1\Sigma^+_u \rightarrow X^1\Sigma^+_g$ transition for Sodium dimer, produced in a supersonic expansion of the metal vapor into the vacuum. For the determination of the molecular constants we used righ-resolution laser spectroscopy techniques: ***Resonance Fluorescence, Stimulated Raman and Optical Depletion.*** The two last techniques need two lasers fields and provide the simplification of the Resonance Fluorescence spectrum, suitable for the line assignment.

We have also developed a new method to obtain Ramsey-like fringes in the optical region, due to a spatial modulation of the ground state population of any open two-level system. The fringes were obtained without any atomic coherence of the levels, which is an effect observed in the literature for the first time.

# I- INTRODUÇÃO

A importância da espectroscopia óptica no desenvolvimento do conhecimento da estrutura da matéria não pode ser questionada. A descoberta de princípios básicos da Mecânica Quântica por Bohr nos anos 20 foi baseada em informações espectroscópicas. Observações como a da estrutura dupla de certas linhas levaram ao descobrimento do spin do elétron e a posterior observação da estrutura hiperfina destas linhas deram provas suficientes da existência do spin nuclear. Além disto, informações obtidas através de medidas espectroscópicas levaram à descoberta do momento de quadrupolo nuclear e do quadrupolo elétrico nuclear, os quais tiveram importância vital no estabelecimento dos primeiros modelos nucleares. Também a Eletrodinâmica Quântica teve seu início a partir da descoberta do Lamb-shift. A espectroscopia molecular, tanto quanto a espectroscopia atômica, tem tido grande desenvolvimento a partir do aperfeiçoamento de técnicas de espectroscopia a laser, que permitem medidas mais precisas para o confrontamento e aperfeiçoamento dos modelos teóricos.

Os primeiros experimentos em espectroscopia foram feitos por Wollaston em 1802 e Fraunhofer em 1817, primeiros a observar as ressonâncias negras no espectro solar. Logo após, Kirchhoff e Bunsen realizaram experimentos que contribuiram para o desenvolvimento das primeiras técnicas espectroscópicas. Com o passar do tempo estas técnicas foram sendo aperfeiçoadas e com isto, a limitação imposta pelo alargamento Doppler tornou-se cada vez

mais importante. Nos anos 50 sugiram as primeiras técnicas de espectroscopia sub-Doppler, que possibilitaram a obtenção de dados mais precisos sobre a estrutura fina e hiperfina de níveis atômicos.

A invenção do laser no início dos anos 60 possibilitou o desenvolvimento de novas técnicas que acabaram por desencadear uma nova era na Física Atômica e Molecular. Os primeiros lasers desenvolvidos tinham frequências fixas e sua utilização foi restrita à espectroscopia Raman. Entretanto, a revolução real no campo da espectroscopia atômica veio com o advento dos primeiros lasers de corante sintonizáveis. Várias técnicas espectroscópicas sub-Doppler foram desenvolvidas, tais como: espectroscopia de dois fótons, espectroscopia de saturação e técnicas já conhecidas no período anterior ao desenvolvimento do laser, foram re-utilizadas em conjunto com a excitação laser. Foi possível o acesso a estados altamente excitados, inacessíveis através de fontes de luz convencionais, surgindo assim a espectrocopia de estados de Rydberg.

Os anos 80 marcaram a idade de ouro da espectrocopia atômica a laser. Uma quantidade enorme de medidas de parâmetros atômicos foram feitas. Experimentos que revelaram a natureza quântica de uma única partícula foram realizados, possibilitando a verificação de princípios básicos da mecânica quântica. A determinação de padrões de frequência a partir de transições atômicas acabaram proporcionando a Dehmelt, Paul e Ramsey o prêmio Nobel de 1989. Ainda nos anos 80, átomos neutros foram resfriados a partir da força de pressão de radiação, a temperaturas da ordem de alguns $\mu$K(equivalente a velocidades de alguns cm/s), possibilitando a minimização do efeito Doppler. Átomos foram confinados em armadilhas magneto-ópticas, possibilitando sua observação por períodos de tempo prolongados, diminuindo consideravelmente o alargamento devido ao tempo de trânsito[1].

Dentro do contexto da espectroscopia atômica e molecular, nosso trabalho consistiu basicamente na investigação da estrutura de pequenos aglomerados de Sódio, produzidos a partir da expansão supersônica do vapor deste metal no vácuo. Os aglomerados são produzidos durante a expansão devido a colisões entre os átomos na saída do ejetor (após a expansão o número de colisões é desprezível). O resfriamento do feixe ocorre durante a expansão, convertendo praticamente toda a energia térmica dos aglomerados em movimento translacional ordenado, ao longo do eixo de propagação do feixe, com uma dispersão em velocidades muito pequena. Isto faz com que não existam modos vibracionais excitados, permitindo a obtenção de espectros mais facilmente interpretáveis.

O estudo de pequenos aglomerados metálicos com técnicas de espectroscopia de alta resolução a laser pode contribuir para o entendimento básico da estrutura destes aglomerados, levar à determinação da geometria da molécula e na determinação da superfície de potencial para os estados excitado e fundamental, através da determinação das constantes moleculares. Para o estudo destes aglomerados usamos técnicas de Rotulação Óptica, que permitem a simplificação do espectro de Fluorescência Ressonante e proporcionam subsídios para a posterior atribuição das linhas. A Rotulação Óptica é baseada em dois tipos de interação de dois fótons: ***Depopulação Óptica e Raman Estimulado.*** A largura de linha do processo Raman Estimulado depende somente do tempo de vôo dos aglomerados pelos campos ópticos[2,3].

Outra contribuição do nosso trabalho foi a descoberta de um novo efeito que permite a obtenção de larguras de linha subnaturais, baseado no método de espectroscopia em regiões separadas proposto inicialmente por Ramsey[4].

A aplicação do método de Ramsey na região visível do espectro é limitada pelo tempo de vida do estado excitado, que para transições de dipolo elétrico é da ordem de algumas

dezenas de nanosegundos. No nosso método o estado excitado serve apenas para criar uma modulação espacial na população do estado fundamental devido ao bombeamento óptico existente entre os níveis, que acaba resultando num padrão de interferência após a passagem pelas regiões de interação. O padrão de interferência observado tem a mesma dependência que as franjas obtidas no método de Ramsey.

No capítulo II desta tese apresentamos uma breve descrição dos processos de obtenção de um feixe supersônico, bem como descrevemos o sistema experimental usado para sua produção, mostrando a sua caracterização através de medidas da distribuição de velocidades do feixe. No capítulo III fazemos uma breve discussão acerca dos métodos espectroscópicos utilizados, aplicados às linhas $D_1$ e $D_2$ do Sódio atômico, enquanto que no capítulo IV estes métodos são aplicados ao $Na_2$ . Ainda no capítulo IV, a partir de dados obtidos através destes métodos, determinamos as constantes moleculares para os estados $X^1\Sigma^+_g$ e $A^1\Sigma^+_u$ .

No capítulo V apresentamos o método para obtenção de padrões de interferência a partir da modulação espacial da população, descrevendo o modelo teórico e os resultados experimentais que levaram à sua proposição. No capítulo VI discutimos duas propostas para trabalhos futuros a partir de alguns resultados experimentais já obtidos, que indicam a sua viabilidade. Com o capítulo VII tecemos as considerações finais sobre este trabalho, ressaltando seus pontos principais e sua importância no desenvolvimento da espectroscopia de alta resolução no nosso laboratório.

# II- SISTEMA DE PRODUÇÃO PARA O FEIXE SUPERSÔNICO

O objetivo deste capítulo é descrever os processos pelos quais é gerado o feixe supersônico, bem como todo o aparato experimental montado: sistema de vácuo, forno de Sódio e sistema de detecção.

Serão apresentadas medidas da distribuição de velocidades, que caracterizam o processo de expansão durante a transição do regime efusivo para o supersônico. Nos capítulos subsequentes, detalhes e parâmetros característicos da expansão serão mencionados com referência ao exposto neste capítulo.

## II.1- EXPANSÃO DO VAPOR DE UM GÁS NO VÁCUO

A expansão do vapor de um gás contido num recipiente através de um orifício para uma região onde a pressão é mais baixa tem dois regimes característicos: o regime efusivo e o regime supersônico.

No regime efusivo a pressão do gás no reservatório é tal que o livre caminho médio dos átomos ou moléculas é da ordem do diâmetro do orifício. Neste caso não há colisões na saída e consequentemente não há perda de informação durante o processo, conservando-se as propriedades cinéticas do gás expandido.

No regime supersônico o livre caminho médio das partículas é muito menor que o

diâmetro do orifício, resultando num regime onde as colisões entre as partículas durante a expansão modificam as propriedades termodinâmicas do gás em expansão. A expansão supersônica converte praticamente toda a energia térmica do gás no reservatório em movimento translacional ordenado, onde as partículas possuem praticamente a mesma velocidade(baixa dispersão). O escoamento do gás pelo orifício é viscoso, sendo necessário a aplicação de princípios de termodinâmica e hidrodinâmica do contínuo no estudo do processo de expansão.

No que segue, discutiremos brevemente os dois tipos de regimes, com as expressões matemáticas mais importantes para o entendimento do processo.

## II.1.1- REGIME EFUSIVO

Um feixe efusivo é formado pela seleção unidirecional de átomos ou moléculas a partir de um pequeno orifício numa dada direção, conforme mostra a figura II.1.1 .

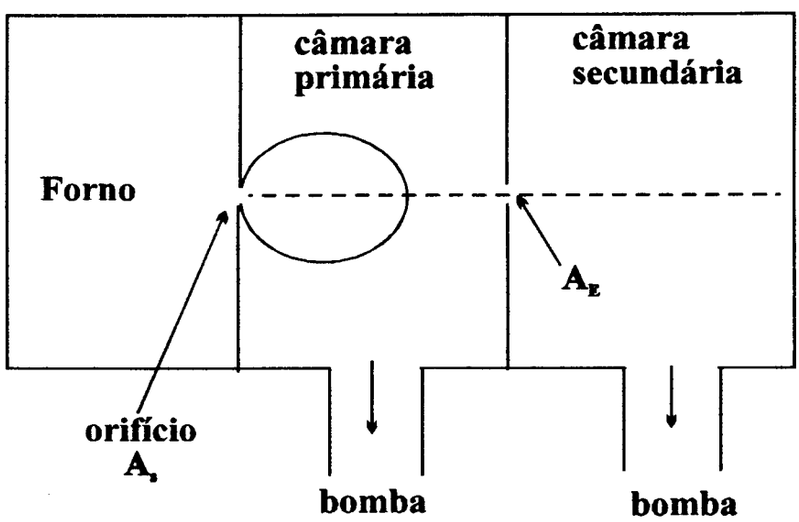


***Figura II.1.1**- Sistema para produção de um feixe efusivo.*

Através da teoria cinética dos gases, o fluxo $\phi_0$ de átomos(massa m) contidos num reservatório à temperatura T, através do orifício de área $A_s$, é dado por

$$\Phi_0 = \frac{n\alpha A_s}{4} \qquad \text{(II.1.1)}$$

onde $\alpha = (2kT/m)^{1/2}$ é a velocidade média e n a densidade de átomos no reservatório.

Após a passagem pelo orifício $A_s$ os átomos continuam em movimento balístico sem que haja colisão entre eles. Os átomos que passam pela abertura $A_E$(orifício de colimação) têm uma distribuição de velocidades dada pela equação (II.1.2), conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann modificada, escrita como

$$f(v) = \frac{2I_0}{\alpha^4} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \qquad \text{(II.1.2)}$$

onde $I_0$ é o fluxo total de átomos através do orifício de área $A_E$.

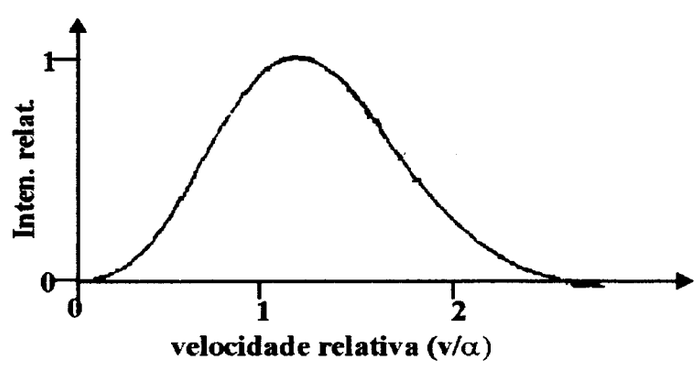


***Figura II.1.2**- Distribuição de velocidades normalizada para o feixe efusivo.*

## II.1.2- REGIME SUPERSÔNICO

A principal característica do regime supersônico é o resfriamento do feixe durante a expansão. A temperatura do feixe pode ser facilmente obtida a partir de princípios termodinâmicos.

A expansão supersônica é um processo adiabático e isentrópico, porém a entalpia não é conservada. Sendo $h_0$ a entalpia por unidade de massa do sistema antes da expansão e h a entalpia após, é válida a relação de conservação

$$h_0 = h + \frac{u^2}{2} \qquad \text{(II.1.3)}$$

onde u é a velocidade de escoamento do gás. No gás ideal a relação para as entalpias num processo isentrópico, pode ser espressa como

$$h_0 - h = C_p(T_0 - T) = \left[\frac{\gamma}{(\gamma - 1)} r(T_0 - T)\right] \qquad \text{(II.1.4)}$$

onde $\gamma = (C_p/C_v)$, $r = (C_p - C_v)$, T é a temperatura do feixe após a expansão e $T_0$ a temperatura do reservatório. Combinando as equações (II.1.3) e (II.1.4), a temperatura do feixe após a expansão é dada por

$$T = \frac{T_0}{1 + \left(\frac{\gamma - 1}{2}\right) M^2} \qquad \text{(II.1.5)}$$

onde $M = (u/\mathfrak{v})$ é chamado de número de Mach, com $\mathfrak{v}$ a velocidade do som no gás. Por definição no regime efusivo $M = 0$, então $T = T_0$.

A parte mais fria da expansão é chamada de centro isentrópico(figura II.1.3), estendendo-se até o disco de Mach. Após o disco de Mach, as ondas de choque formadas na periferia do centro isentrópico acabam aquecendo o feixe, diminuindo gradativamente seu

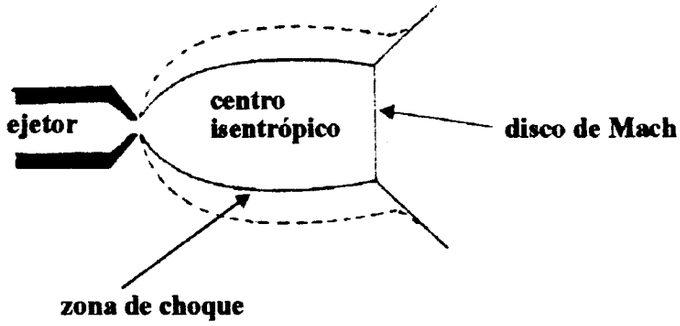


***Figura II.1.3**- Estrutura do gás durante a expansão supersônica .*

grau de resfriamento. A posição do disco de Mach a partir da saída do ejetor foi determinada por Campargue[5], expressa por

$$X_M = kd_n\left(\frac{P_0}{P_1}\right) \qquad \text{(II.1.6)}$$

onde $d_n$ é o diâmetro do orifício, $P_0$ a pressão do gás no reservatório, $P_1$ a pressão de fundo da câmara e k uma constante que depende do gás. Uma forma de aumentar o valor de $X_M$ sem a variação de nenhum dos parâmetros foi proposta pelo mesmo Campargue[6], através da introdução de um orifício colimador de geometria adequada, na região do disco de Mach, chamado de Skimmer.

O Skimmer tem como objetivo básico selecionar a parte mais fria do feixe(centro isentrópico), eliminando o excesso de gás responsável pelo aquecimento do feixe. O excesso de gás fica retido na câmara primária, onde é capturado pelo sistema de bombeamento. A introdução do Skimmer reduz a necessidade de um vácuo muito alto na câmara primária, além de introduzir uma segunda região, chamada de câmara secundária, onde a capacidade de bombeamento deve ser tal que resulte numa pressão parcial da ordem de

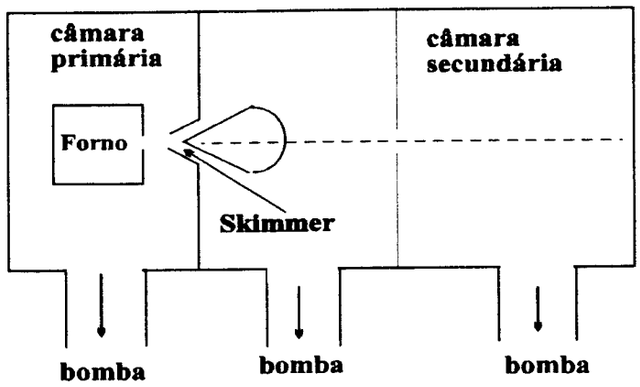


***Figura II.1.4**- Esquema da fonte supersônica de Campargue*[6].

$10^{-6}$Torr. Na câmara secundária o número de colisões é praticamente desprezível e todos os parâmetros termodinâmicos do feixe permanecem constantes.

O cálculo da intensidade e da distribuição de velocidades no regime supersônico é feito a partir das seguintes considerações:

i- A expansão até a entrada do Skimmer é isentrópica, podendo ser tratada por métodos de dinâmica de gases no contínuo.

ii- O Skimmer seleciona apenas a parte mais fria da expansão.

iii- Após o Skimmer as colisões entre as partículas do feixe podem ser desprezadas .

Através destas considerações, a distribuição de velocidades no feixe ao longo do eixo de propagação e após o Skimmer é escrita na seguinte forma[7]

$$F(v)=A_s n_s \frac{1}{\pi^3 l^2}\left(\frac{m}{2KT_s}\right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{m}{2KT_s}(v-v_s)^2} \qquad \text{(II.1.7)}$$

onde $A_s$ é a área do Skimmer, $n_s$ a densidade na entrada de Skimmer, $v_s$ a velocidade de escoamento do gás na entrada do Skimmer, $T_s$ a temperatura do gás na entrada do Skimmer e l a distância ejetor-Skimmer.

Escrevendo a velocidade $v$ em função do número de Mach, na forma

$$v_s^2 = \frac{2KT_0}{m}\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)\frac{\gamma M^2}{2} \qquad \text{(II.1.8)}$$

e substituindo (II.1.8) em (II.1.7) obtemos para a expansão supersônica

$$F(v) = A_s n_s \frac{1}{\pi^{3/2} l^2}\left(\frac{\gamma M^2}{2}\right)\left(\frac{v}{v_s}\right)^3 e^{-\frac{\gamma M^2}{2}\left(\frac{v}{v_s}-1\right)^2} \qquad \text{(II.1.9)}$$

A partir da figura II.1.5 observa-se a compressão na distribuição de velocidades a medida que M aumenta, em torno da velocidade correspondente à $(\gamma/(\gamma-1))\alpha$. Para M=0 as considerações anteriores não são válidas, não sendo possível re-obter (II.1.2) a partir de (II.1.9).

A intensidade de um feixe supersônico em comparação a um feixe puramente efusivo para o mesmo ângulo sólido de colimação é dada por[7]

$$\frac{I_{supersônico}}{I_{efusivo}} = \left(\frac{\pi C_p}{K}\right)^{1/2} \gamma M^2 \qquad \text{(II.1.10)}$$

Para uma expansão supersônica de um gás monoatômico com M=10, a razão acima é da ordem de 400.

A característica de uma expansão supersônica é o elevado fluxo de átomos, que não tende a crescer indefinidamente com M devido à transição do regime supersônico para o regime hidrodinâmico, onde a interação entre as partículas tem que ser levada em conta, modificando todas as propriedades mencionadas anteriormente.

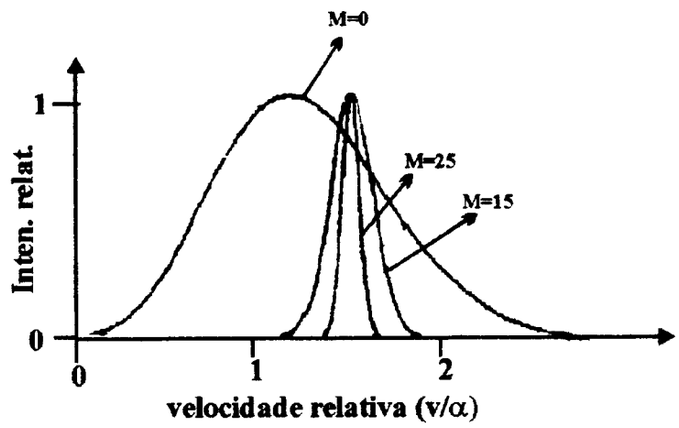


***Figura II.1.5**- Distribuição de velocidades normalizadas para o feixe no regime efusivo (M=0) e no regime supersônico(M=15 e M=25)*

## II.2-CONDENSAÇÃO DEVIDO À EXPANSÃO SUPERSÔNICA.

Durante a expansão supersônica e o consequente resfriamento do feixe, ocorre o fenômeno conhecido por condensação, ou seja, a formação de aglomerados a partir das espécies que participam da expansão[8].

A alta densidade e a elevada taxa de colisões imediatamente após a expansão propiciam a formação destes aglomerados, que podem ser simples dímeros até estruturas com centenas de átomos, formados puramente pelo potencial de *Van der Walls*. A estabilidade destes aglomerados é possível devido à sua baixa temperatura de vibração e a ausência de colisões no feixe após o Skimmer. O tamanho dos aglomerados pode ser controlado por

fatores termodinâmicos e pela geometria do ejetor.

Na ausência de uma teoria rigorosa para a descrição do processo de condensação no feixe supersônico, O. Hagena[9] propôs algumas regras simples baseadas em observações experimentais, que descrevem de maneira satisfatória a formação de aglomerados durante o processo de expansão.

A geometria do ejetor privilegia a concentração relativa de certas espécies de aglomerados no feixe. Como é observado pela figura II.2.1, na configuração sônica do ejetor há a formação preferencial de aglomerados pequenos, enquanto que a configuração supersônica favorece a formação de aglomerados com um número maior de átomos.

Outro fator importante na condensação é a pressão($P_0$) do reservatório, responsável direta pelo grau de resfriamento do feixe(número de Mach), que em conjunto com o diâmetro($d_n$) do orifício, resultam num produto significativo da expansão. É possível obter expansões equivalentes para valores de diâmetros e pressões diferentes. A regra do produto para a expansão é escrita na forma

$$(P_0 d_n)^q = \beta M \qquad \text{(II.2.1)}$$

onde M é o número de Mach, q e ß são constantes que dependem do gás. Para o vapor de Sódio $q \approx 1$ e $\beta = 3,1$ [11].

A interpretação direta da equação (II.2.1) pode levar à conclusões que são impraticáveis no sistema experimental. O aumento do diâmetro do orifício $d_n$ leva a um aumento do produto, porém o fluxo de átomos cresce proporcional à $d_n^2$ e consequentemente o sistema de bombeamento da câmara primária deve ser capaz de manter a pressão a níveis razoáveis para que a expansão seja sustentada.

O início da condensação numa expansão de vapor de Sódio ocorre para

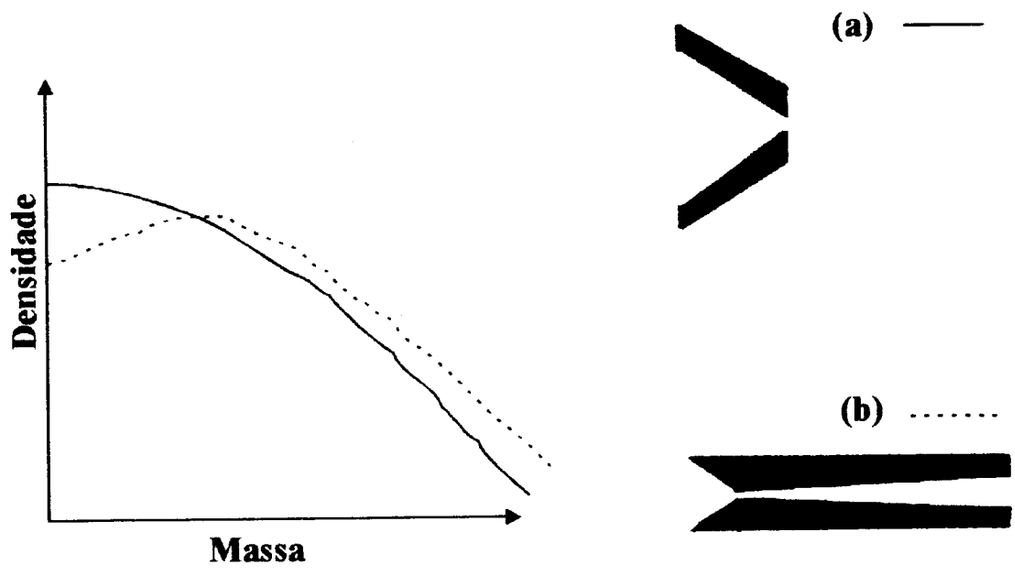


***Figura II.2.1**- Concentração de aglomerados no feixe devida à geometria do ejetor para os formatos: (a) sônico e (b) supersônico.*

$P_0d_n$=3(Torr.mm). Para valores baixos do produto observa-se a abundância de certas espécies de aglomerados com 2,8,20,34,40,58,92 átomos, em relação às demais. Estas espécies

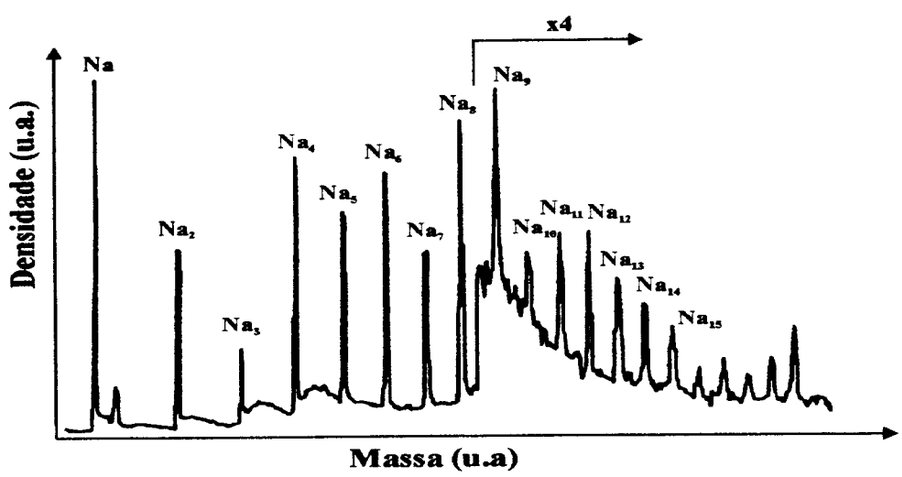


***Figura II.2.2**- Espectro de massa para uma expansão supersônica do vapor de Sódio com $P_0d_n$=30Torr mm[10] (ejetor sônico).*

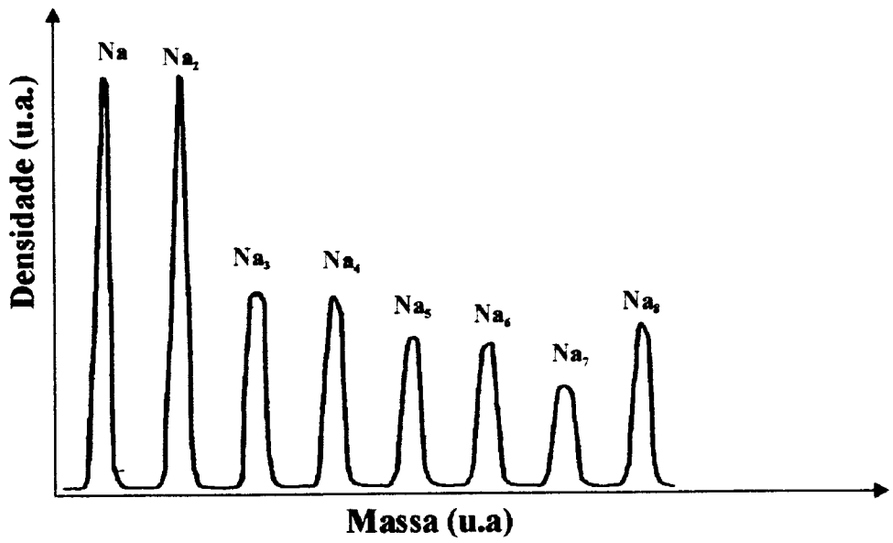


***Figura II.2.3**- Espectro de massa para uma expansão supersônica de Sódio com Argônio para $P_0d_n$=350Torr mm[10] (ejetor sônico).*

possuem uma energia para a configuração do estado fundamental menor que a das outras espécies, o que favorece sua formação no ambiente da expansão.

Para expansões com temperaturas mais baixas(figura II.2.3), espécies como o $Na_3$ têm uma probabilidade maior de formação, devido ao aumento na frequência de colisões.

## II.3- APARATO PARA PRODUÇÃO E DETECÇÃO DO FEIXE SUPERSÔNICO

Todo o aparato experimental usado na produção do feixe supersônico(sistema de vácuo, forno e sistema de detecção) foram desenvolvidos por nós e manufaturados na oficina mecânica do DFCM.

A seguir faremos uma breve discussão destes componentes e das condições de operação do sistema montado. O esquema básico a ser discutido neste item é o utilizado na expansão a partir do vapor puro, deixando para o item (II.5) a descrição do sistema utilizado na expansão com gás de arraste.

## II.3.1- SISTEMA DE VÁCUO

O sistema de vácuo é constituído por duas câmaras com sistemas de bombeamento independentes, separadas por uma válvula tipo gaveta(MDC- GV 1500V ).

A câmara primária, representada esquematicamente pela figura II.3.1, contém o forno para produção do feixe. Seu sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica Varian SD-700(35m$^3$/h), acoplada a uma bomba difusora Varian VHS-6(4000 l/s). Este conjunto proporciona uma vazão de 3000 l/s ao sistema acoplado à câmara. A pressão nesta pode chegar à $10^{-6}$Torr , caindo a $10^{-5}$Torr com o forno em operação(aquecido a 700$^\circ$C).

A câmara secundária é composta de várias conexões MDC("six-way cross"), com saídas para flanges CF-35, onde são conectadas janelas ópticas e o sistema de detecção da fluorescência. Seu sistema de bombeamento é constituído por uma bomba difusora(800 l/s), de construção própria, bombeada por uma bomba mecânica Selovac(22.5m$^3$/h), que proporciona ao sistema um vácuo de até $6x10^{-7}$Torr.

## II.3.2- FORNO PARA PRODUÇÃO DO FEIXE SUPERSÔNICO

O forno para produção do feixe supersônico é composto por duas partes: I-

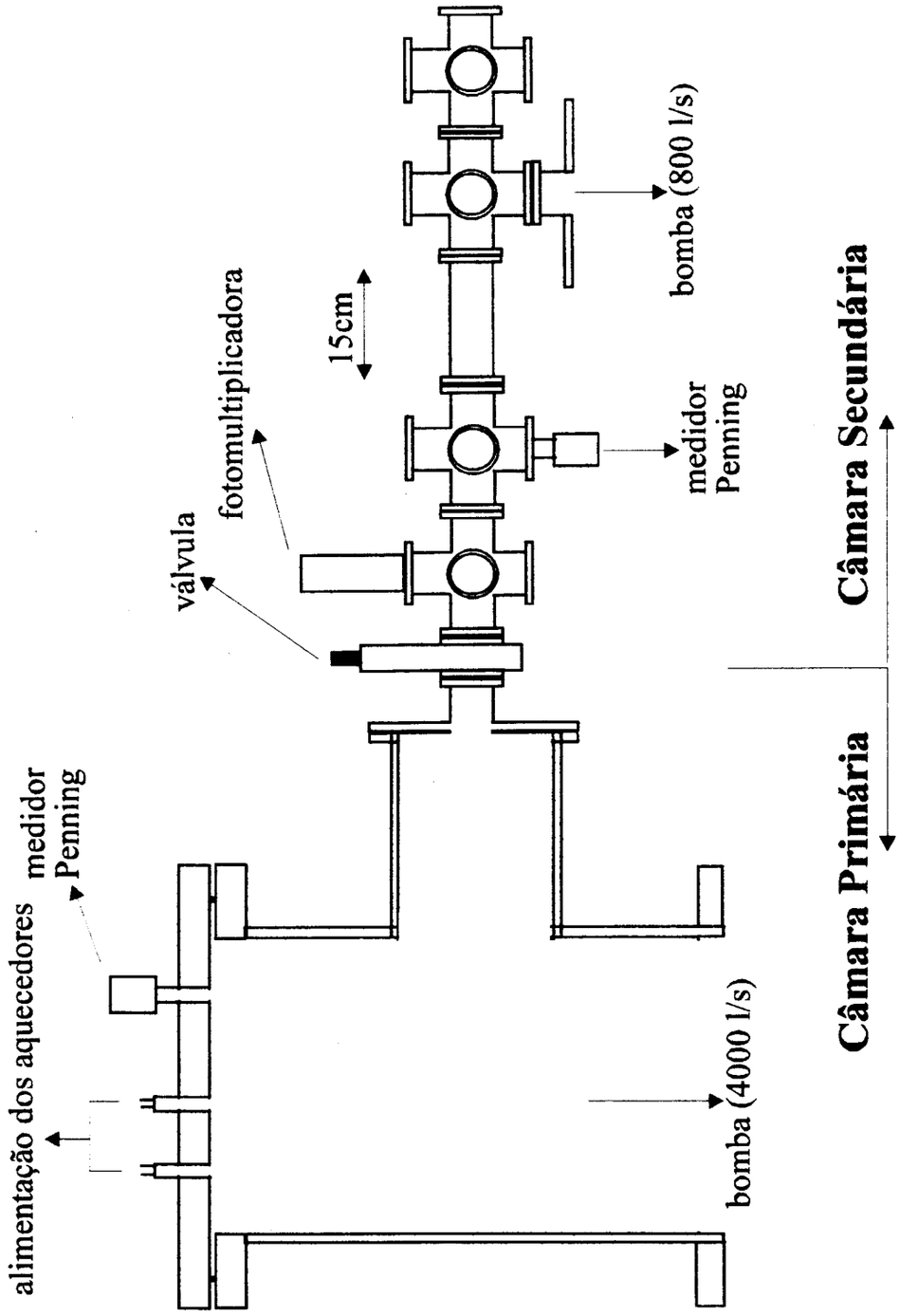


***Figura II.3.1**- Esquema do sistema de vácuo(confeccionado em aço inox 304).*

Reservatório de Sódio.; II- ejetor. Ambos são manufaturados em aço inox 304 e unidos através de uma conecção de engate rápido Swagelok(1/2"). O sistema de aquecimento é composto por duas resistências tubulares ARI, uma para o forno(BXX-19B-57-5T) e outra para o ejetor(BXX-04B-31-4T).

O sistema de aquecimento proporciona temperaturas de até 750°C para o forno e

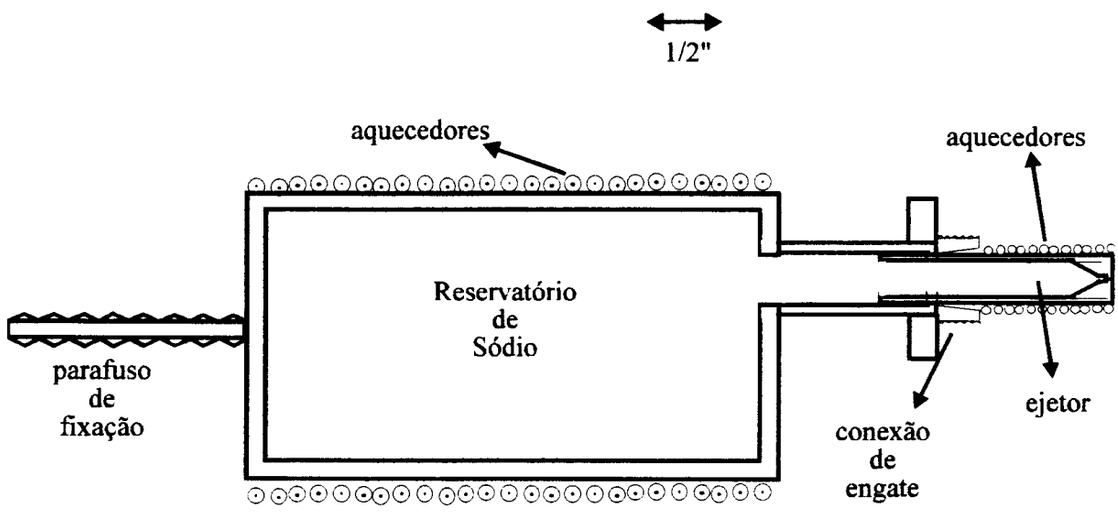


***Figura II.3.2**- Forno para produção do feixe supersônico a partir da expansão do metal puro.*

900°C para o ejetor. O ejetor deve ser aquecido a uma temperatura entre 50 e 100°C acima da do forno, para evitar que haja condensação de Sódio e o entupimento do orifício.

O forno é montado num translador XYZ, que permite o alinhamento do feixe após este ser introduzido no sistema. Ao redor do forno existe um conjunto de três cilindros("Shield") de aço inox 304(1mm de espessura), com a função de evitar que haja um

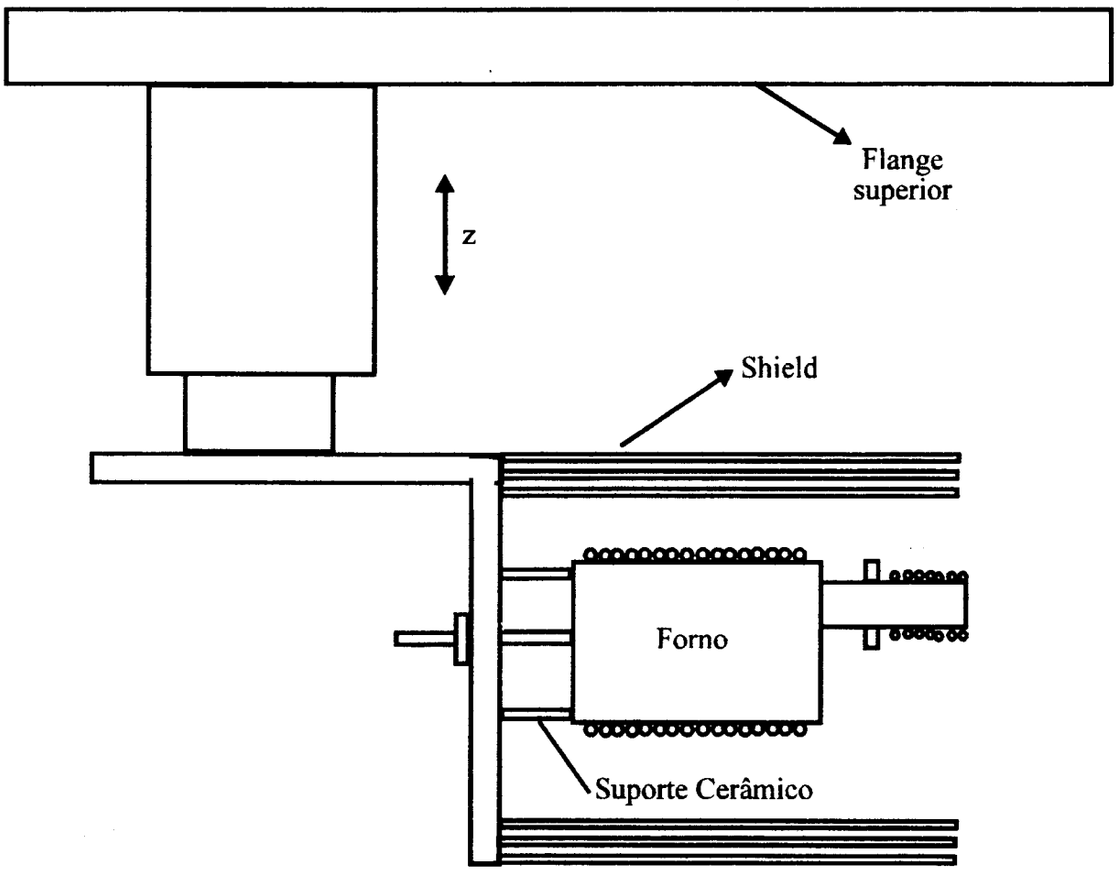


***Figura II.3.3- Montagem do forno no suporte de sustentação(Câmara Primária).***

aquecimento excessivo da câmara, devido à perda do calor por radiação.

A colimação do feixe supersônico(figura II.3.4), obtida através da expansão do vapor puro do metal, é feita por um conjunto de fendas de cobre(niquelado) montadas num suporte refrigerado(água a 20°C), posicionadas na flange de saída da câmara primária. O excesso de Sódio(parte quente da expansão) fica retido na primeira fenda, posicionada a 15mm do ejetor, realizando a mesma função que a do Skimmer. O sistema produz um feixe com uma divergência angular de 3mrad.

## II.3.3- SISTEMA DE COLETA E DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA.

A detecção do Sódio atômico, bem como a de seus agregados no feixe supersônico, é feita através da fluorescência emitida pelo átomo ou molécula quando em ressonância com um laser.

O sistema foi montado para ser acoplado a qualquer conexão da câmara secundária. A fluorescência é coletada por uma lente de 23mm de foco, que projeta a imagem do feixe num orifício de 1mm de diâmetro, atrás do qual é colocada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R1464(head-on). A luz proveniente de reflexões internas tem seu ponto imagem numa outra posição que não a do orifício e portanto não é detectada. Para evitar que reflexões nas janelas possam causar um "background" no sinal de fluorescência, obturadores anodizados com 5 mm de diâmetro são colocados ao longo da trajetória do feixe de laser, dentro do sistema de vácuo. Para detecção das trânsições do Sódio atômico, utilizam-se tensões de alimentação para a fotomultiplicadora abaixo de 500V e para o $Na_2$ as tensões necessárias estão ao redor de 1000V.

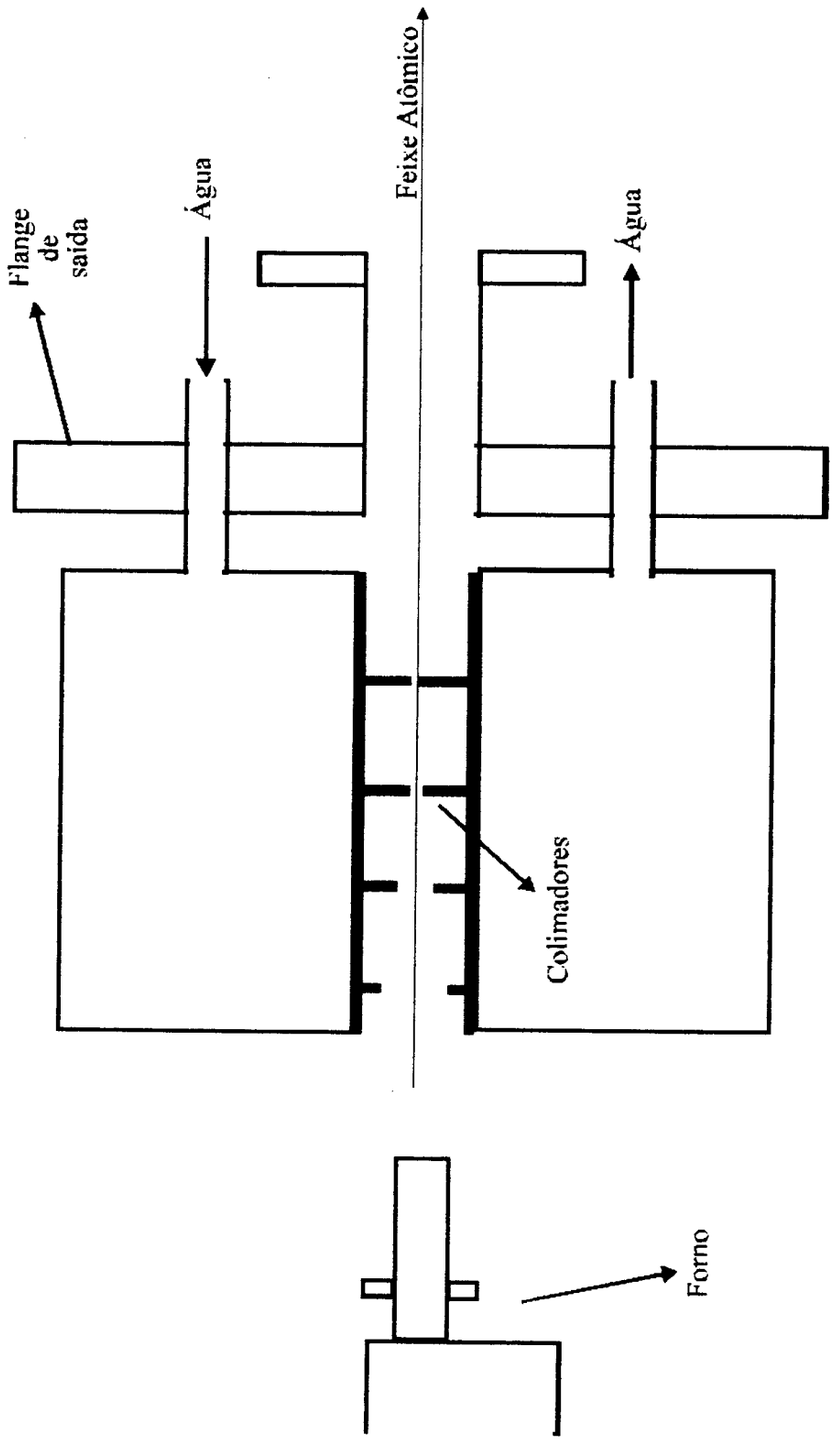


***Figura II.3.4-*** *Sistema de colimação para o feixe supersônico para expansões a partir do vapor de Sódio.*

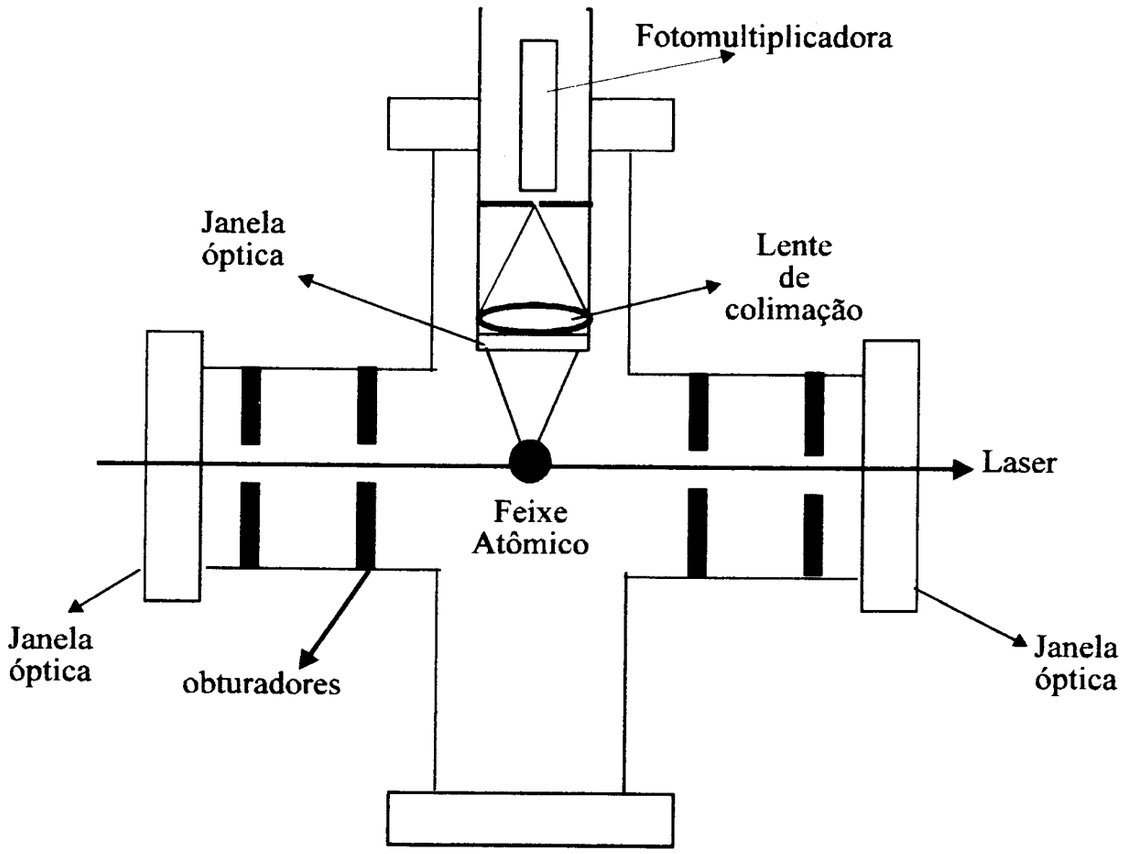


***Figura II.3.5****- Sistema para coleta da fluorescência.*

## II.4- MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES DO FEIXE

As medidas da distribuição de velocidades do feixe foram feitas com um laser de corante(apêndice A), contrapropagante ao feixe atômico. Nesta configuração a frequência de

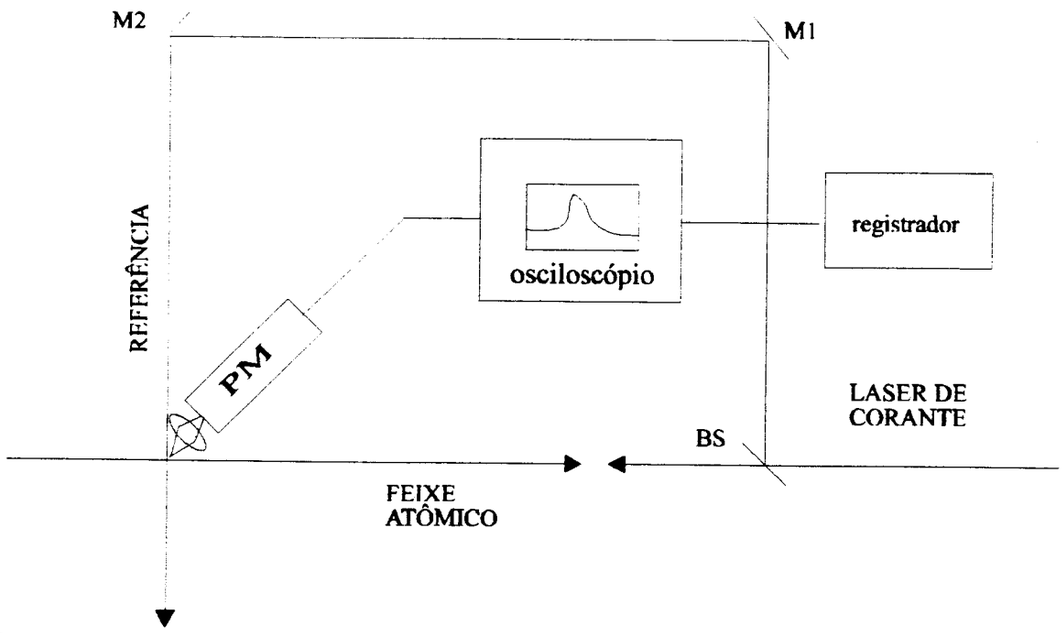


***Figura II.4.1**- Esquema para medida do perfil de velocidades no feixe. M1,M2 são espelhos de Al (100%); BS é um divisor de feixe com transmissão de 95%; PM Fotomultiplicadora.*

ressonância do átomo tem um deslocamento que é proporcional à sua velocidade devido ao efeito Doppler.

A frequência $\upsilon$ da transição atômica na configuração proposta é escrita como

$$\upsilon = \upsilon_0\left(1-\frac{v}{c}\right) \qquad \text{(II.4.1)}$$

onde c é a velocidade da luz, $\upsilon_0$ é a frequência de ressônancia para o átomo parado e $v$ a velocidade do átomo no feixe.

Reescrevendo (II.4.1) em termos da velocidade e substituindo em (II.1.2) obtem-se

$$f(\upsilon)=\frac{2I_0}{\alpha^4}\frac{c^3}{\upsilon_0^3}(\upsilon-\upsilon_0)^3 e^{-\frac{(\upsilon-\upsilon_0)^2c^2}{\alpha^2\upsilon_0^2}} \qquad \text{(II.4.2)}$$

que é a expressão de Maxwell-Boltzmann, em termos da frequência de ressonância do átomo no feixe.

Para obter a expressão correspondente ao regime supersônico, basta proceder da mesma forma com a expressão (II.1.9).

A referência para o zero de velocidade é obtida pela fluorescência de uma parte do feixe de laser que intercepta o feixe atômico perpendicularmente. Nesta configuração não há efeito Doppler de primeira ordem.

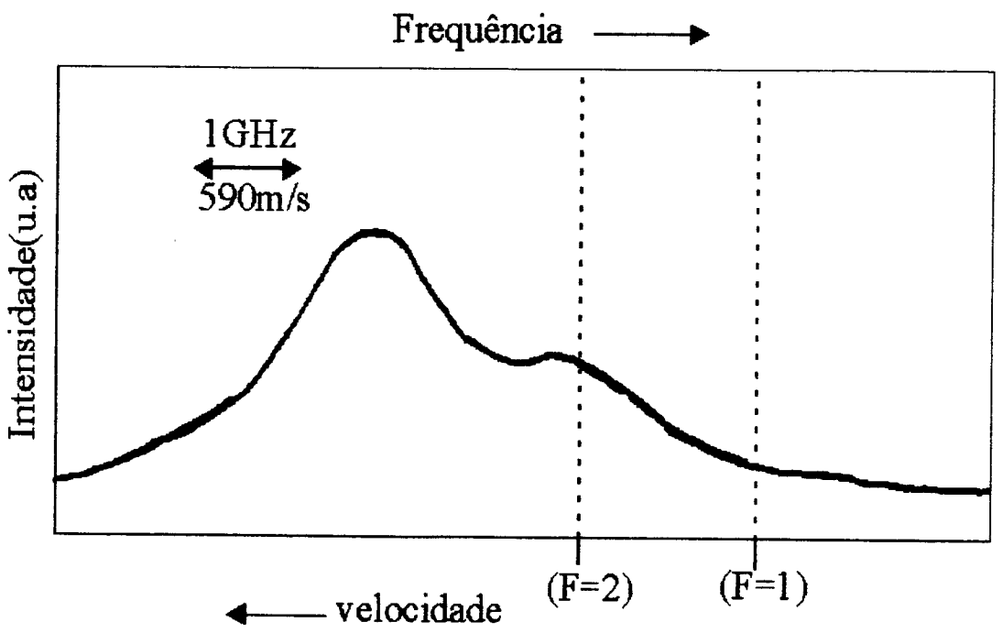


***Figura II.4.2**- Perfil de velocidades para um feixe de Sódio(linha $D_2$) no regime puramente efusivo com $P_0d_n$=0.1 Torr mm .*

O espectro representado pela figura II.4.2 é característico do feixe no regime efusivo. Os traços verticais indicados por F=1 e F=2 correspondem às referências de velocidade nula para átomos do feixe nos dois níveis hiperfinos do estado fundamental(figura II.4.3). A determinação da velocidade mais provável do feixe é feita a partir de um dos picos observados no espectro com relação à sua linha de referência.

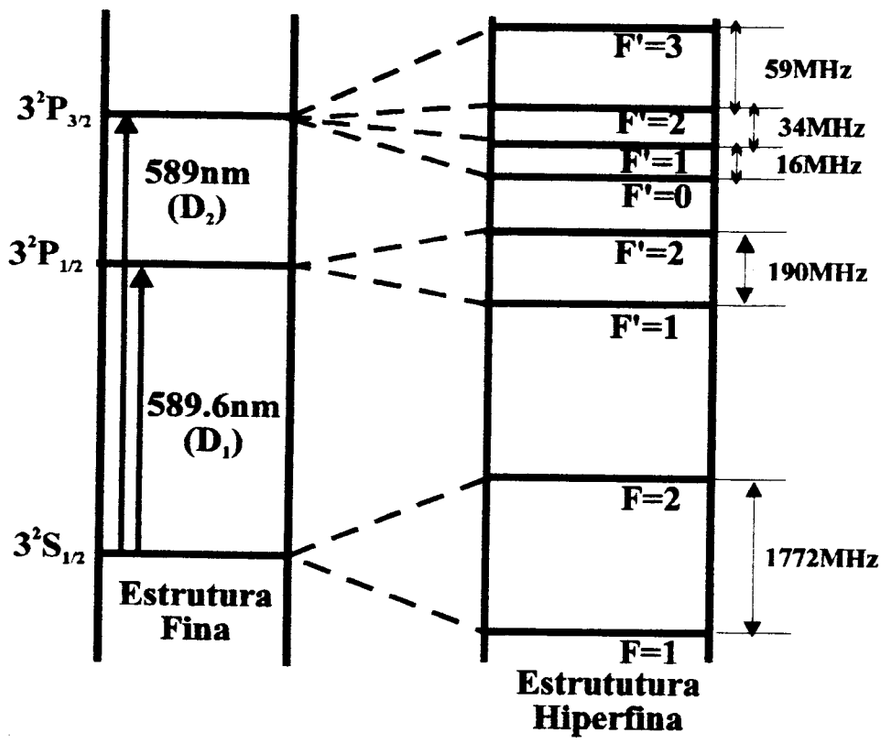


***Figura II.4.3**- Estrutura de níveis para as transições D no átomo de Sódio.*

No espectro representado pela figura II.4.4, observa-se a compressão e o deslocamento do perfil de velocidades à medida que o número de Mach aumenta, prevista pela expressão (II.1.9) . O espectro (a) é a melhor performace que obtivemos do sistema para a expansão a partir de vapor de Sódio. O equivalente em temperatura a esta performace é 750°C para o forno(120Torr de vapor de Sódio e um orifício de 250$\mu$m para o ejetor).

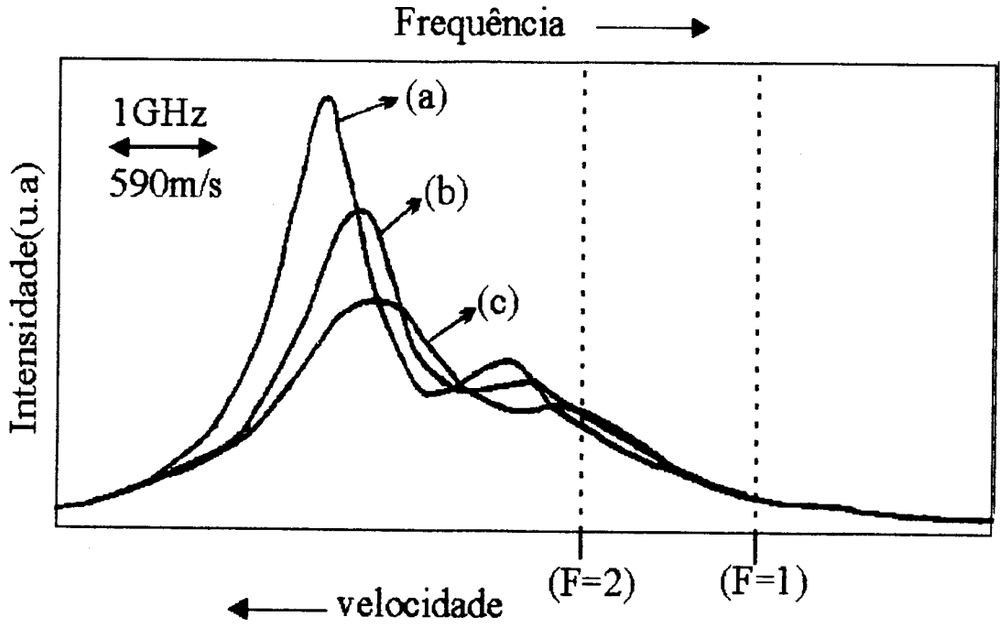


***Figura II.4.4-*** *Perfis de velocidade no feixe de Sódio(linha $D_2$) (a)M=8, (b)M=2 e (c)M=0.1 .*

## II.5- EXPANSÃO SUPERSÔNICA COM GÁS DE ARRASTE

Na expansão a partir do vapor do metal puro, a pressão no interior do forno é determinada pela própria pressão de vapor, que por sua vez dependente diretamente da temperatura do reservatório. A limitação da expansão para um número de Mach de no máximo 8 está relacionada à impossibilidade de se obter temperaturas acima de 750°C com o sistema de aquecimento.

A solução utilizada para metais com baixa pressão de vapor é a co-expansão do vapor do metal a partir de um feixe supersônico de um gás inerte, conhecido como gás de arraste. Na expansão com o gás de arraste a pressão no interior do reservatório é determinada pelo

gás e não pela pressão de vapor do metal. Com este artifício é possível aumentar o produto $P_0d_n$ sem aumentar a temperatura do reservatório. Os gases utilizados na co-expansão com o Sódio são o Argônio e o Hélio[11].

O sistema inicial montado(figura II.3.1) foi re-adaptado para que fosse possível implementar a expansão com gás de arraste. Basicamente duas modificações foram introduzidas no sistema: i- O forno de Sódio ganhou uma entrada para o gás de arraste. ; ii- O colimador frio foi substituído por um Skimmer(figura II.1.4)[6].

O novo sistema de colimação com o Skimmer(diâmetro de 1mm), está representado esquematicamente na figura II.5.2 . Foi verificada a necessidade de se aquecer o Skimmer

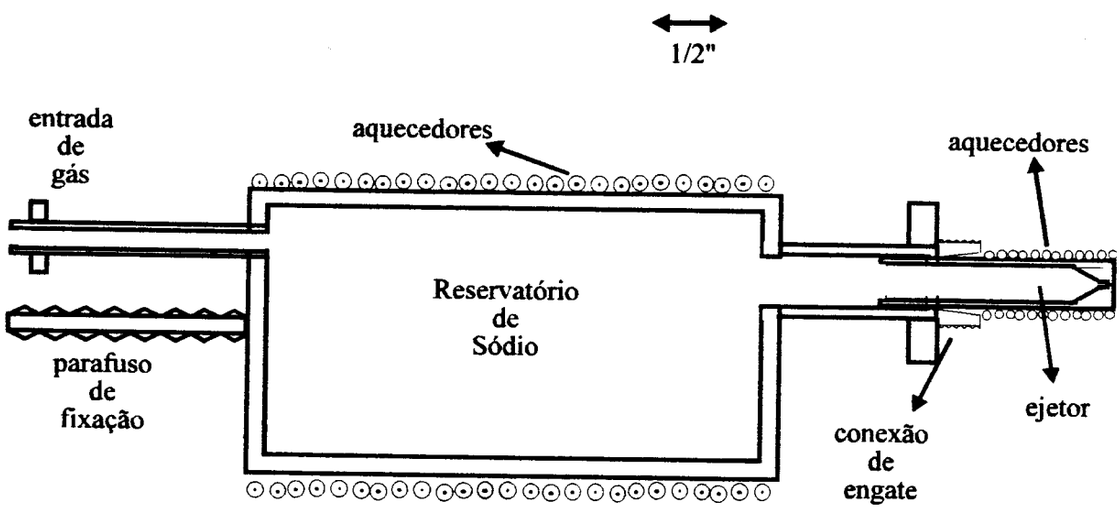


***Figura II.5.1-** Forno de Sódio com a adaptação para entrada de gás.*

a uma temperatura de 250°C, para evitar a condensação de Sódio no seu orifício.

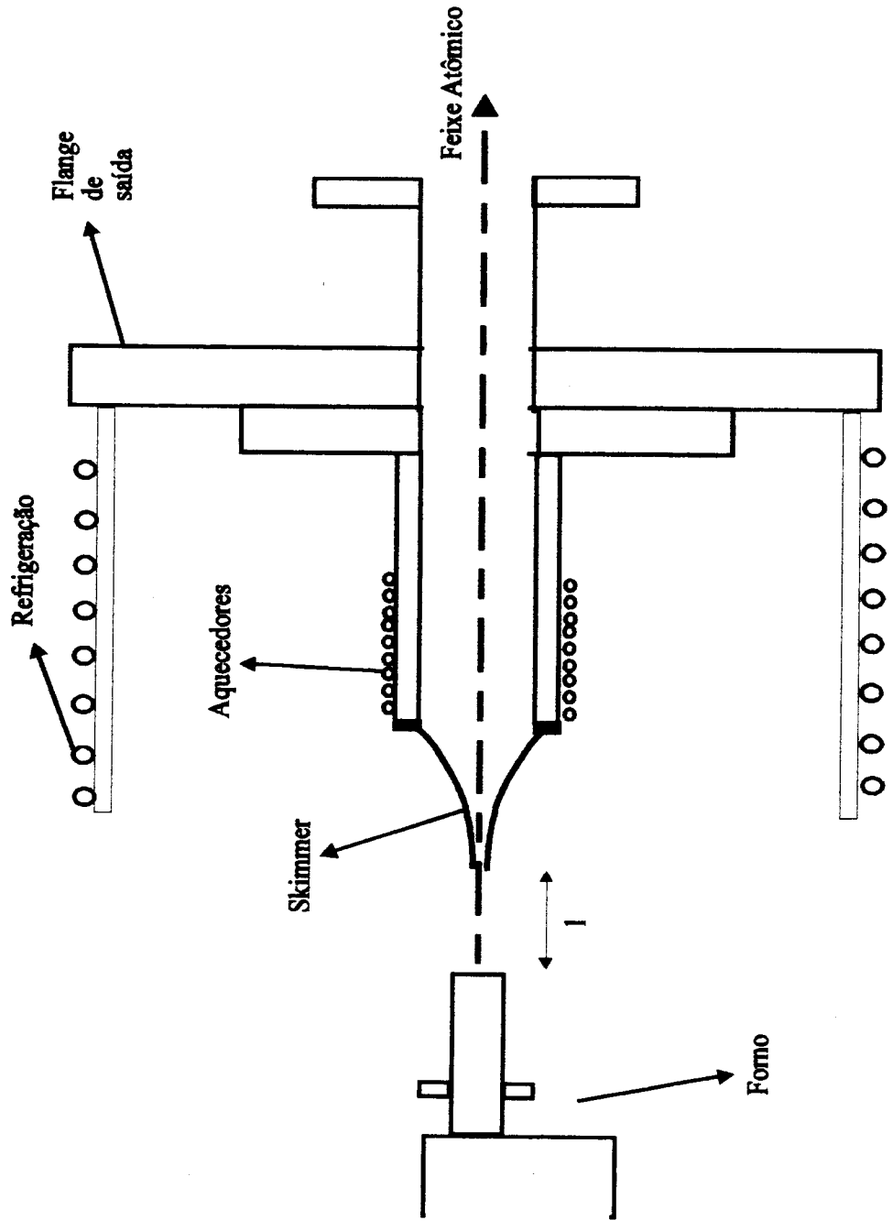


***Figura II.5.2-*** *Sistema de colimação para expansão com gás de arraste.*

A introdução de gás no sistema aumenta consideravelmente a pressão de estagnação na câmara primária, sendo necessária uma capacidade de bombeamento suficiente para que a expansão seja sustentável. Sistemas característicos para produção de um feixe supersônico a partir da expansão com gás de arraste tem capacidades de bombeamento acima de 2000 l/s para a câmara primária.

A pressão do Hélio no interior do forno foi determinada a partir da pressão de operação da câmara e do diâmetro do orifício do ejetor. O menor diâmetro do orifício utilizado foi de 150$\mu$m, limitado pelas condições técnicas de que dispomos no Departamento. O diâmetro comumente utilizado em expansões com gás de arraste[11] é de 50$\mu$m, o que resulta num fluxo de gás menor e na possibilidade de aumento da pressão no interior do reservatório, com a consequente diminuição da temperatura do feixe sem a necessidade de aumento da capacidade de bombeamento.

Os perfis de velocidade representados na figura II.5.3, foram obtidos com a montagem proposta na figura II.4.1 . Observa-se nestes perfis um excesso Sódio gasoso presente na região de interação com o laser sem que o sistema de bombeamento secundário seja capaz de eliminar, evidência do enorme sinal presente em torno da velocidade zero, característico do vapor de Sódio numa célula. A seta presente na figura II.5.3 indica uma pequena classe de átomos que compõem o feixe supersônico, e portanto, sensível ao aumento do produto $P_0d_n$.

A solução para este problema é a diminuição do orifício do ejetor, permitindo que se possa aumentar a pressão no interior do forno sem que haja o comprometimento do sistema de bombeamento. Mesmo com a baixa eficiência da expansão com gás de arraste foi observada a condensação no feixe supersônico.

Devido às limitações da expansão com gás de arraste, optamos em utilizar a expansão a partir do vapor de Sódio, que tem uma performace boa para a produção de dímeros, alvo

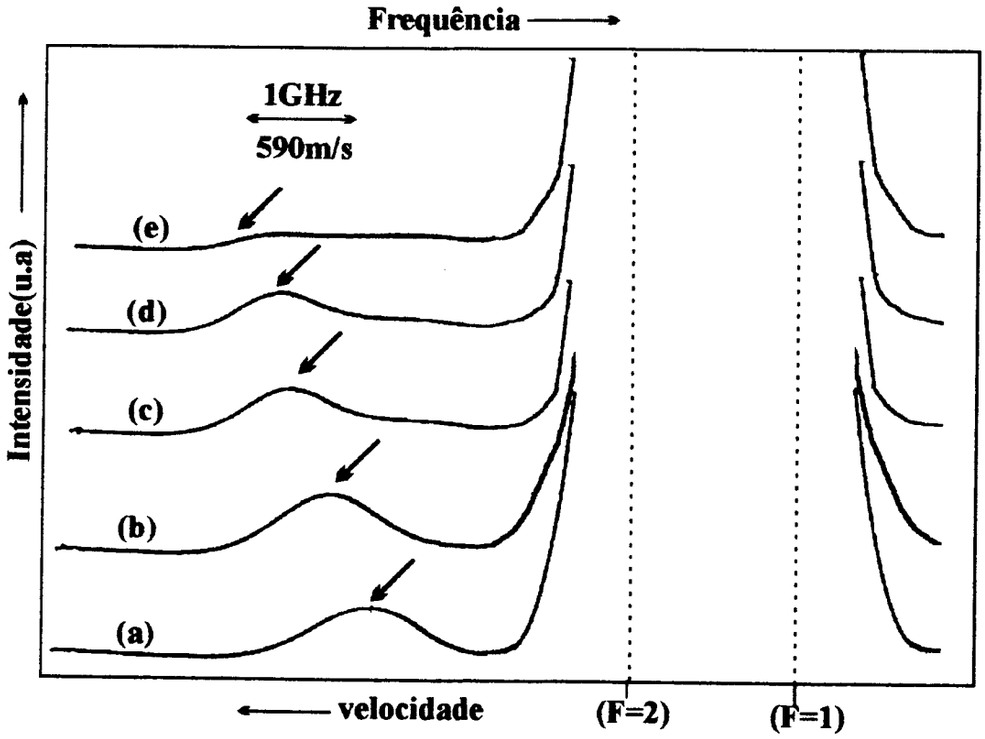


***Figura II.5.3-*** *Perfis de velocidade (linha $D_2$) (a)Pd=14Torr.mm, (b)Pd=28Torr.mm, (c) Pd=42Torr.mm, (d)Pd=71Torr.mm e (e)Pd=100Torr.mm .*

principal de nosso estudo.

# III- ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO NUM FEIXE DE SÓDIO

Neste capítulo são apresentados os métodos de espectroscopia utilizados no decorrer deste trabalho. Em particular, os métodos serão aplicados a um feixe atômico de Sódio devido à facilidade de detecção e simplicidade de sua estrutura eletrônica.

Os resultados obtidos para o Sódio já são bem conhecidos na literatura e o objetivo principal é o de ilustrar os métodos espectroscópicos utilizados neste trabalho.

## III.1- FLUORESCÊNCIA RESSONANTE

O método de Fluorescência Ressonante, também conhecido por Ressonância Fluorescente, é baseado na interação de um campo eletromagnético monocromático com um sistema de níveis atômico ou molecular. Após a absorção de um quantum de radiação do campo eletromagnético, o sistema atômico tende a emitir este quantum novamente ao vácuo, resultando na *emissão espontânea*. A radiação emitida tem uma frequência igual ou menor que a absorvida(figura III.1.1). Para um átomo isolado, o tempo de vida do estado excitado 2 determina a largura espectral da radiação que pode ser absorvida, para que o sistema passe do estado 1 para o estado 2 (largura de linha). Para transições de dipolo elétrico na região

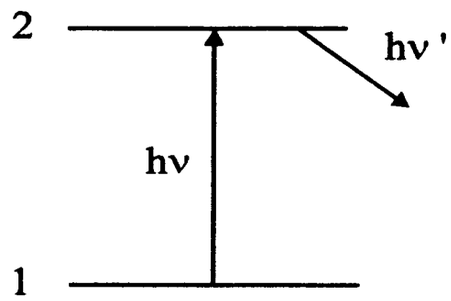


***Figura III.1.1**-Emissão espontânea num sistema de dois níveis.*

visível do espectro, a largura de linha é da ordem de alguns MHz, ou tempos de vida da

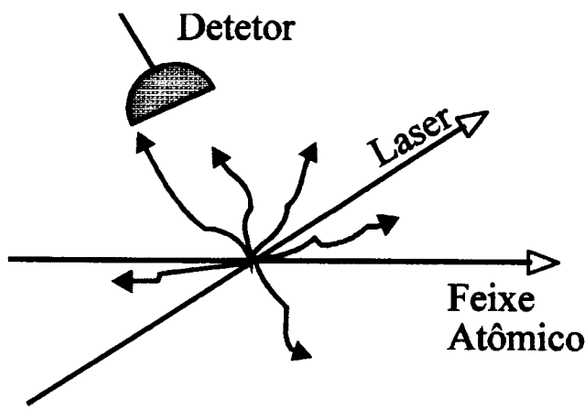


***Figura III.1.2**- Diagrama mostrando a interação entre o feixe atômico e um campo de laser perpendicular e ressonante .*

ordem de $10^{-8}$ seg.

A aplicação deste método num feixe atômico possibilita a eliminação do alargamento Doppler de 1ª ordem, fazendo com que a largura de linha seja limitada apenas pela própria largura natural, já que a contribuição de 2ª ordem do efeito Doppler num feixe efusivo é da ordem de 600KHz.

Na prática, o feixe de laser não é perfeitamente perpendicular ao feixe atômico devido

à sua divergência angular. Isto acaba provocando um alargamento da linha, chamado de alargamento Doppler residual($\delta\nu$), dado por

$$\delta\nu = \frac{\nu_0 \theta \alpha}{c} \qquad \text{(III.1.1)}$$

onde $\nu_0$ é a frequência de ressonância para a transição, $\theta$ é a divergência angular do feixe, $\alpha$ a velocidade média dos átomos no feixe e c a velocidade da luz no vácuo. No regime efusivo da expansão, o alargamento Doppler residual é da ordem de 20MHz para uma divergência de 3mrad. Com esta resolução é possível resolver as linhas hiperfinas do estado excitado do Sódio.

Um espectro de Fluorescência Ressonante mostra basicamente o número de fótons que são espalhados pelo átomo, como função da frequência do laser. A partir deste, duas informações podem ser obtidas: i) A frequência de ressonância da transição; ii) A intensidade relativa entre transições atômicas ou moleculares.

Os fótons emitidos pelos átomos em ressonância com o laser são coletados por uma fotomultiplicadora(figura III.1.2), resultando num sinal elétrico*(dE/dt)* que pode ser expresso como função de características do sistema atômico e da geometria da detecção, sendo escrito como

$$\frac{dE}{dt} = \frac{AN}{2}\eta\frac{\Omega}{4\pi}\frac{dN}{dt} \qquad \text{(III.1.2)}$$

onde A é o coeficiente de Einstein para a transição, N o número de fótons que interagem com um certo volume de átomos, coletados sob um ângulo sólido $\Omega/4\pi$, $\eta$ é a eficiencia quântica da fotomultiplicadora e *(dN/dt)* o fluxo de átomos que passam pela região de interação. A expressão acima só é válida para intensidades inferiores à intensidade de saturação da transição.

A sensibilidade do método depende da qualidade do sistema de detecção em distinguir entre fótons espalhados pelos átomos em ressonância com relação aos fótons espalhados pelo sistema, denominado de sinal de fundo. O ruído de fundo da fotomultiplicadora é tipicamente 100 vezes menor que o sinal dos fótons espalhados pelo sistema.

A seguir discutiremos alguns resultados de Fluorescência Ressonante obtidos nas linhas $D_1$ e $D_2$ do Sódio. A razão sinal/sinal de fundo típica destas transições é da ordem de 1000.

## III.1.1- RESULTADOS NO FEIXE DE SÓDIO

A figura III.1.3 mostra a configuração utilizada na obtenção dos espectros de Fluorescência Ressonante. O sinal da fluorescência é coletado simultaneamente com a

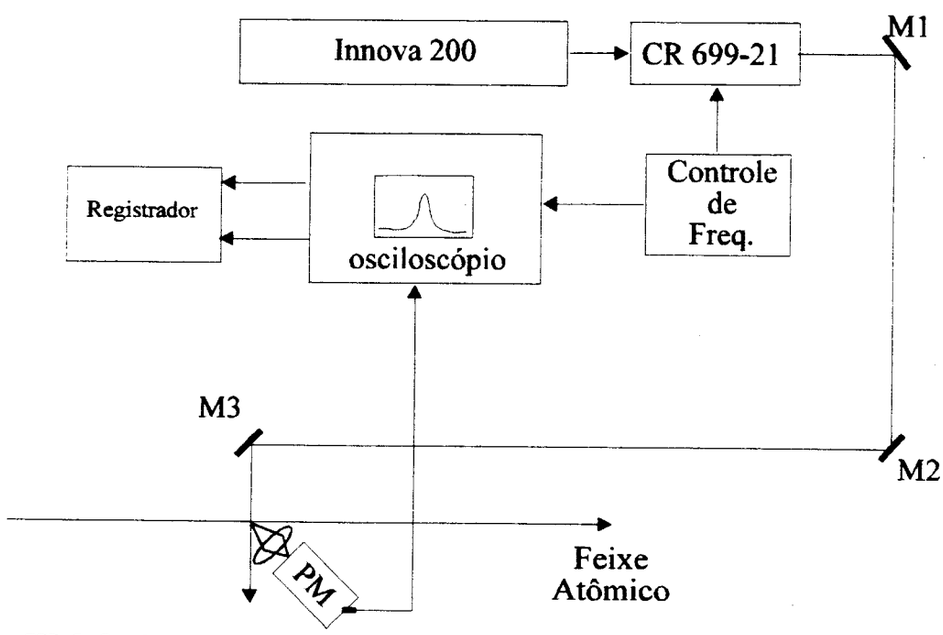


***Figura III.1.3**- Esquema para obtenção de espectros de Fluorescência Ressonante no Feixe.PM- Fotomultiplicadora. M1,2 e 3 são espelhos(100%) de alumínio.*

varredura em frequência do laser de corante.

Espectros típicos no feixe para as linhas D do Sódio são apresentados na figura III.1.4. A estrutura hiperfina do estado excitado da linha $D_2$ só é resolvida através de uma varredura mais cuidadosa em torno das transições do estado fundamental(figura III.1.5).

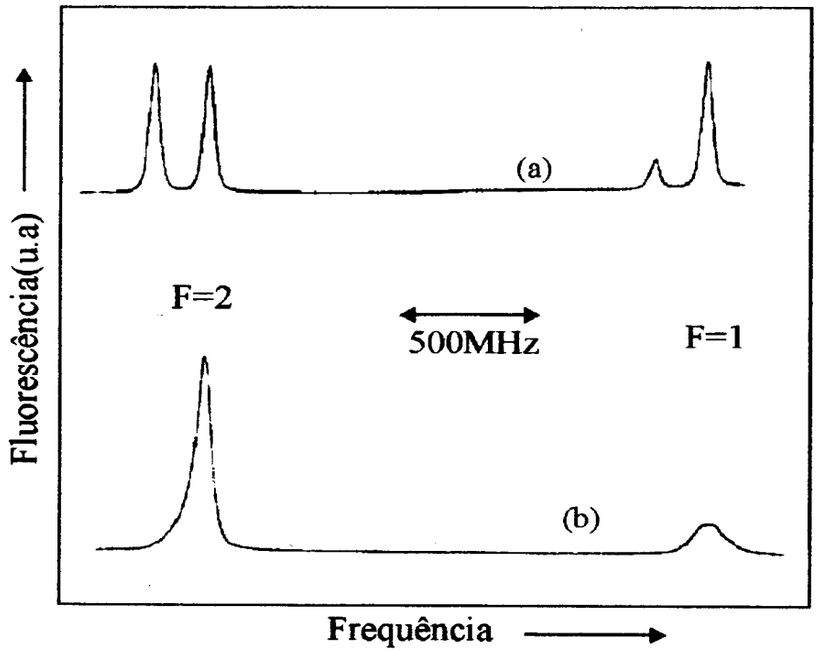


***Figura III.1.4**- Espectro de Fluorescência Ressonante para as linhas D do Sódio. (a) $D_1$ (b) $D_2$ (Intensidade do laser 30mW/cm²) .*

A largura de linha das transições observadas nas figuras III.1.4 e III.1.5 são da ordem de 30MHz, de acordo com o efeito Doppler residual calculado através de (III.1.1).

A intensidade relativa entre as linhas F=1 e F=2 do estado fundamental $3^2S_{1/2}$, é dada pela razão de suas degenerescências(5/3). A medida que a temperatura do feixe diminui numa expansão supersônica, o estado F=2 começa a ser depopulado termicamente, resultando num acréscimo para F=1, em relação à F=2. O espectro da figura III.1.6 revela esta tendência à medida que M aumenta, podendo ser utilizado na caracterização da expansão supersônica.

Observa-se também o alargamento das linhas devido ao aumento na velocidade média dos átomos, como previsto na equação(III.1.1).

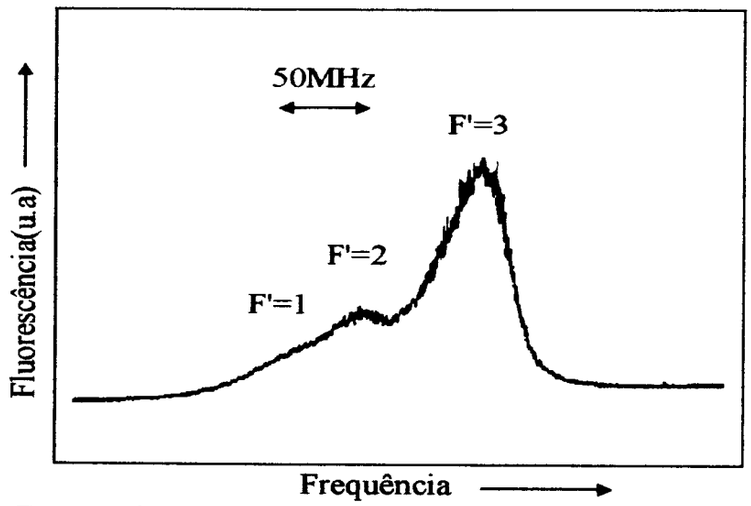


***Figura III.1.5**- Espectro de Fluorescência Ressonante, resolvido para a linha $D_2$, transições $F=2 \rightarrow F'=1,2,3$. ( Intensidade do laser de $5mW/cm^2$)*

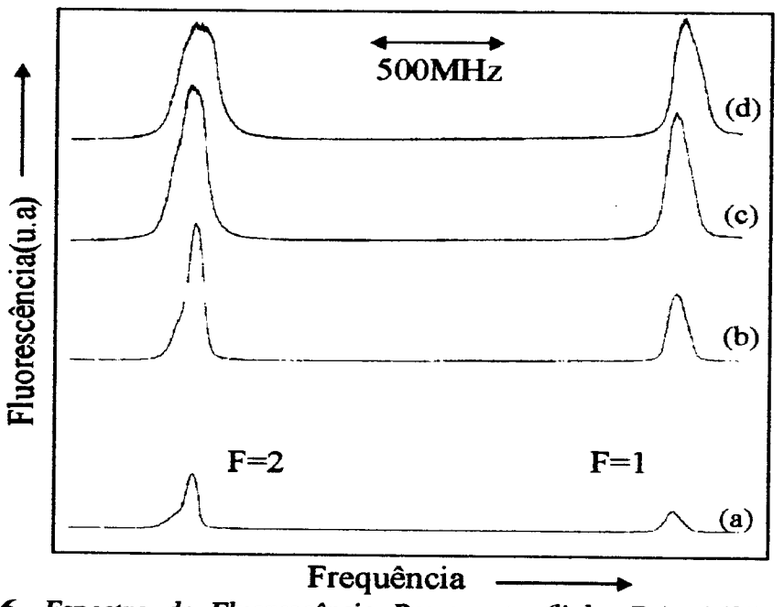


***Figura III.1.6**- Espectro de Fluorescência Ressonante (linha $D_2$): (a)$M=0$, (b)$M=1$, (c)$M=4$ e (d)$M=8$ .*

O método de Fluorescência Ressonante pode ser utilizado no estudo da estrutura Zeeman dos níveis quando aplicado em conjunto com um campo magnético. A figura III.1.7 mostra o efeito do campo magnético na transição $D_2$. O campo magnético é perpendicular ao feixe atômico e o laser tem uma polarização linear.

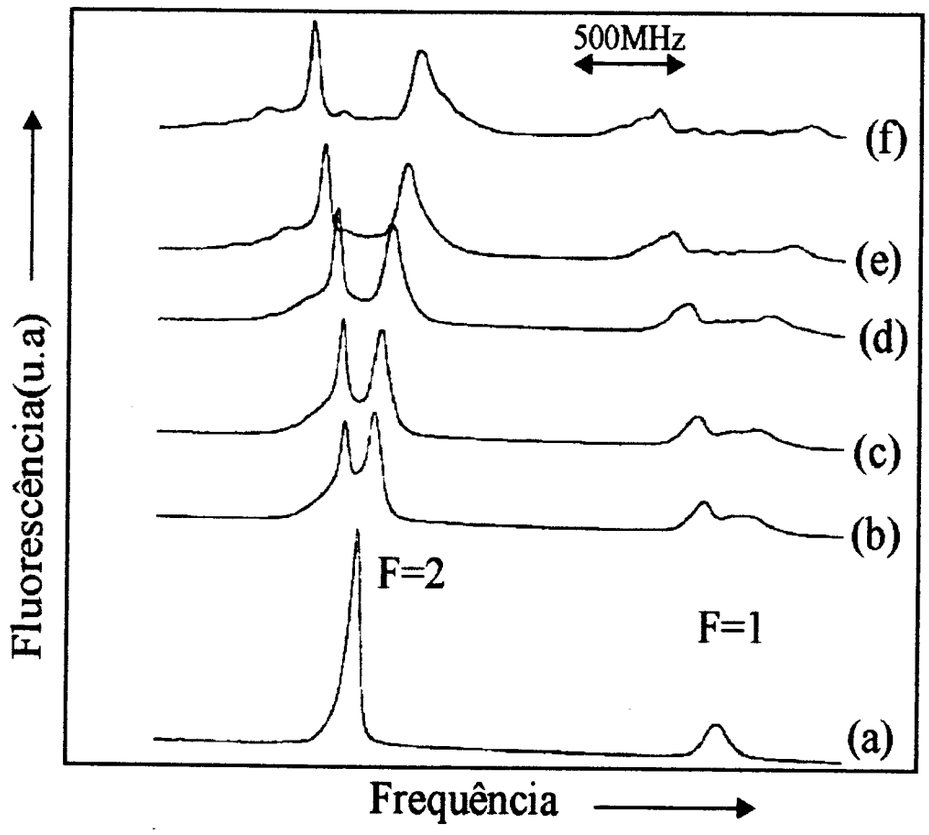


***Figura III.1.7-*** *Ação do campo magnético na linha $D_2$: (a)B=0, (b)B=45Gauss, (c)B=90Gauss, (d)B=135Gauss, (e)B=180Gauss e (f)B=250Gauss.*

## III.2-ESPECTROSCOPIA ÓPTICA COM DOIS CAMPOS

A espectroscopia óptica com dois campos é baseada na interação simultânea entre dois campos de laser com um sistema atômico ou molecular. Basicamente nosso interesse são pelas transições ilustradas na figura III.2.1 .

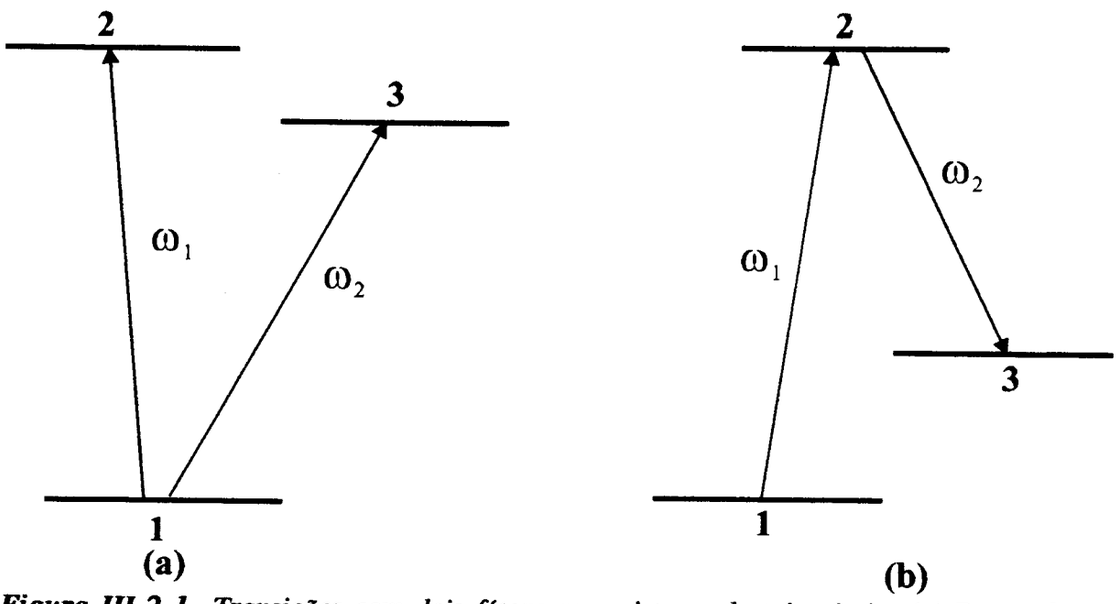


***Figura III.2.1**- Transições com dois fótons num sistema de três níveis. (a) Depopulação Óptica e (b) Raman Estimulado.*

As transições representadas na figura anterior tem grande utilidade na espectroscopia molecular, pois simplificam o espectro de Fluorescência Ressonante pela identificação de transições acopladas.

### III.2.1- DEPOPULAÇÃO ÓPTICA

Como mostra a figura III.2.1(a), na transição por Depopulação Óptica o estado inicial

é comum aos dois campos. Esta característica faz com que a linha resultante do processo seja da ordem da largura de linha natural das transições 1→2 e 1→3.

No processo, um dos lasers é sintonizado numa das transições enquanto que o outro varre em torno da transição acoplada. A população $n_1$ do estado inicial diminui substancialmente devido ao bombeamento óptico, ocasionando a diminuição da intensidade de transições que se originam neste mesmo estado.

Para formalizar esta proposição, vamos calcular a população do nível 1 após a interação com os dois campos. A introdução do bombeamento óptico é feita, adicionando-se um estado 4 ao sistema proposto inicialmente.

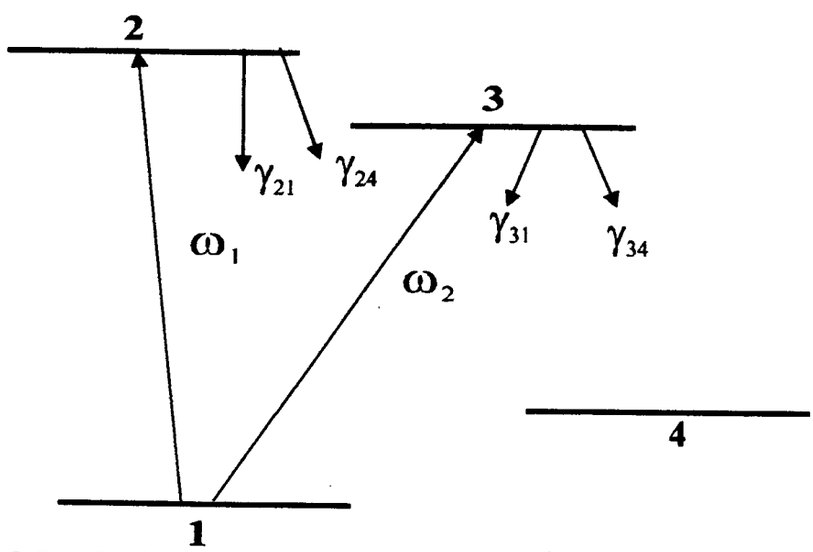


***Figura III.2.2-*** *Configuração para Depopulação Óptica, com a possibilidade de bombeamento óptico para o estado 4.*

Os termos de relaxação dos níveis 2 e 3 são denotados por $\gamma_{ij}$ (i,j são sub-índices dos estados inicial e final). A relaxação de 2 para 3 não foi considerada por tratar-se de estados de mesma paridade.

As equações de taxa para o sistema anterior são escritas como

$$\frac{dn_1}{dt}=-(W_1+W_2)n_1+\gamma_{21}n_2+\gamma_{31}n_3 \qquad \text{(III.2.1)}$$

$$\frac{dn_2}{dt}+W_1n_1-(\gamma_{21}+\gamma_{24})n_2 \qquad \text{(III.2.2)}$$

$$\frac{dn_3}{dt}=W_2n_2-(\gamma_{31}+\gamma_{34})n_3 \qquad \text{(III.2.3)}$$

$$\frac{dn_4}{dt}=\gamma_{24}n_2+\gamma_{\gamma_{34}}n_3 \qquad \text{(III.2.4)}$$

onde $W_i=(\sigma I/\hbar\omega)$ é a taxa de bombeamento devida à presença do campo, $\sigma$ a seção de choque da transição, I a intensidade do campo de bombeio e $\omega$ sua frequência.

No regime estacionário $dn_2/dt=dn_3/dt=0$ (não há crescimento da população) e as equações (III.2.2) e (III.2.3) são escritas como

$$n_2=\frac{W_1n_1}{\gamma_{21}+\gamma_{24}} \qquad \text{(III.2.5)}$$

$$n_3=\frac{W_2n_1}{\gamma_{31}+\gamma_{34}} \qquad \text{(III.2.6)}$$

Substituindo (III.2.5) e (II.2.6) em (III.2.1) ficamos com

$$\frac{dn_1}{dt}=-\left[\frac{\gamma_{24}}{\gamma_{21}+\gamma_{24}}W_1+\frac{\gamma_{34}}{\gamma_{31}+\gamma_{34}}W_2\right]n_1 \qquad \text{(III.2.7)}$$

Integrando a equação anterior para um tempo de interação $\tau$, obtemos

$$n_1(\tau)=n_1(0)e^{-\left[\frac{\gamma_{24}}{\gamma_{21}+\gamma_{24}}W_1+\frac{\gamma_{34}}{\gamma_{31}+\gamma_{34}}W_2\right]\tau} \qquad \text{(III.2.8)}$$

O decréscimo da população do estado 1 é dado pelo produto dos fatores exponenciais, cada qual originado da interação com um dos campos. Devido ao fato do processo de Depopulação Óptica ter caráter puramente espontâneo, o descréscimo da população do estado 1 não é distinguida da fluorescência total coletada . É necessário a aplicação do método de intermodulação de frequência (apresentado no item III.2.3) para que se possa obter somente sinal proveniente da interação dos dois campos com o sistema atômico.

### III.2.2 RAMAN ESTIMULADO

A interação Raman Estimulado, esquematizada na figura III.2.1(b), é um processo estimulado, induzido entre os estados 1 e 3 pela presença dos dois campos de laser, simultaneamente em ressonância com o estado intermediário 2. Para feixes copropagantes de laser interagindo perpendicularmente com o feixe atômico, a largura da transição Raman é determinada pelos tempos de vida dos estados 1 e 3. O estado 2 aumenta a probabilidade de transição, porém não contribui na largura de linha do processo. Para estados 1 e 3 de vida longa, a largura de linha do processo Raman é limitada pelo tempo de trânsito entre os campos, da mesma forma que para a excitação direta via microoonda.

Na prática, para que a largura de linha do processo Raman seja limitada pelo tempo de trânsito entre os campos, os campos ópticos devem ter fases relativas constantes no tempo (também chamados de "jitters" relativos). A obtenção de campos com estas propriedades é feita através de um modulador eletro-óptico[12].

No tratamento teórico dado a seguir para o processo Raman enfatizamos sua semelhança com um sistema de dois níveis[13] sob a ação de um campo oscilante. Para

simplificar a interpretação física do problema utilizaremos a representação de interação, ao invés do cálculo convencional com matriz densidade.

A função de onda para o sistema de três níveis pode ser escrita como uma combinação linear das auto-funções do sistema

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_{i=1}^{3} a_i(t)u_i(\vec{r})e^{-i(\epsilon_i/\hbar)t} \qquad \text{(III.2.9)}$$

onde $a_i$ são as amplitudes, cuja variação é considerada lenta em relação ao campo e $u_i$ as auto-funções com energias $\epsilon_i$ .

O campo elétrico total que atua no sistema é escrito na forma

$$\vec{E}(\vec{r},t)=\frac{1}{2}\left[\vec{E}_1(\vec{r})e^{-i\omega_1 t}+\vec{E}_2(\vec{r})e^{-i\omega_2 t}+cc\right] \qquad \text{(III.2.10)}$$

onde $E_1$ e $E_2$ são as amplitudes, incluidas as fases.

Resolvendo a equação de Schrödinger, as amplitudes de probabilidade são escritas como

$$\begin{aligned} \dot{a}_1 &= \frac{i}{2}\Omega_1^* e^{i\delta_1 t}a_2 \\ \dot{a}_2 &= \frac{i}{2}\left[\Omega_1 e^{-i\delta_1 t}a_3+\Omega_2 e^{-i\delta_2 t}a_3\right]-\frac{1}{2}\gamma_2 a_2 \\ \dot{a}_3 &= \frac{i}{2}\Omega_2^* e^{i\delta_2 t}a_2 \end{aligned} \qquad \text{(III.2.11)}$$

desprezando-se os termos anti-ressonantes. $\delta_1$ e $\delta_2$ são os "detunings" relativos entre os lasers com relação à frequência de ressonância do estado 2, representados por

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \omega_1-(E_2-E_1)/\hbar \\ \delta_2 &= \omega_2-(E_2-E_3)/\hbar \end{aligned} \qquad \text{(III.2.12)}$$

As quantidades $\Omega_1$ e $\Omega_2$ são as frequências de Rabi generalizadas, definidas como

$$\Omega_1 = \frac{(\vec{\mu}_{21}.\vec{E}_1)}{\hbar}$$
$$\Omega_2 = \frac{(\vec{\mu}_{23}.\vec{E}_2)}{\hbar} \qquad \text{(III.2.13)}$$

onde $\mu_{21}$ e $\mu_{23}$ são os elementos de matriz de dipolo para as transições 1→2 e 3→2. O termo $\gamma_2 a_2$ leva em conta o decaimento espontâneo do nível 2.

Para intensidades da ordem da intensidade de saturação e na ressonância($\gamma_2 >> \Omega_1, \Omega_2, \delta_1$ e $\delta_2$) , $a_2$ pode ser considerado constante para o sistema em equilíbrio,resultando

$$a_2 = \frac{i\Omega_1}{\gamma_2} e^{-i\delta_1 t} a_1 + \frac{i\Omega_2}{\gamma_2} e^{-i\delta_2 t} a_3 \qquad \text{(III.2.14)}$$

Substituindo (III.2.14) em (III.2.11), as equações para as amplitudes $a_1$ e $a_3$ são reescritas como

$$\dot{a}_1 = -\frac{1}{2}\frac{|\Omega_1|^2}{\gamma_2} a_1 - \frac{1}{2}\frac{\Omega_1^* \Omega_2}{\gamma_2} e^{i(\delta_1-\delta_2)t} a_3 \qquad \text{(III.2.15)}$$

$$\dot{a}_3 = -\frac{1}{2}\frac{|\Omega_2|^2}{\gamma_2} a_3 - \frac{1}{2}\frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{\gamma_2} e^{-i(\delta_1-\delta_2)t} a_1 \qquad \text{(III.2.16)}$$

Definindo as grandezas

$$\gamma_1' = |\Omega_1|^2/\gamma_2$$
$$\gamma_3' = |\Omega_2|^2/\gamma_2$$
$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2^*/\gamma_2 \qquad \text{(III.2.17)}$$
$$\delta = \delta_1 - \delta_2$$

e substituindo-as nas equações (III.2.15) e (III.2.16), obtêm-se

$$\dot{a}_1 = -\frac{1}{2}\gamma_1' a_1 - \frac{1}{2}\Omega^* e^{i\delta t} a_3 \qquad \text{(III.2.18)}$$

$$\dot{a}_3 = -\frac{1}{2}\gamma_3' a_3 - \frac{1}{2}\Omega^* e^{-i\delta t} a_1 \qquad \text{(III.2.19)}$$

As equações acima são equivalentes às obtidas para um sistema de dois níveis[14].

A solução das equações anteriores pode ser obtida considerando-se $\Omega_1$ e $\Omega_2$ constantes e para as condições iniciais: $a_1(0)=1, a_3(0)=0$ . A expressão obtida é análoga à expressão de Rabi, escrita como

$$|a_3(t)|^2 = -\frac{1}{2}\frac{|\Omega|^2}{|\Omega|^2-\delta^2} e^{-\gamma t}\left[1-\cosh(\Omega^2-\delta^2)^{1/2} t\right] \qquad \text{(III.2.20)}$$

onde supusemos que $\gamma_1' = \gamma_3' = \gamma$

Como mostra a figura III.2.3, a probabilidade de transição para o estado 3, no

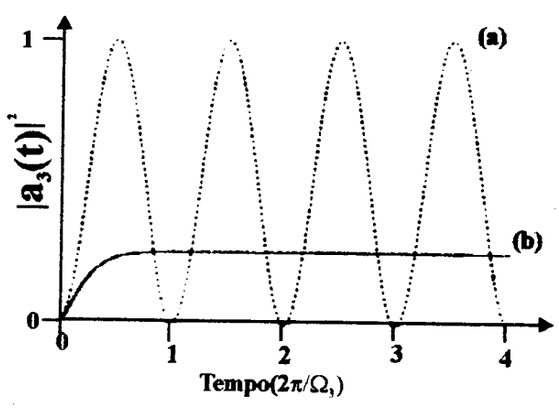


***Figura III.2.3**- Evolução temporal da probabilidade do estado final para: (a) Sistema de dois níveis e (b)Processo Raman.*

processo Raman é limitada à 1/4, sem as oscilações características da solução de Rabi.

Na aproximação de campos pequenos, equivalente à

$$a_1(t) \approx 1 \qquad a_3(t) \approx 0 \tag{III.2.21}$$

as equações (III.2.18) e (III.2.19), simplificam-se em

$$\dot{a}_1 = 0 \qquad \dot{a}_3 = -\frac{1}{2}\frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{\gamma_2} e^{-i\delta t} \tag{III.2.22}$$

Resolvendo as equações anteriores para um tempo de interação $\tau$, obtemos para $a_3$

$$|a_3|^2 = \left|\frac{1}{2}\int_0^\tau \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{\gamma_2} e^{-i\delta t} dt\right|^2 \tag{III.2.23}$$

Considerando o laser com um perfil temporal retangular e que $\gamma_2 << 1/\tau$, a integração de (III.2.23) resulta em

$$|a_3|^2 \propto \left|\frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{2\gamma_2}\right|^2 \tau^2 \tag{III.2.24}$$

que é equivalente ao resultado obtido por Thomas[2].

A informação sobre a fase relativa entre os campos, responsável pelo "jitter" relativo entre os feixes de laser, está contida no produto das frequências de Rabi.

## III.2.3- INTERMODULAÇÃO DE FREQUÊNCIA

O sinal de campo duplo proveniente dos processos descritos anteriormente são superpostos ao sinal de Fluorescência Ressonante. Usando o fato de que os sinais resultantes dos processo de Depopulação Óptica e Raman Estimulado dependem do produto das intensidades dos campos(abaixo da saturação), fica possível a aplicação do método de *Intermodulação de Frequência.* O método consiste em modular a amplitude dos campos, cada qual com uma frequência definida e detectar o sinal proveniente num amplificador síncrono (lock-in) com a referência na soma ou diferença das frequências(figura III.2.4).

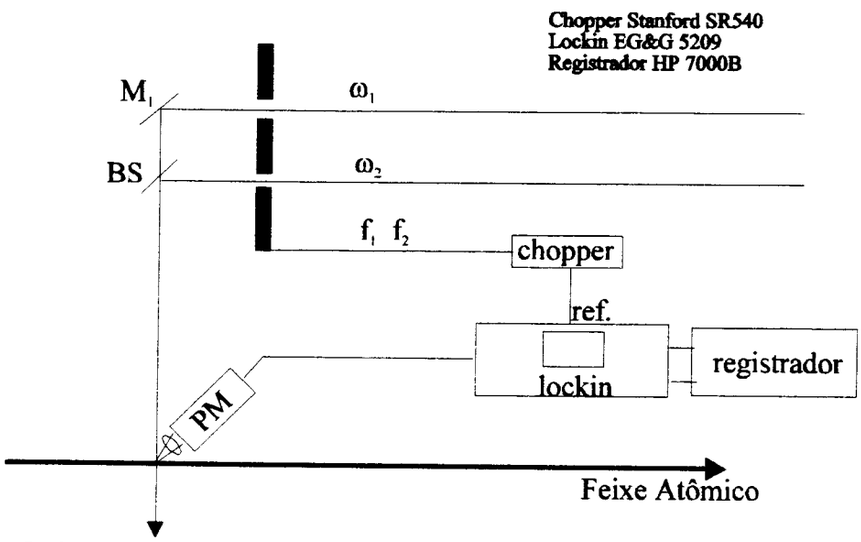


***Figura III.2.4****- Esquema básico para espectroscopia com Intermodulação de Frequência. M1 :espelho de Al. BS :separador de feixes.*

As frequências características da modulação são da ordem de 760Hz e 630Hz, resultando em $f_1 + f_2 = 1400$Hz e $f_1 - f_2 = 130$Hz, para tempos de integração de 100ms. O sinal de campo duplo resultante da diferença é da ordem de 1,5 vezes maior que o obtido na soma, porém a razão sinal/ruído para ambos os casos é da mesma ordem, o que não favorece a

utilização de um com relação ao outro.

A mistura dos dois campos ópticos é feita no separador de feixes. Neste, 50% da intensidade de cada campo é perdida, resultando numa intensidade total que é igual à média das intensidades para cada campo.

A grande vantagem do método de intermodulação de frequência é a possibilidade de se eliminar completamente o sinal de fundo provindo da fluorescência das transições.

## III.2.4- RESULTADOS NO FEIXE DE SÓDIO

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos num feixe efusivo de Sódio, com as mesmas características do apresentado na figura II.4.2 .

O espectro da figura III.2.5 é um espectro típico de campo duplo. Um dos lasers esta fixo na transição $3^2S_{1/2}(F=2)\rightarrow 3^2P_{3/2}(F'=3)$, enquanto que o segundo laser varre as linhas $F'=1,2,3$, partindo da transição $3^2S_{1/2}(F=2)$. As separações entre as linhas hiperfinas é a mesma obtida pelo espectro de fluorescência.

O sinal devido ao processo Raman possue comportamentos distintos para as linhas $D_1$ e $D_2$. Na linha $D_2$(figura III.2.6), a proximidade das linhas hiperfinas do estado $3^2P_{3/2}$ resulta num bombeamento óptico muito intenso e mesmo para intensidades muito abaixo da intensidade de saturação, o sinal de campo duplo ainda é superposto ao sinal de bombeamento óptico. Já na linha $D_1$, os níveis hiperfinos do estado excitado tem uma separação maior e o efeito de bombeamento não é tão importante, tanto que o sinal Raman pode ser observado sem o uso da técnica de intermodulação de frequência.

Os sinais Raman observados tem larguras de linha da ordem de 2.5MHz, o que

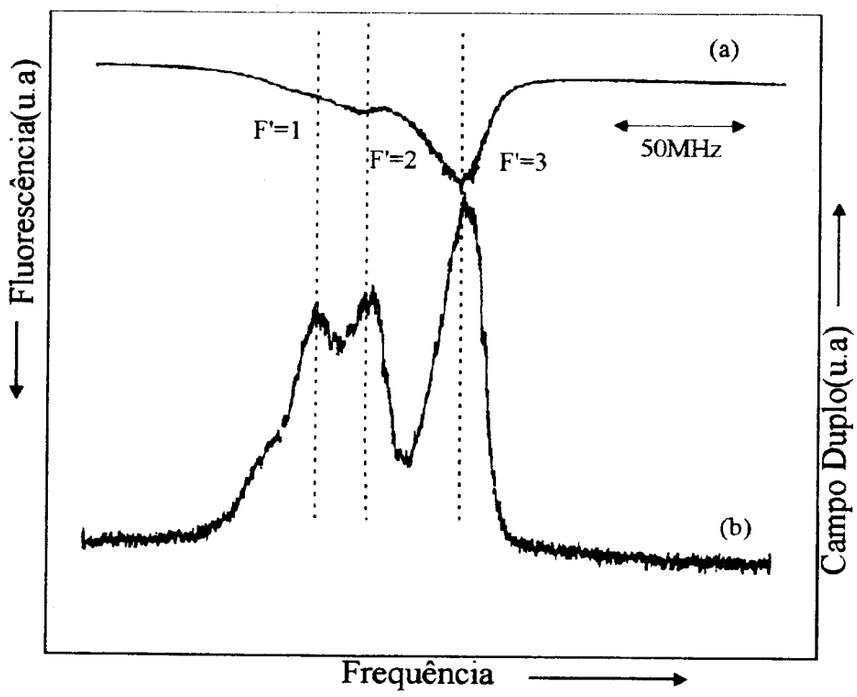


***Figura III.2.5**- (a) Espectro de Fluorescência Ressonante e (b) Espectro de campo duplo, obtido por intermodulação de frequências. (Intensidade de 5mW/cm²).*

corresponde à soma das larguras de linha para cada laser, de aproximadamente 1.2MHz. Para eliminarmos o efeito da largura de linha dos lasers de corante utilizamos um modulador eletro-óptico para gerar uma das frequências, a partir de um dos laser. A frequência extra gerada pelo modulador("side-band") tem um "jitter" correlacionado com o do próprio laser, eliminando assim o efeito da largura de linha.

No espectro Raman obtido com o modulador(figura III.2.9), observa-se a abertura Zeeman do estado $3^2S_{1/2}(F=1)(m_F=0,\pm 1)$ devido ao campo magnético terrestre, não observado na figura III.2.8 . Para resolver estas linhas foi adicionado ao campo magnético local, um campo magnético da ordem de 1 Gauss.

As larguras das linhas do espectro da figura III.2.10 são da ordem de 400KHz, o que está de acordo com o alargamento devido ao tempo de trânsito dos átomos pelos feixes de

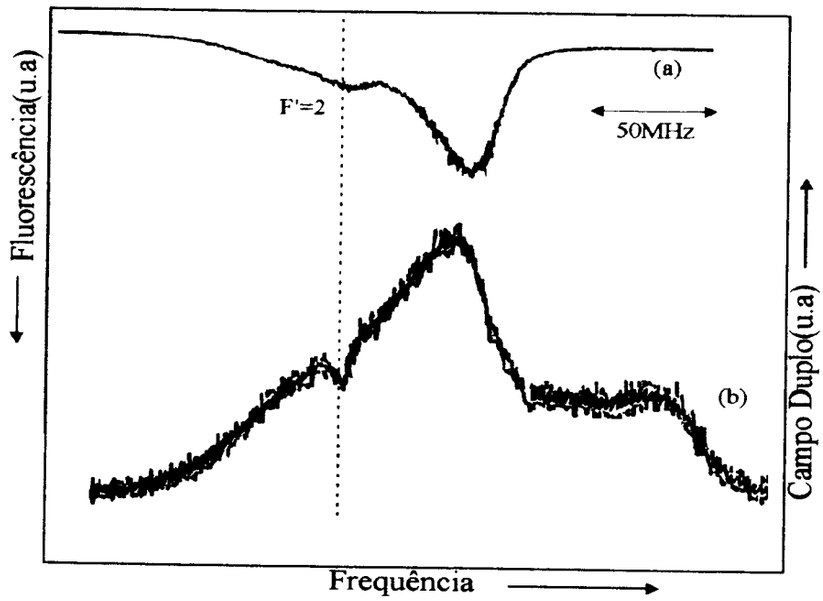


***Figura III.2.6***- *(a)Fluorescência da linha $D_2$ e (b)Espectro de Campo duplo na configuração Raman, com laser fixo em F=1 e varrendo em F=2(Intensidade de 100μW/cm²).*

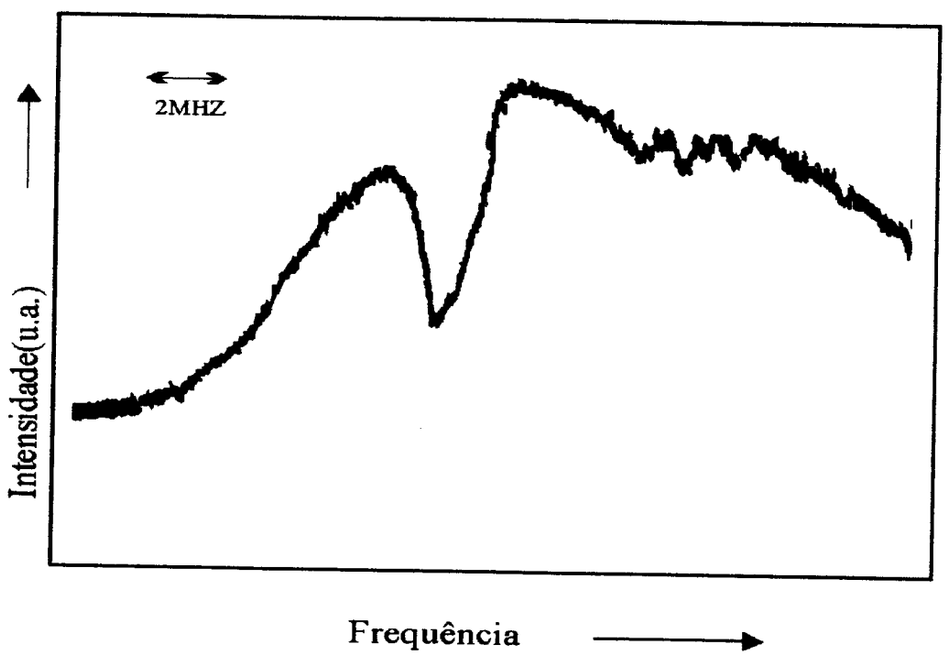


***Figura III.2.7***- *Espectro de Fluorescência Ressonante para a linha $D_1$ na configuração Raman, com laser fixo em F=1→F'=1 e varrendo em F=2→F'=1.*

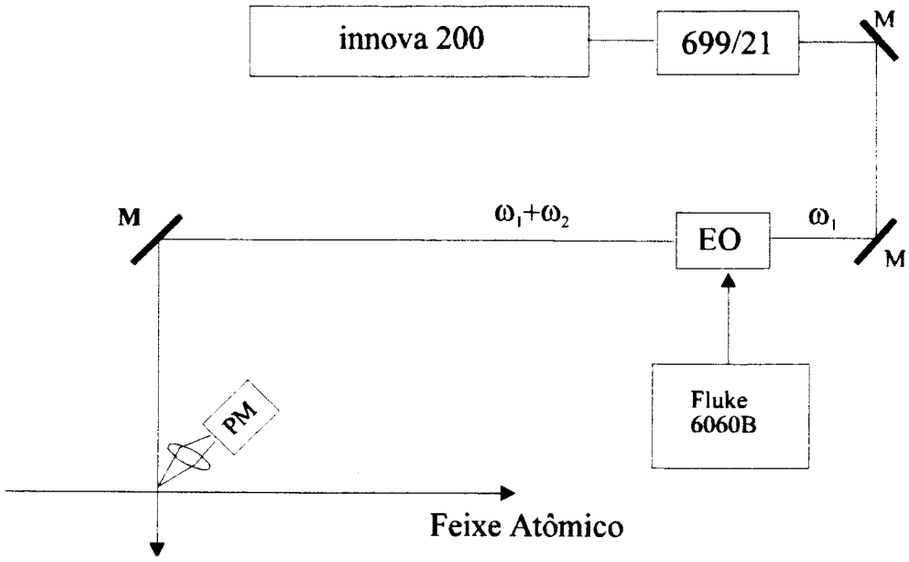


***Figura III.2.8**- Esquema para espectroscopia Raman com modulador eletro-óptico.*

de laser, para um diâmetro de 2mm.

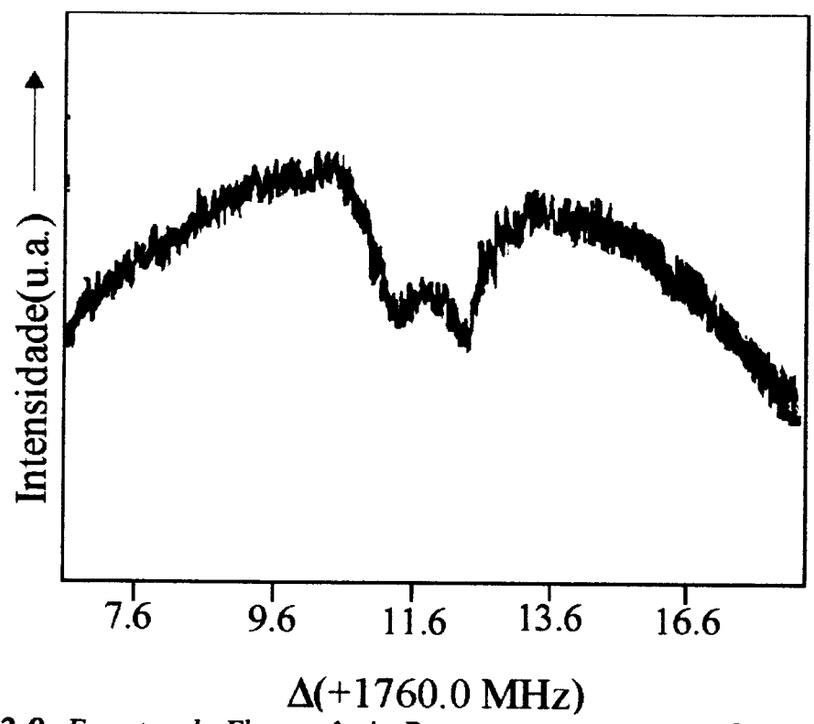


***Figura III.2.9**- Espectro de Fluorescência Ressonante na mesma configuração que o da figura III.2.7 obtido com modulador eletro-óptico.*

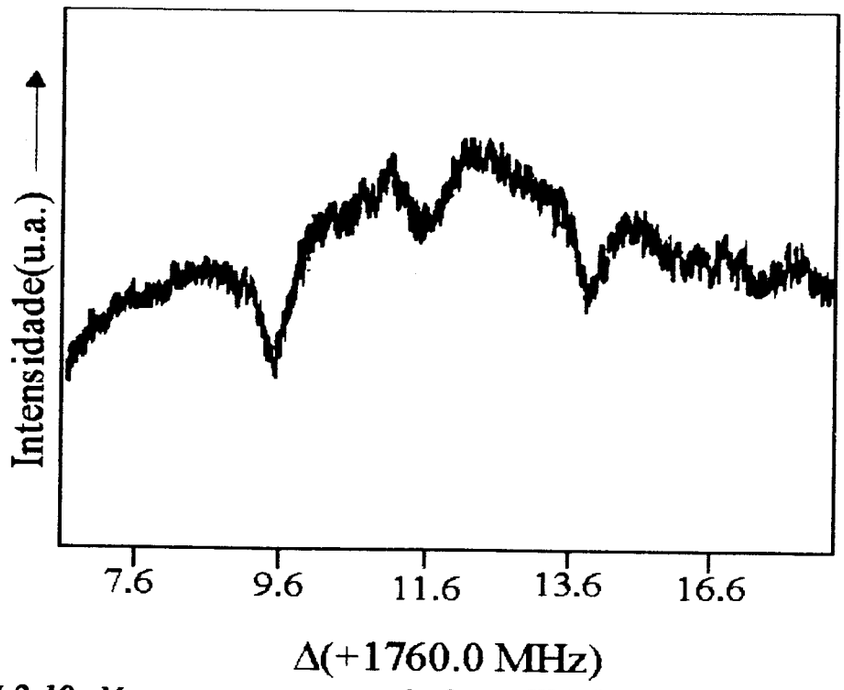


***Figura III.2.10**- Mesmo espectro que o da figura III.2.9 com a adição de um campo magnético ao campo terrestre.*

## III.3- ESPECTROSCOPIA EM REGIÕES SEPARADAS

A largura de linha do processo Raman obtida com o uso do modulador eletro-óptico é limitada pelo tempo de trânsito do átomo pelos campos de laser. Para se obter larguras de linha menores é necessário aumentar o tempo de trânsito dos átomos pelos campos.

Em 1949, N.F. Ramsey[4] propôs um método de espectroscopia entre níveis atômicos em regiões separadas. Na sua proposição inicial a trânsição 1→3 é feita por um campo de rádio-frequência.

A superposição dos estados criados pela interação átomo-campo resulta numa interferência quântica na segunda região de interação, observada pelo aparecimento de franjas de interferência que conservam a memória da fase da primeira interação. A largura em frequência do padrão de interferência é determinado pelo tempo de trânsito entre as regiões de interação.

Em analogia ao método original, J.E. Thomas[3] e colaboradores utilizaram transições Raman em regiões separadas, obtendo os padrões de interferência a partir da fluorescência induzida por transições ópticas, permitindo a obtenção de linhas com larguras muito menores que as dos lasers empregados.

## III.3.1- O MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA EM REGIÕES SEPARADAS

No método de espectroscopia em regiões separadas o átomo interage com o campo eletromagnético em duas regiões de comprimento l, separadas espacialmente por uma distância L (L> >l), na qual não há interação entre o átomo e o campo(figura III.3.1).

Os campos interagentes devem manter a fase constante, entre as regiões I e II, para que haja interferência na segunda região. A interferência é devida ao fato de que o átomo ou

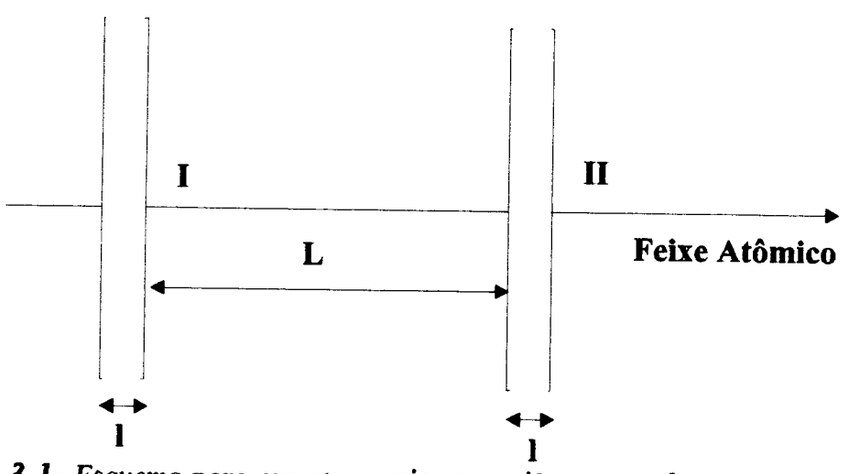


***Figura III.3.1****- Esquema para espectroscopia em regiões separadas.*

molécula pode ser excitado tanto pelo campo na região I quanto na região II e no cálculo da probabilidade total de transição após a segunda região surge um termo de interferência. Para que haja interferência na segunda região é necessário que o tempo de vida do estado excitado seja maior que o tempo de vôo entre as regiões, ou melhor, que a coerência criada na região I permaneça até a região II.

O cálculo do termo de interferência na região II pode ser feito a partir de um sistema de dois níveis sob a ação de um campo ressonante.

A função de onda para o sistema de dois níveis é escrita como

$$\Phi(t)=a_1(t)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}\Phi_1+a_3(t)e^{-i\frac{E_3}{\hbar}t}\Phi_3 \qquad \text{(III.3.1)}$$

onde $\phi_i$ são as auto-funções com energias $E_i$ .

A amplitude de probabilidade do estado 3 para a interação sistema e campo é escrita na representação de interação como

$$\dot{a}_3(t)=-iV_{13}e^{-i\omega_0 t}a_1(t)+E_3a_3(t) \qquad \text{(III.3.2)}$$

onde $\omega_0$ é a frequência de ressonância, $V_{13}$ é o elemento de matriz devido à interação do sistema com o campo de radiação, definido por

$$V_{13}=<3|V_0|1>e^{i(\omega_L t+\varphi)} \qquad \text{(III.3.3)}$$

Considerando-se as condições inicias $a_1(0)=1$ e $a_3(0)=0$ e que o campo é suficientemente fraco tal que $a_3(t)\approx a_3(0)=0$, a solução para a equação (III.3.2) para tempos $t > T+2\tau$ é escrita na forma:

$$a_3(t)=-\frac{i}{2}\left[\int_0^{\tau}V_0e^{i(\Delta t+\varphi_1)}dt+\int_{T+\tau}^{T+2\tau}V_0e^{i(\Delta t+\varphi_2)}dt\right] \qquad \text{(III.3.4)}$$

onde $\Delta=(\omega_L-\omega_0)$ é o "detuning" relativo entre a frequência do campo e a frequência de ressonância do sistema.

A probabilidade de transição para o estado 3 após a II região é então

$$P(t)=|a_3(t)|^2=\frac{1}{4}|V_0|^2\frac{sen^2(\Delta\tau/2)}{(\Delta/2)^2}4\cos\left[\frac{1}{2}(\Delta T+\tau)+\delta\varphi\right] \qquad \text{(III.3.5)}$$

onde $\delta\varphi=(\varphi_1-\varphi_2)$ é a diferença de fase entre os campos para as duas regiões.

O primeiro fator da expressão(III.3.5) corresponde à probabilidade de transição numa única região enquanto que o segundo traz o termo de interferência entre as amplitudes de probabilidade nas regiões I e II. A inclusão do tempo de vida($1/\gamma$) para o estado 3 faz com que apareça um termo de decaimento na probabilidade de transição (III.3.5), na forma

$$P(t)=|a_3(t)|^2e^{-\gamma t} \qquad \text{(III.3.6)}$$

Para transições no visível o tempo de decaimento é da ordem de $10^{-8}$ seg, o que corresponde à distâncias de coerência de algums $\mu$m. Como veremos no capítulo V, o tempo de vida do estado excitado é o fator que determina a largura de linha da transição na medida de fluorescência convencional. Num feixe atômico, o tempo de trânsito T entre as regiões depende da velocidade dos átomos no feixe. Para se obter o padrão de interferência observado experimentalmente é necessário tomar a média da expressão (III.3.5), com a distribuição de velocidades. Para um feixe efusivo

$$<P>=n_0\int_0^\infty v^3e^{-v^2/\alpha^2}P(\frac{L}{v})dv \qquad \text{(III.3.7)}$$

A aplicação deste método à transições do tipo Raman é feita a partir da expressão(III.2.23), onde o estado 3 é excitado por uma transição de dois fótons.

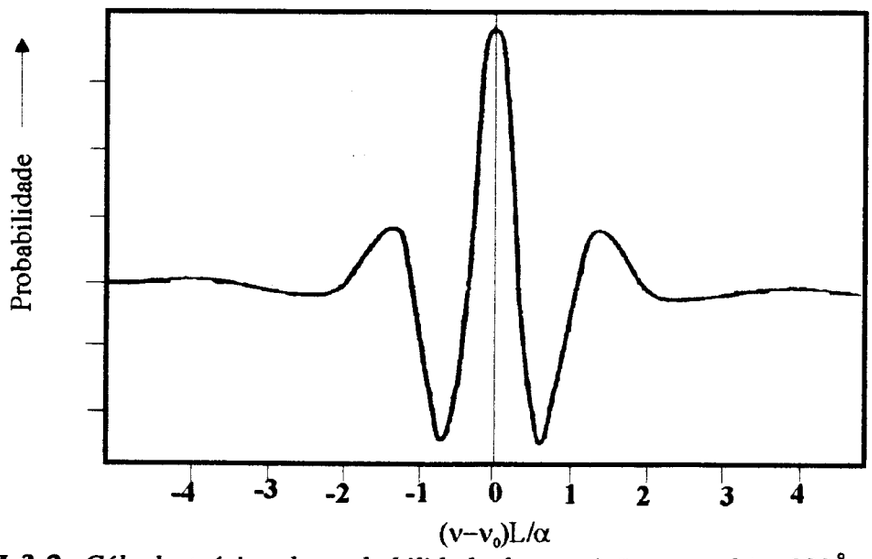


***Figura III.3.2**- Cálculo teórico da probabilidade de transição, para $\delta\phi = 180^\circ$*

A probabilidade de se encontrar o átomo no estado 3, após a interação com os campos nas regiões I e II, pode ser calculada a partir da integração da expressão(III.2.23), considerando-se que o perfil do laser é temporalmente retangular.

A probabilidade após a região II é dada por

$$|a_3|^2 = \left|\frac{1}{2}\left[\int_0^{\tau} \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{\gamma_2} e^{-i(\delta_1-\delta_2)t} dt + \int_{T+\tau}^{T+2\tau} \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{\gamma_2} e^{-i(\delta_1-\delta_2)t} dt\right]\right|^2 \qquad \text{(III.3.8)}$$

A integração da expressão (III.3.8) resulta na equação (III.3.9), analoga à expressão (III.3.5), exceto pelo produto das frequências de Rabi, característico do processo de dois fótons.

$$|a_3|^2 = \frac{1}{2}\left|\frac{\Omega_1\Omega_2^*}{\gamma_2}\right|^2 \tau^2 \frac{sen^2\left[\frac{1}{2}(\delta_1-\delta_2)\tau\right]}{\left[\frac{1}{2}(\delta_1-\delta_2)\tau\right]^2}\left[1+\cos((\delta_1-\delta_2)T-\Phi)\right] \qquad \text{(III.3.9)}$$

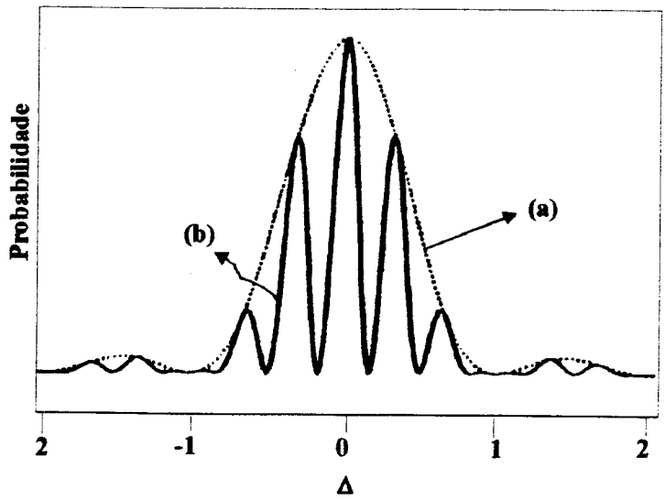


***Figura III.3.3**- Probabilidade de transição Raman para (a) somente com campo em II e (b) com a presença do campo na região I.*

## III.3.2- ARRANJO EXPERIMENTAL

A montagem experimental para a obtenção das franjas de Ramsey a partir de transições Raman é baseada no esquema da figura III.3.4 .

O sinal provindo da interferência entre a duas regiões é da ordem de 5% do sinal Raman. Para sua detecção foi necessário adicionar ao sistema de aquisição de fluorescência(figura III.1.3), um osciloscópio de memória para a integração do sinal a partir de varreduras sucessivas. O sinal começa a ser observado para tempos de integração da ordem de 120 segundos.

A varredura em frequência é feita por um sintetizador Fluke 6060B, disparado por um acionador externo, que também serve de "trigger" para o início de cada aquisição. O tempo para cada varredura no intervalo de 200KHz é de 100ms, muito maior que o tempo de

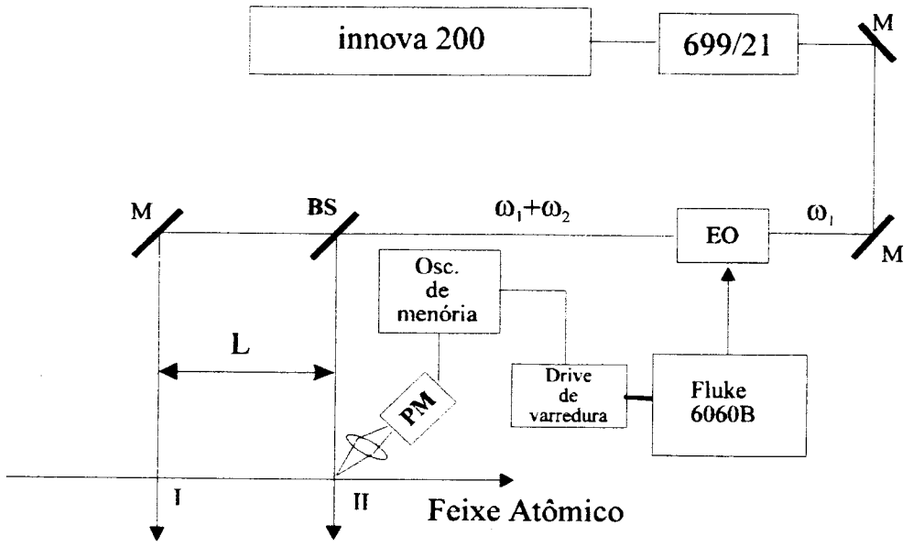


***Figura III.3.4*** *-Esquema para espectroscopia em regiões separadas a partir de transições Raman.*

trânsito médio entre as regiões(0.2ms), isto para que o átomo interaja com a mesma frequência em ambas as regiões.

## III.3.3- RESULTADOS NO FEIXE DE SÓDIO

Os resultados obtidos para o feixe de Sódio foram feitos na transição Raman indicada pela figura III.2.9. O sinal de interferência não foi detectado na linha $D_2$ porque o processo Raman é muito menos eficiente que o da linha $D_1$ .

O espectro da figura III.3.6 é característico para um feixe efusivo($\alpha$=800m/s). A largura da franja central é de 6.0KHz, o que esta de acordo com o tempo de trânsito entre as regiões, que resultaria numa largura de linha de 5.5KHz

Na figura III.3.7 foi realizado um estudo do comportamento das franjas de Ramsey

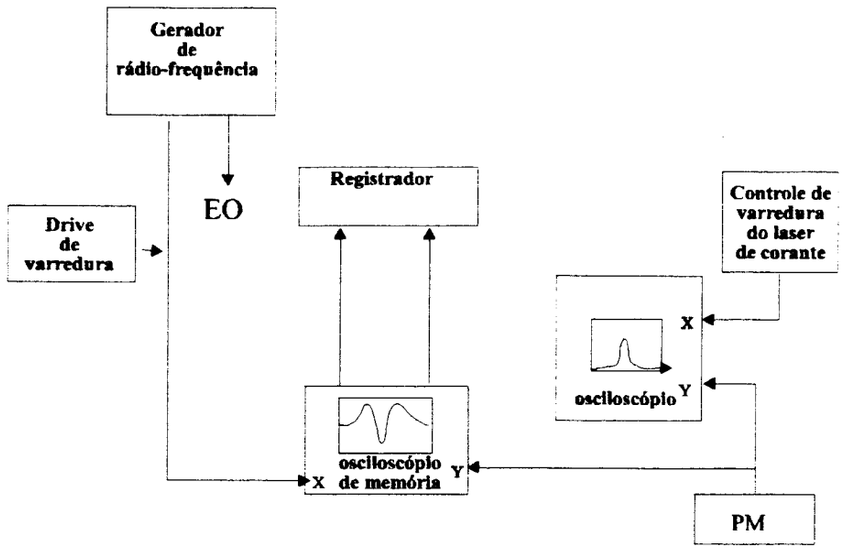


***Figura III.3.5**- Esquema do sistema para aquisição do sinal.*

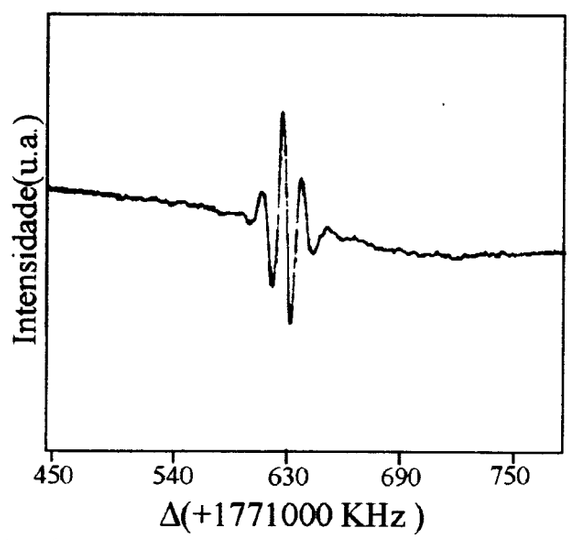


***Figura III.3.6**- Franjas de Ramsey num feixe efusivo para L=15cm, na transição indicada na figura III.2.9 (Intensidade para cada região de 2mW/cm²).*

com relação à distribuição de velocidades no feixe. A medida que o número de Mach aumenta há uma compressão no perfil de velocidades, resultando num aumento do número de oscilações do sinal. O aumento do número de Mach resulta também num aumento da velocidade média dos átomos no feixe, fazendo com que a largura da franja central aumente.

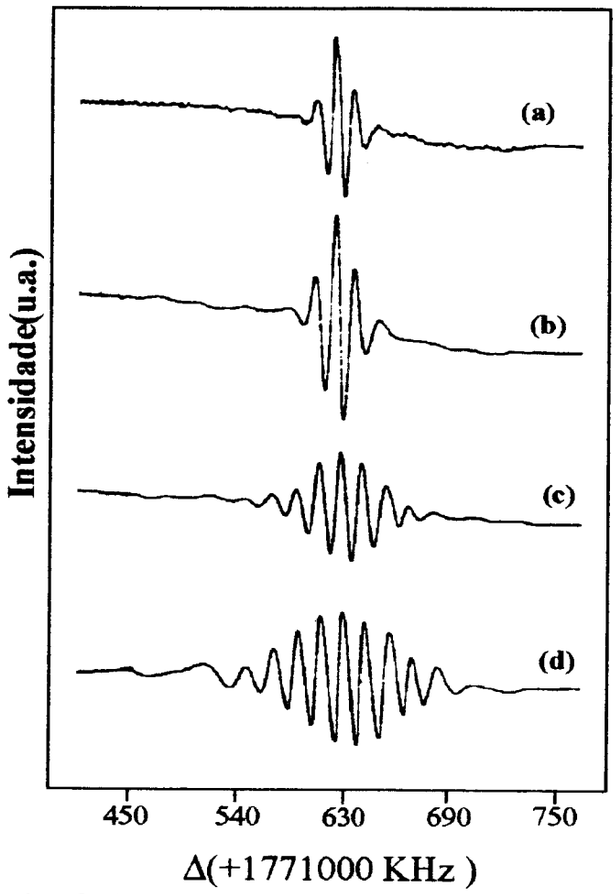


***Figura III.3.7-*** *Franjas de Ramsey como função do perfil de velocidades no feixe para: (a)M=0 ,(b)M=1 ,(c)M=4 e (d)M=8.*

# IV- ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO EM DÍMEROS DE SÓDIO NUM FEIXE SUPERSÔNICO.

O espectro óptico de moléculas é muito mais complicado que o dos átomos que as compõe. Isto é devido ao fato de que para cada transição eletrônica estão associados um conjunto de linhas roto-vibracionais ligadas à vibração e rotação da molécula.

A aplicação dos métodos de espectroscopia com dois campos apresentados no capítulo anterior, podem proporcionar uma simplificação do espectro de fluorescência associando a este somente transições acopladas.

O objetivo principal deste capítulo é apresentar os resultados obtidos para o $Na_2$, através de espectroscopia com dois campos, utilizados nos cálculos para a determinação das constantes moleculares para os estados $A^1\Sigma$ e $X^1\Sigma$. Antes porém faremos uma breve exposição sobre a estrutura de uma molécula diatômica.

## IV.1- ESTRUTURA ELETRÔNICA PARA UMA MOLÉCULA DIATÔMICA

O espectro óptico de uma molécula diatômica é proveniente de transições entre estados eletrônicos diferentes. Os estados eletrônicos são obtidos através de combinações entre estados

atômicos.

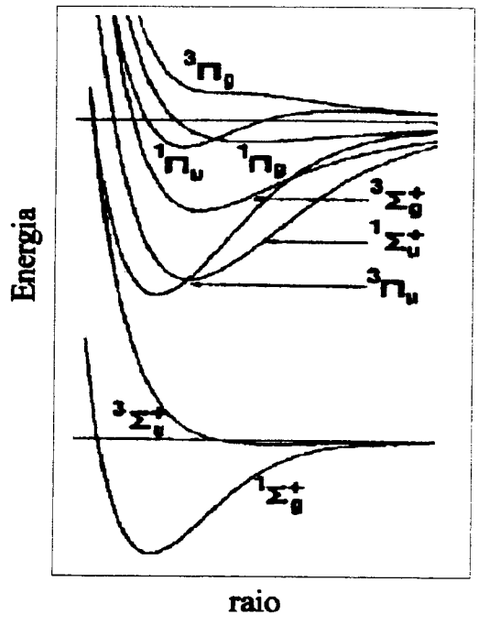


***Figura IV.1.1**- Estrutura eletrônica de níveis para o $Na_2$ .*

Como exemplo de estados eletrônicos moleculares podemos citar para o dímero de Sódio as seguintes combinações:

$$\begin{aligned} Na(3S_{1/2})+Na(3S_{1/2}) &\rightarrow Na_2(X\,^1\Sigma^+{}_g) \\ Na(3S_{1/2})+Na(3P_{1/2}) &\rightarrow Na_2(A\,^1\Sigma^+{}_u) \\ Na(3S_{1/2})+Na(3P_{3/2}) &\rightarrow Na_2(B\,^1\Pi^+{}_u) \end{aligned} \qquad \text{(IV.1.1)}$$

Transições ópticas entre o estado fundamental XΣ, e os estados excitados AΣ e BΠ [15,16,17] são de grande interesse no estudo do $Na_2$ . Para cada transição eletrônica existe uma estrutura de linhas rovibracionais associada ao movimento de vibração e rotação da molécula. A separação entre bandas vibracionais consecutivas no $Na_2$ é da ordem de $150cm^{-1}$, enquanto que para a estrutura rotacional esta separação é de $1cm^{-1}$(transições com momento angular pequeno). A proximidade entre as bandas vibracionais é devido à interação de Van der Waals,

característica de aglomerados formados durante a expansão supersônica devido ao grande número de colisões entre os átomos e o resfriamento do feixe no processo.

Um nível rovibracional de um estado eletrônico excitado da molécula tem uma energia total representada por

$$E(v',J')=G'(v')+F'_{v'}(J')+T_e \qquad \text{(IV.1.2)}$$

onde G'($v$') é a contribuição vibracional, $F'_{v'}(J')$ a contribuição rotacional e $T_e$ é a energia do estado eletrônico excitado com relação ao estado eletrônico fundamental. Os índices $v$'e J' são os números quânticos de vibração e rotação do estado excitado, enquanto que para o estado fundamental a convenção adotada é $v$" e J" .

A frequência de transição entre dois níveis rovibracionais de estados eletrônicos com relação ao estado fundamental é dada por

$$\vartheta(v',v'',J',J'')=\frac{1}{\hbar}\left[T_e+(G'(v')-G''(v''))+(F_{v'}(J')-F_{v''}(J''))\right] \qquad \text{(IV.1.3)}$$

Nem todas as transições indicadas na expressão (IV.1.3) são acopladas via interação com a radiação eletromagnética. O cálculo do elemento de matriz devido à perturbação eletromagnética não é tão simples quanto o feito para átomos livres. A função de onda para um estado rovibracional é composta de uma parte eletrônica, vibracional e rotacional, cada qual com sua regra de seleção.

Para os estados eletrônicos Σ(singletos), escritos na forma:

$$A^{\Lambda}\Sigma^{\mp}_{u,g} \qquad \text{(IV.1.4)}$$

são permitidas transições via dipolo elétrico do tipo:

$$\Delta\Lambda=0 \qquad \pm\leftrightarrow\pm \qquad u\leftrightarrow g \qquad \text{(IV.1.5)}$$

onde $\Lambda$ é a componente do momentum angular ao longo do eixo molecular.

Não há regra de seleção entre bandas vibracionais de estados eletrônicos diferentes devido ao princípio de Franck-Condon. Para transições rotacionais entre estes estados, a variação do momento angular segue a regra para $(J'-J'')=0,\pm 1$, definindo o que é conhecido por ramos da banda vibracional. Os ramos são definidos da seguinte forma:

$$\begin{array}{ll} \Delta J=+1\rightarrow & Ramo(R) \\ \Delta J=0\rightarrow & Ramo(Q) \\ \Delta J=-1\rightarrow & Ramo(P) \end{array} \qquad \text{(IV.1.6)}$$

No $Na_2$ as transições de dípolo elétrico mais estudadas são

$$\begin{array}{l} X^1\Sigma^+_g \rightarrow A^1\Sigma^+_u \\ X^1\Sigma^+_g \rightarrow B^1\Pi^+_u \end{array} \qquad \text{(IV.1.7)}$$

devido à sua localização no espectro, favorecida pela presença de lasers de corante.

Devido ao resfriamento do feixe durante a expansão supersônica, somente a banda $v''=0$ do estado fundamental é populada, resultando em transições vibracionais do tipo

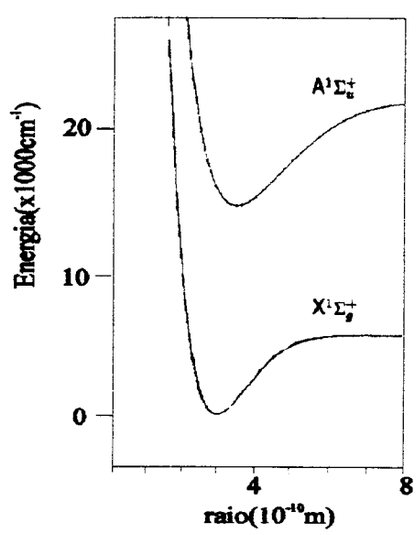


***Figura IV.1.2- Diagrama de Energia do $Na_2$ para a transição $X\Sigma\rightarrow A\Sigma$.***

(0→$v'$). Para transições entre estados rovibracionais no feixe supersônico, há também uma depopulação dos estados com momento angular grande ($J > 15$), à medida que a temperatura no feixe diminui.

A grande vantagem de se estudar aglomerados num feixe supersônico é a simplificação do espectro, derivado da equação (IV.1.3), devido à depopulação térmica dos estados

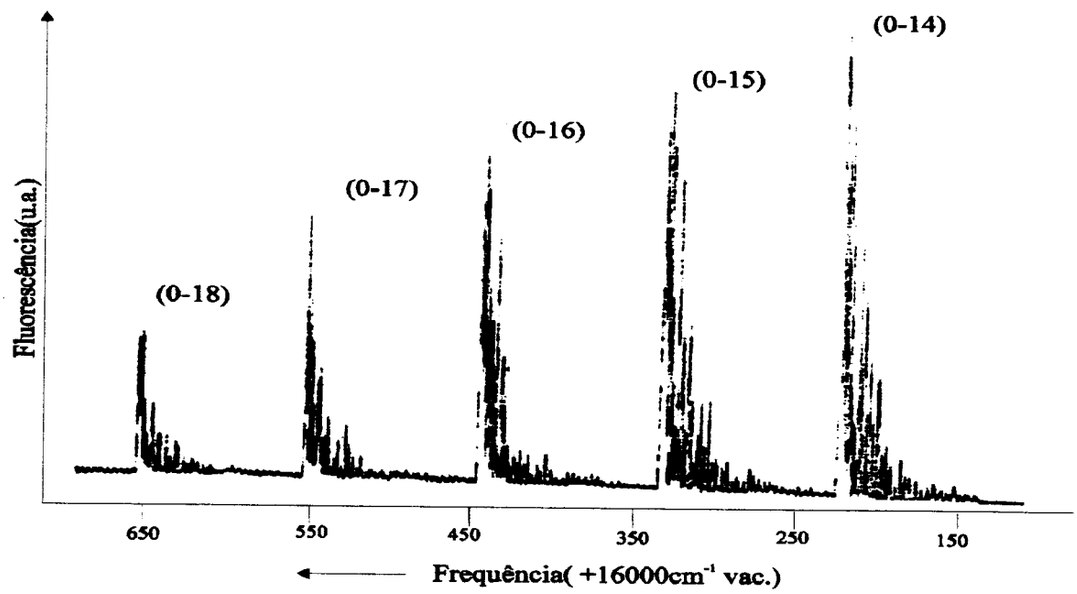


***Figura IV.1.3**- Espectro de Fluorecência Ressonante do $Na_2$ para a transição $X\Sigma \rightarrow A\Sigma$, obtido para um feixe supersônico com $M = 7$.*

excitados. Esta característica fica clara nos espectros das figuras IV.1.4 e IV.1.5. Nesta última, um espectro do $Na_2$ obtido a partir de um forno tipo "heat-pipe", é comparado com um espectro no feixe supersônico, ambos na mesma região do espectro.

O espectro obtido a partir do heat-pipe" mostra uma superposição de linhas provindas de transições vibracionais de bandas com $v'' > 1$. Além disto no feixe não há efeito Doppler

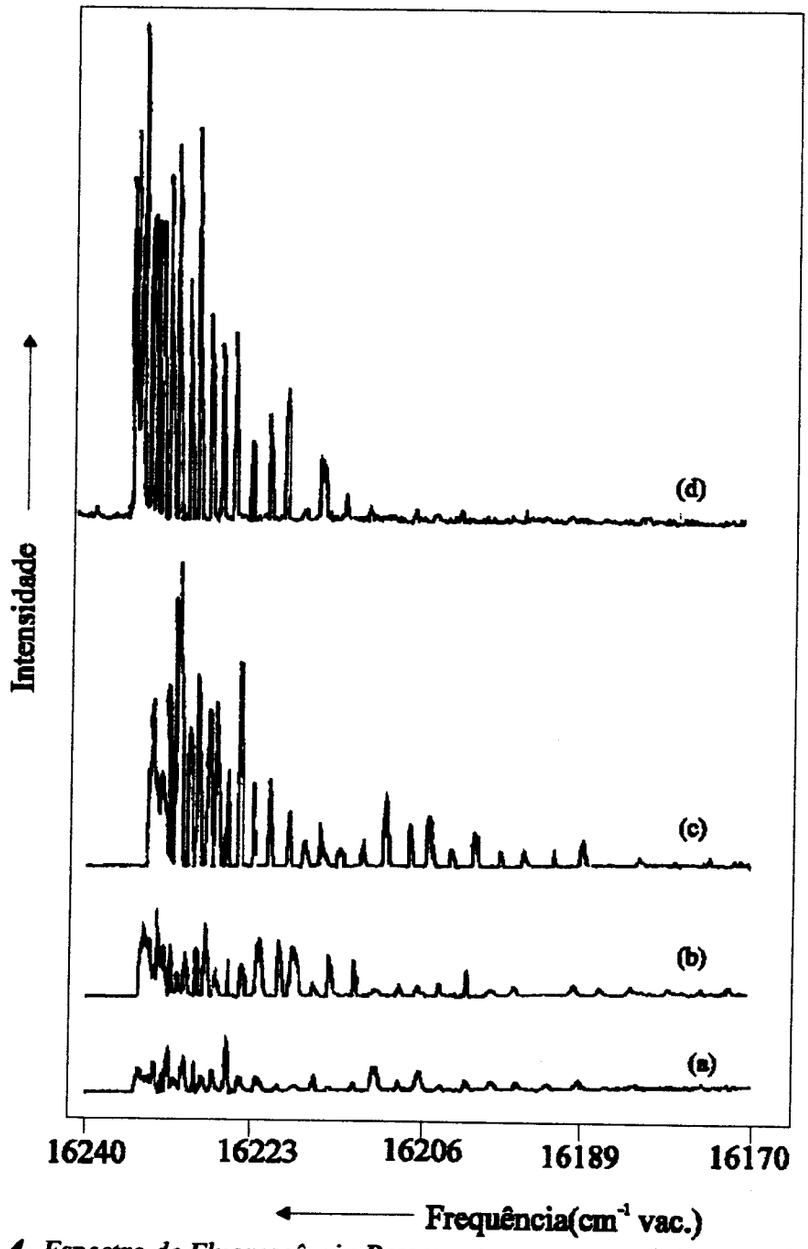


***Figura IV.1.4**- Espectro de Fluorescência Ressonante para a transição vibracional (0→14), como função do grau de resfriamento do feixe para: (a)M=1 ,(b)M= 2,(c)M=4 e (d)M=8.*

de primeira ordem.

No feixe supersônico com M=8, a temperatura vibracional é de 100K, enquanto que a temperatura rotacional é da ordem de 30K. Para expansões com gás de arraste[11], é possível

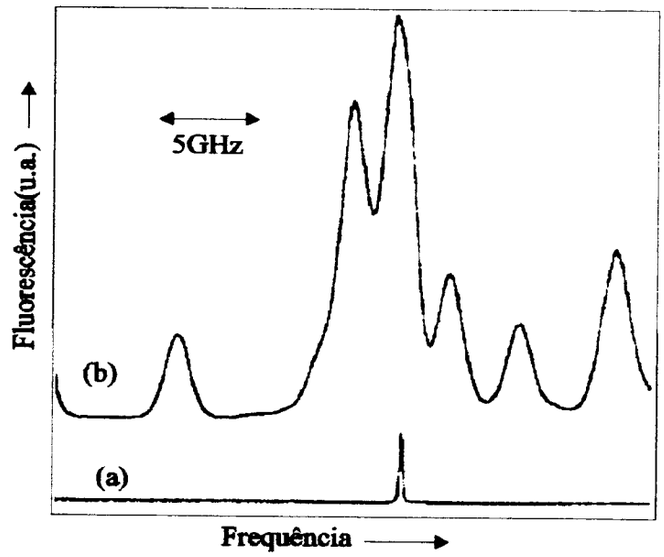


***Figura IV.1.5**- (a) Espectro para o $Na_2$ num feixe supersônico com M=7.5 e (b) Espectro para o $Na_2$ num forno "heat-pipe"(650K). Ambos na região de 16224cm$^{-1}$.*

a obtenção de temperaturas rotacionais da ordem de 10K.

## IV.1.1- ANÁLISE VIBRACIONAL

A primeira parte da interpretação do espectro eletrônico corresponde à atribuição das bandas vibracionais. Desprezando-se os termos rotacionais na equação (IV.1.3), as frequências para cada banda são dadas por

$$\tilde{\upsilon}(v',0)=\frac{1}{\hbar}\left[T_e+G'(v')-G''(0)\right] \qquad \text{(IV.1.8)}$$

Levando-se em conta a não harmonicidade do potencial molecular(Figura IV.1.2), o termo de vibração é escrito como

$$G_v=\omega_e(v+\frac{1}{2})-\omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2+\omega_e y_e(v+\frac{1}{2})^3-\omega_e z_e(v+\frac{1}{2})^4+.... \qquad \text{(IV.1.9)}$$

onde $\omega_e$ é a frequência fundamental de vibração, $x_e$,$y_e$ e $z_e$ são os fatores ligados à não

harmonicidade do potencial.

Para uma determinação mais precisa dos termos não harmônicos é conveniente escolher transições entre bandas vibracionais consecutivas e a partir da diferença de frequência, calcular o termo harmônico e os não-harmônicos. Partindo da equação(IV.1.4), a frequência para transições vibracionais consecutivas pode ser escrita como

$$\hbar(\tilde{\upsilon}_{v+1}-\tilde{\upsilon}_v)=G_{v+1}-G_v=a_0-a_1v+a_2v^2+a_3v^3+..... \qquad \text{(IV.1.10)}$$

onde

$a_0=\omega_e-2\omega_e x_e-3.25\omega_e y_e+5\omega_e z_e$
$a_1=2\omega_e x_e-6\omega_e y_e-13\omega_e z_e$
$a_2=3\omega_e y_e+12\omega_e z_e$
$a_3=4\omega_e z_e$

Os coeficientes $a_i$ são obtidos a partir do ajuste da expressão anterior com os resultados obtidos na espectroscopia das bandas(figura IV.1.3).

## IV.1.2- ESTRUTURA ROTACIONAL DAS BANDAS

Analisando com uma resolução maior a estrutura vibracional do espectro eletrônico, percebe-se um grande número de linhas provindas da rotação da molécula, representadas pelo termo $F_{v'}(J')$- $F_{v''}(J'')$, na equação (IV.1.3).

Para estados singletos($^1\Sigma$), o termo de energia rotacional é dado pela expressão abaixo:

$$F_v(J)=\left[B_e-\alpha_e(v+\frac{1}{2})+\gamma_e(v+\frac{1}{2})^2+\delta_e(v+\frac{1}{2})^3\right]J(J+1) -\left[D_e-\beta_e(v+\frac{1}{2})\right](J(J+1))^2+..... \qquad \text{(IV.1.11)}$$

onde $B_e=\hbar/(8\pi^2 c\mu R_e^2)$ está ligado ao momento de inércia da molécula, $D_e=(4B_e^3/\omega_e^2)$ é a distorção centrífuga, $\alpha_e$, $\gamma_e$ e $\delta_e$ indicam a variação do momento de inércia devido à vibração da molécula, $R_e$ o raio médio da molécula, $\beta_e$ o termo de distorção centrífuga devido à vibração e $\mu$ a massa reduzida. A expressão(IV.1.11) leva em conta o acoplamento vibração-rotação.

Para transições singleto-singleto, mais particularmente para a transição $X\Sigma \rightarrow A\Sigma$, a regra de seleção para o momento angular J não inclui o ramo Q. As frequências para os ramos P e R podem ser escritas a partir da combinação das equações(IV.1.3) e (IV.1.11), na forma

$$\begin{aligned} \vartheta_P(J)&=\vartheta_0-(B'_{v'}+B''_0)J+(B'_{v'}-B''_0)J^2 \\ \vartheta_R(J)&=\vartheta_0+2B'_{v'}+(3B'_{v'}-B''_0)+(B'_{v'}-B''_0)J^2 \end{aligned} \qquad \text{(IV.1.12)}$$

onde $\vartheta_0$ corresponde à frequência de uma transição vibracional pura(origem da banda), $B'_v$ e $B''_v$ são constantes relacionadas ao acoplamento rotação-vibração para os estados eletrônicos excitado e fundamental respectivamente.

A análise rotacional, da mesma forma que a vibracional, pode ser simplificada a partir de combinações entre transições rovibracionais. Em particular, dois tipos de combinação (figura IV.1.6), permitem obter os coeficientes B' e B" separadamente. São estas

$$\begin{aligned} \Delta\vartheta_D&=\vartheta_R(J)-\vartheta_P(J)=4B'_{v'}(J+\frac{1}{2}) \\ \Delta\vartheta_R&=\vartheta_R(J-1)-\vartheta_P(J+1)=4B''_0(J+\frac{1}{2}) \end{aligned} \qquad \text{(IV.1.13)}$$

Reescrevendo as equações anteriores em termos da energia rotacional(IV.1.11)

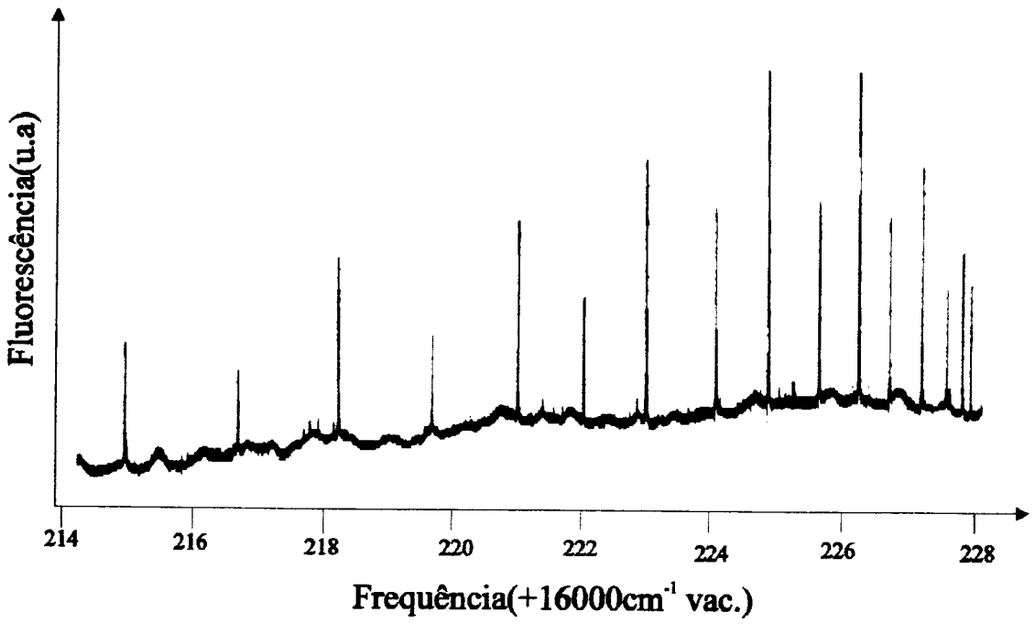


***Figura IV.1.7**- Espectro rovibracional para a transição (0→14), obtido por Fluorescência Ressonante num feixe supersônico com M= 7 .*

Os espectros das figuras IV.1.7 e IV.1.8 são equivalentes ao espectro da figura IV.1.3. Nestes foram compostos vários espectros de $1cm^{-1}$(varredura máxima do laser de corante estabilizado). No espectro da figura IV.1.3 o laser de corante esta operando sem os elementos estabilizadores, o que permite uma varredura contínua por toda a curva de ganho do corante, porém com uma largura de linha de $1cm^{-1}$.

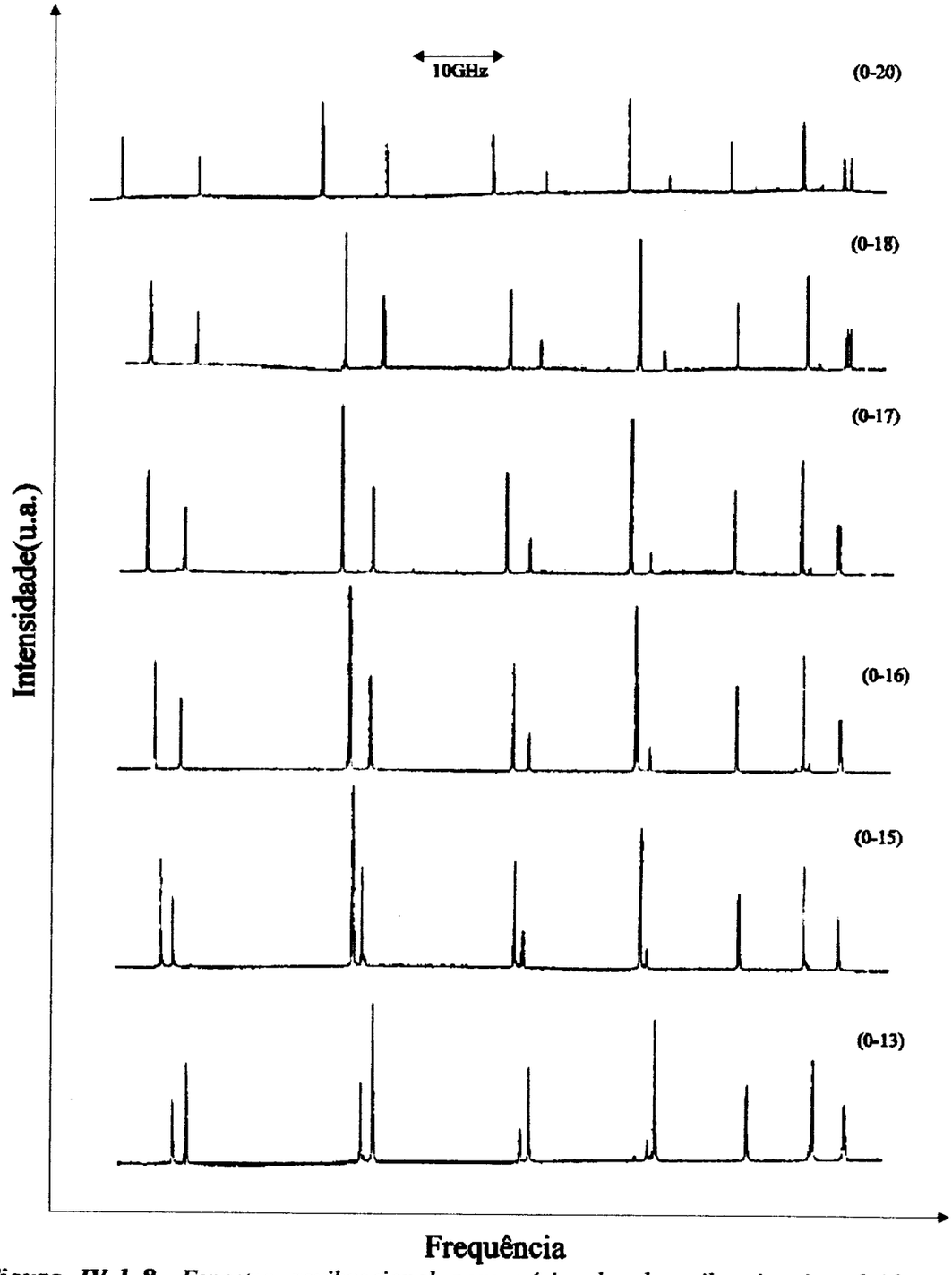


***Figura IV.1.8**- Espectro rovibracional para várias bandas vibracionais, obtidas por Fluorescência Ressonante num feixe supersônico com M= 7 .*

## IV.2- DETERMINAÇÃO ABSOLUTA DA POSIÇÃO DAS LINHAS.

O uso de lasers de corante estabilizados em frequência pode permitir a obtenção de larguras de linhas da ordem de 1MHz, ou 0.00003cm$^{-1}$ de resolução. Se levarmos em conta a largura Doppler residual para a espectroscopia transversal ao feixe, a resolução em frequência cai a 30MHz(0.001cm$^{-1}$).

Um dos grandes problemas em espectroscopia molecular na região vísivel do espectro é a determinação absoluta do comprimento de onda do laser com uma precisão satisfatória. Os espectrômetros convencionais não tem resolução suficiente para este propósito, sendo que a alternativa encontrada foi a utilização do espectro molecular do Iodo gasoso para a comparação com o espectro obtido no feixe supersônico. O espectro de absorção do $I_2$ foi investigado por Gerstenkorn e Luc [18], na região de 11000 a 20000cm$^{-1}$, com uma precisão de 0.002cm$^{-1}$.

Outra utilidade do Iodo é na composição de vários espectros para o feixe supersônico obtidos através de varreduras consecutivas, já que a capacidade de varredura do laser CR699-21 estabilizado é de apenas 30GHz(1cm$^{-1}$). Espectros moleculares necessitam de varreduras acima de 10cm$^{-1}$ para que se consiga obter informações sobre a estrutura rovibracional.

O espectro de Fluorescência Ressonante do $I_2$ e do $Na_2$ são registrados simultameamente durante a varredura do laser de corante(figura IV.2.1). O posicionamento inicial do laser é feito através de um medidor de onda Burleigh-Jr(precisão de 1cm$^{-1}$), dentro da região desejada. A partir desta região a posição das linhas do $Na_2$ é feita, comparando-as com o espectro do Iodo molecular.

A partir do espectro da figura IV.2.2, obtêm-se a posição para cada transição, que será usada no cálculo das constantes moleculares.

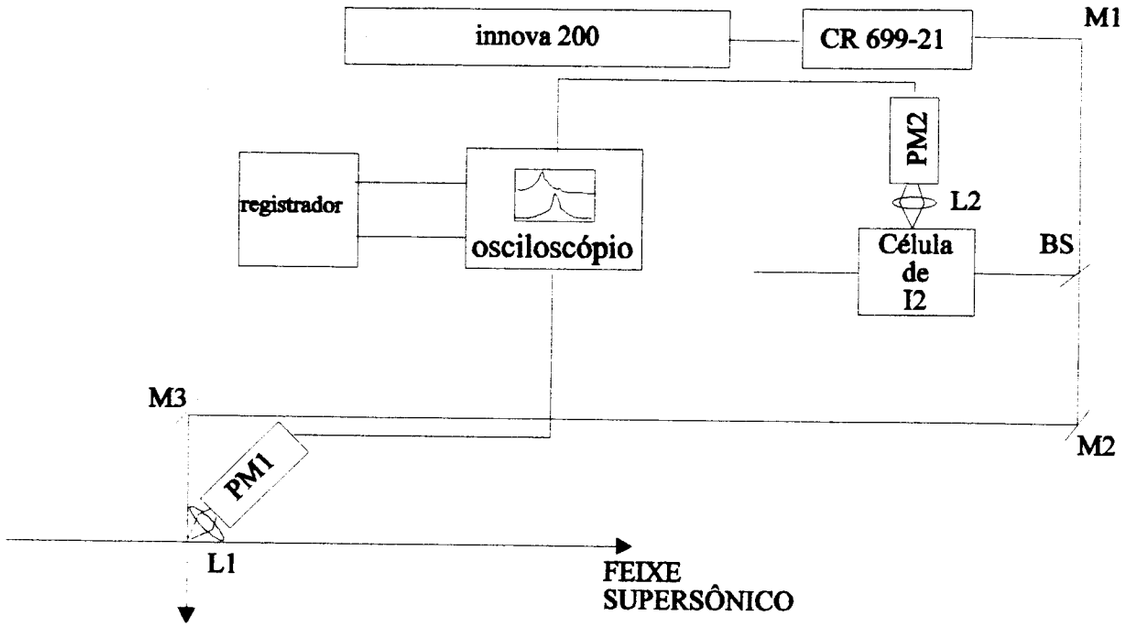


***Figura IV.2.1**- Calibração do $Na_2$ a partir do vapor de $I_2$ . BS: divisor de feixe 5/95.*

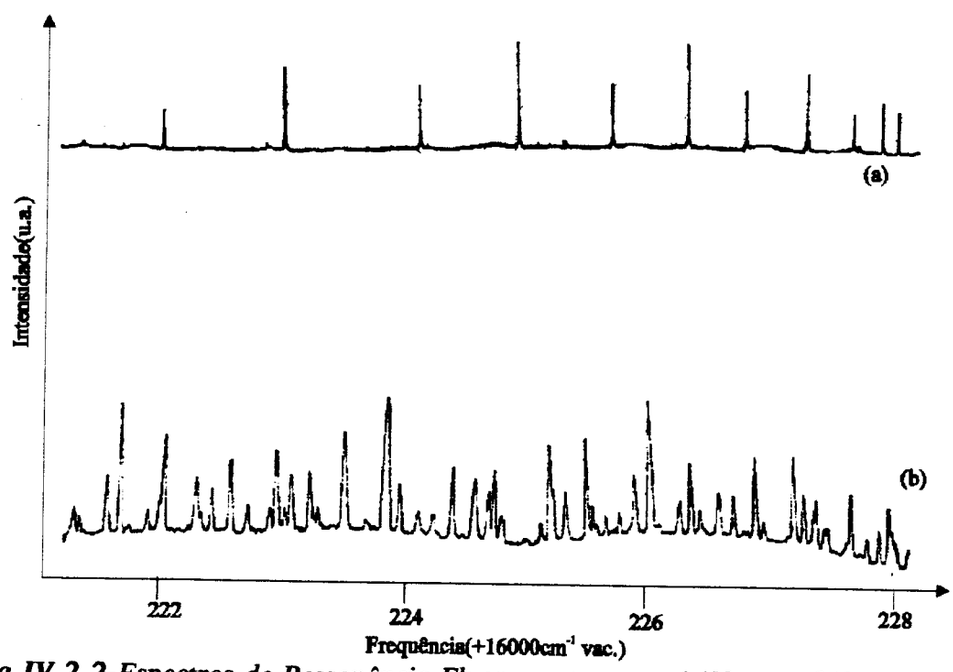


***Figura IV.2.2**-Espectros de Ressonância Fluorescente para: (a)$Na_2$ e (b)$I_2$..*

A tabela IV.2.1 foi obtida a partir do espectro da figura IV.2.2, por comparação com o espectro do Iodo. A precisão na determinação das linhas é dada pela precisão do espectro do Iodo.

***Tabela VI.2.1**- Posição das linhas rovibracionais para a transição 0→14(precisão 0.002cm$^{-1}$)*

| J | $\upsilon_R$(cm$^{-1}$) | $\upsilon_P$(cm$^{-1}$) | J | $\upsilon_R$(cm$^{-1}$) | $\upsilon_P$(cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 16227.734 | | 10 | 16224.113 | 16219.809 |
| 1 | 16227.845 | 16227.198 | 11 | 16223.192 | 16218.495 |
| 2 | 16227.845 | 16226.790 | 12 | 16222.300 | 16217.022 |
| 3 | 16227.734 | 16226.239 | 13 | 16221.042 | 16215.527 |
| 4 | 16227.509 | 16225.698 | 14 | 16219.809 | 16213.859 |
| 5 | 16227.198 | 16224.928 | 15 | 16218.495 | |
| 6 | 16226.790 | 16224.113 | 16 | 16217.022 | |
| 7 | 16226.239 | 16223.192 | 17 | 16215.527 | |
| 8 | 16225.698 | 16222.300 | 18 | 16213.859 | |
| 9 | 16224.928 | 16221.045 | | | |

## IV.3- ESPECTROSCOPIA COM DOIS CAMPOS

Um espectro de campo duplo para o $Na_2$ é obtido da seguinte forma: primeiramente o laser de corante é usado para se obter um espectro de ressonância do feixe(figura IV.1.7 e IV.1.8). Após o mapeamento das linhas, fixa-se o laser numa dada transição e com outro

laser faz-se uma varredura pelas linhas inicialmente observadas. Para eliminar o sinal proveniente da fluorescência das transições utilizamos o método da intermodulação de frequências. Ressonâncias que são acopladas pelos processos de rotulação óptica (Raman Estimulado e Depopulação Óptica), resultam em sinal de campo duplo. Para a particular transição estudada $X^1\Sigma \rightarrow A^1\Sigma$, somente duas transições são acopladas pelos processos anteriores.

## IV.3.1-DEPOPULAÇÃO ÓPTICA

Para a transição eletrônica singleto-singleto, somente duas transições são acopladas pelo processo de depopulação óptica. São transições para os ramos R e P com o mesmo valor do momento angular J.

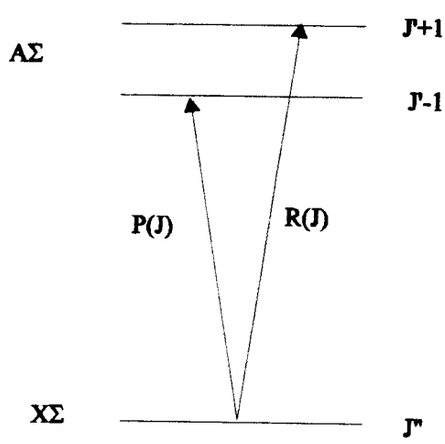


***Figura IV.3.1**- Regra de seleção para transições por Depopulação Óptica.*

A figura IV.3.2 corresponde ao "band-head" para a transição (0→14). Nesta particular banda as frequências para os ramos P e R coincidem, de tal forma que é possível observar

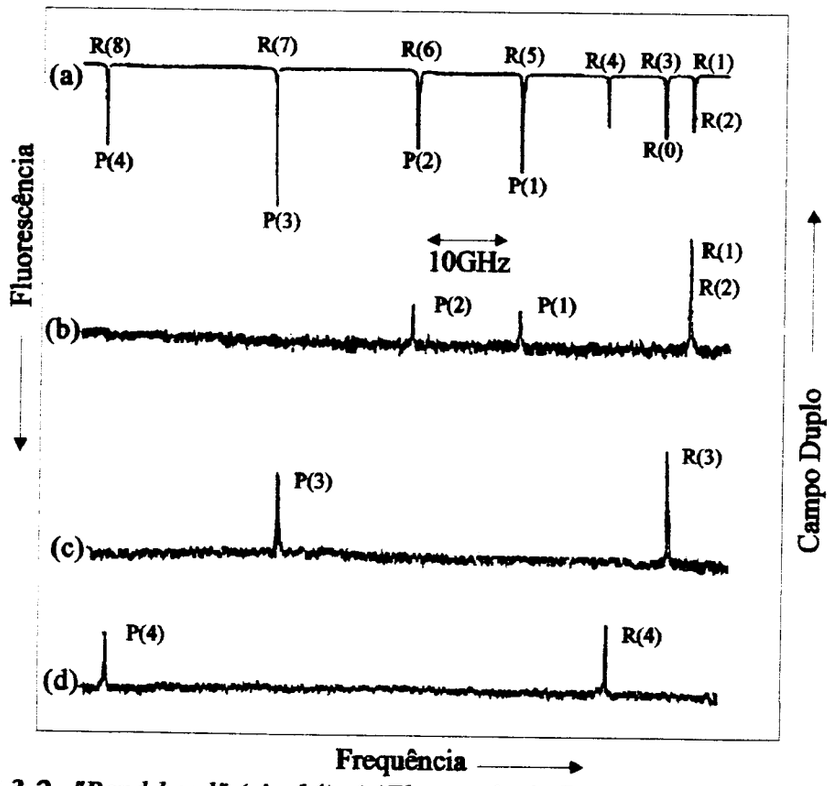


***Figura IV.3.2**- "Band-head" (v'=14). (a)Fluorescência Ressonante, (b) campo duplo, laser fixo em R(1),R(2), (c) campo duplo, laser fixo em R(3) e (c)campo duplo laser em R(4).*

mais que uma transição acoplada, como no espectro (b). Observa-se também um sinal de campo duplo quando os lasers coincidem em frequência, efeito usado no ajuste de fase do "lock-in".

Na estudo da banda $v'=18$(figura IV.3.3), fica claro a regra de seleção proposta na figura IV.3.1, porque não há coincidência dos ramos, como na transição para $v'=14$.

A identificação de transições acopladas permite inferir sobre sua procedência, resultando na catalogação das linhas observadas no espectro de Fluorescência Ressonante, fundamental para a determinação das constantes moleculares.

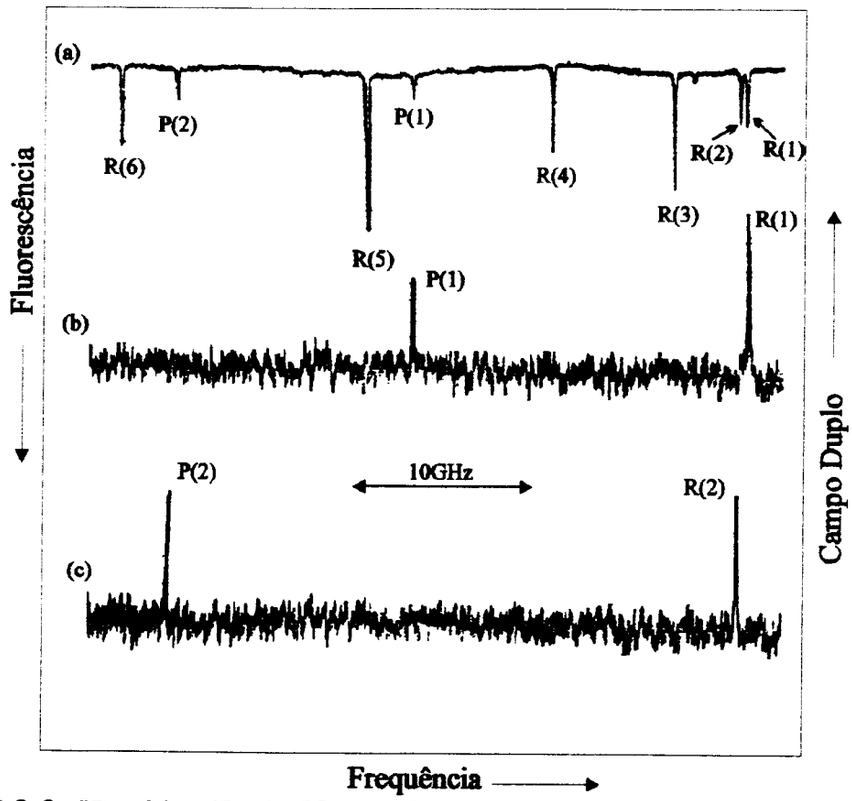


***Figura IV.3.3-** "Band-head" (v'=18). (a)Fluorescência Ressonante, (b)campo duplo, laser fixo em R(1) e (c )campo duplo, laser fixo em R(2).*

## IV.4.2- RAMAN ESTIMULADO

As transições Raman estimulado tem como característica principal a largura de linha subnatural. Para descobrir transições acopladas pelo processo Raman Estimulado é necessário que se faça uma varredura muito cuidadosa para que o sinal seja detectado.

Um fato importante a ser ressaltado é a separação entre os níveis (J"-1) e (J"+1)(figura IV.3.4), da ordem de alguns $cm^{-1}$, enquanto que para o Sódio a separação entre

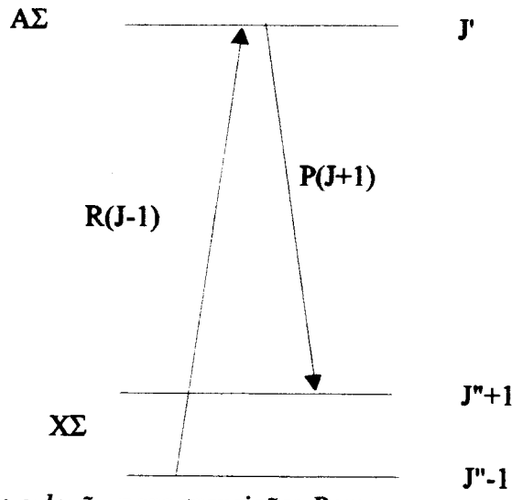


***Figura IV.3.4**-Regra de seleção para transições Raman.*

os estados que geram transições Raman é de somente 0,03cm$^{-1}$.

No feixe supersônico a largura de linha esperada para o processo deve ser da ordem de 600KHz, para o laser com um diâmetro de 2mm. Devido ao "jitter" relativo entre os

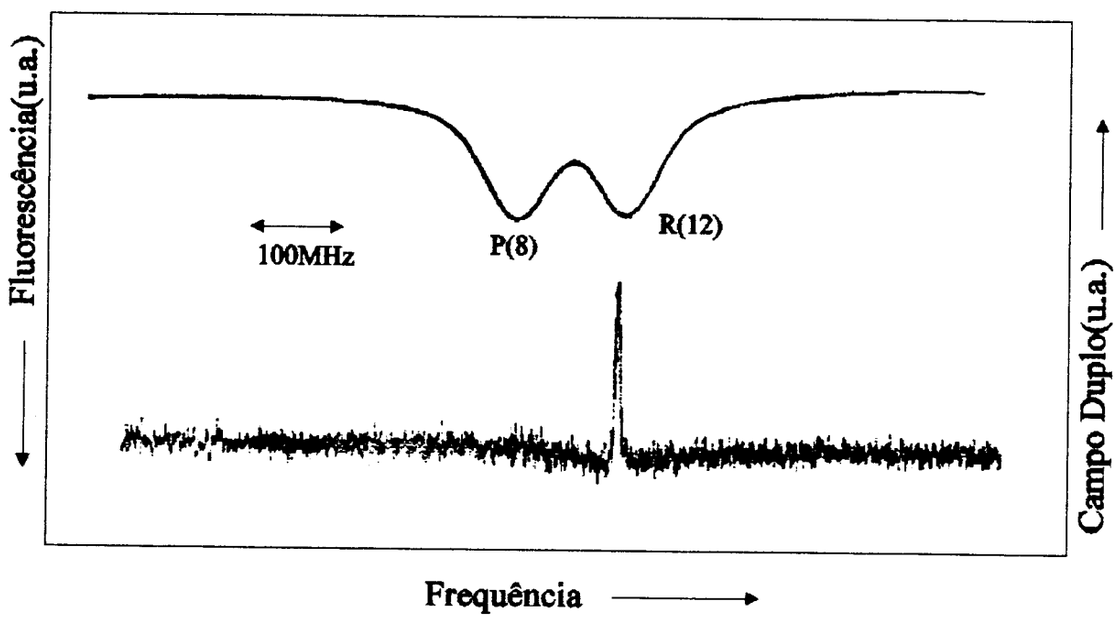


***Figura IV.3.5**- (a) Espectro de Fluorescência Ressonante para as transições R(12) P(8) da banda (0→14). (b) Espectro de campo duplo com laser fixo em P(14).*

campos, a largura de linha esperada deve ser igual ao dobro da largura de linha de cada laser individualmente(não há moduladores de frequência que alcancem até alguns $cm^{-1}$). De fato, as larguras para o processo são da ordem de 8MHz, enquanto que as obtidas para o Sódio atômico são da ordem de 3MHz, isto porque o laser de corante na região onde foram efetuadas as medidas($16230cm^{-1}$) tem sua estabilidade comprometida pelo fato do ganho do

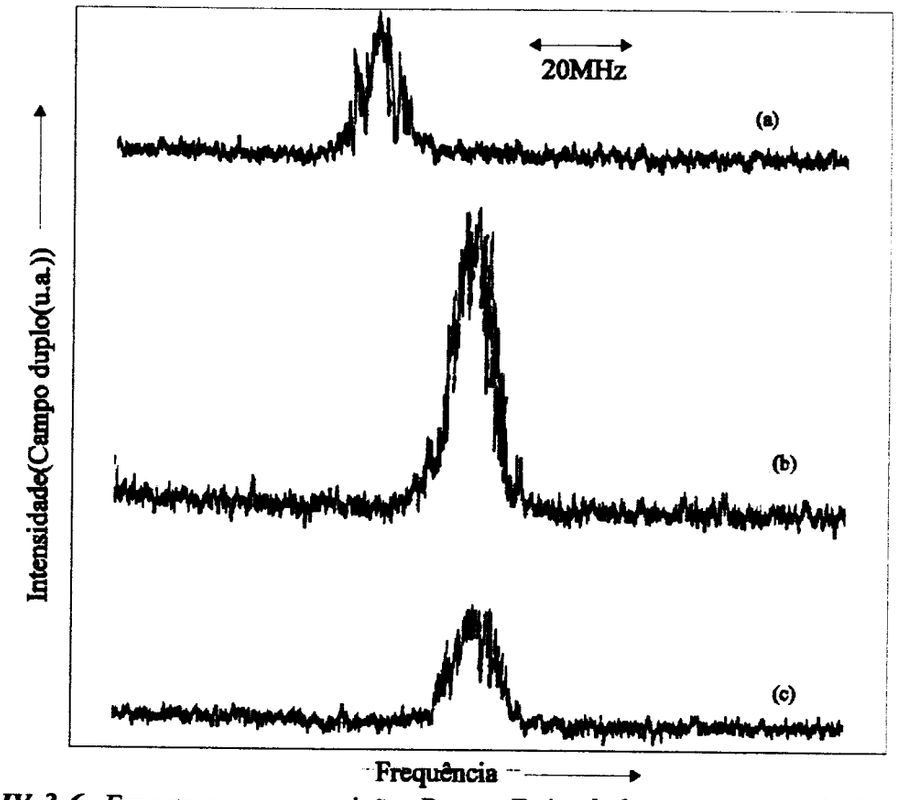


***Figura IV.3.6**- Espectros para transições Raman Estimulado na transição (0→14) para: (a) R(15)→P(17), (b) R(14)→P(16) e (c) R(13)→P(15).*

corante ser muito menor que na região onde foram feitas as medidas no Sódio.

A partir dos resultados apresentados na figura IV.3.6 é possível propor sua utilização com a técnica de espectroscopia em regiões separadas. Para que isto seja viável é necessário eliminar o efeito da largura de linha do laser, correlacionando os seus "jitters" relativos. Para

separações características no dímero(200GHz), a única forma possível seria a estabilização dos lasers a partir de uma única cavidade de referência.

## IV.4- CONSTANTES MOLECULARES PARA O $Na_2$

Através das técnicas de espectroscopia de campo duplo é possível identificar a qual transição rovibracional provém as linhas observadas no espectro de Fluorescência Ressonante. A partir da identificação das transições e utilizando as relações propostas nos itens (IV.1.1) e (IV.1.2), determina-se as constantes moleculares para os estados eletrônicos estudados. Cabe ressaltar ainda que para o estado fundamental XΣ, somente a banda vibracional v"=0 é acessível devido à temperatura do agregado no feixe supersônico.

Dentro do intervalo espectral do laser de corante operando com Rodamina 6G foi possível estudar transições entre bandas vibracionais do tipo (0→*v*'), com *v*' variando de 11 a 24, o que corresponde à região entre 16000 e 17300cm$^{-1}$. Para cada transição vibracional foram determinadas as posições absolutas de cada linha, como mostrado na tabela IV.2.1.

Os resultados que estão expostos neste item têm um erro associado dado pela variação

***Tabela IV.4.1***- *Frequência de cada transição vibracional(precisão de 0.01cm$^{-1}$)* .

| *v* | $\hat{\upsilon}_0$(cm$^{-1}$) | *v* | $\hat{\upsilon}_0$(cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 11 | 15903.39 | 18 | 16650.01 |
| 12 | 16012.13 | 19 | 16753.96 |
| 13 | 16120.19 | 20 | 16857.19 |
| 14 | 16227.52 | 21 | 16959.72 |
| 15 | 16334.19 | 22 | 17061.55 |
| 16 | 16440.20 | 23 | 17162.69 |
| 17 | 16545.56 | 24 | 17263.13 |

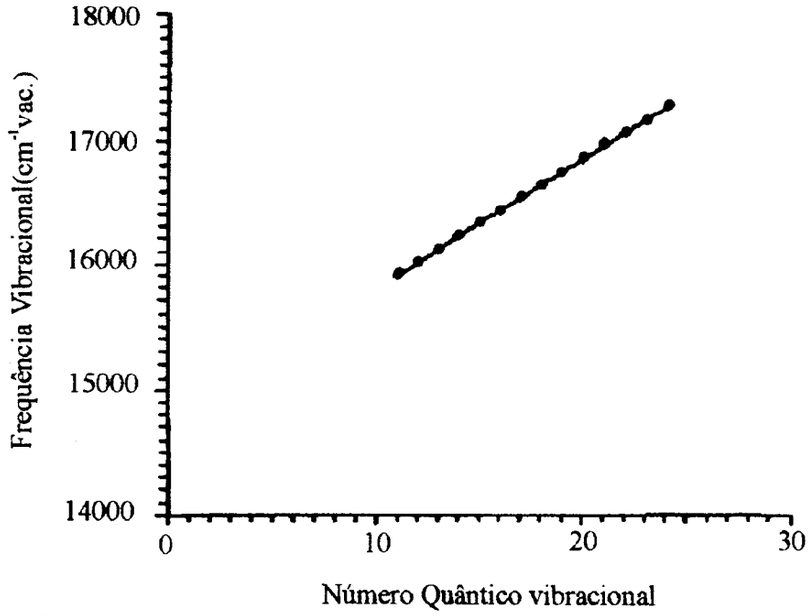


***Figura IV.4.1-*** *Frequência vibracional como função do número quântico de vibração. Mínimo da banda* $T_e$-$G_0$=*14661.50cm*$^{-1}$.

unitária do seu algarismo menos significativo. O erro foi determinado pela flutuação estatística dos dados e pela propagação do erro na determinação absoluta na posição das linhas, adotando-se o maior entre os dois.

***Tabela IV.4.2-*** *Diferenças de frequências entre bandas vibracionas consecutivas(precisão 0.02cm*$^{-1}$*)*

| v | $\Delta\tilde{\upsilon}_0$(cm$^{-1}$) | v | $\Delta\tilde{\upsilon}_0$(cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 11 | 108.74 | 18 | 103.95 |
| 12 | 108.05 | 19 | 103.23 |
| 13 | 107.32 | 20 | 102.53 |
| 14 | 106.67 | 21 | 101.83 |
| 15 | 106.01 | 22 | 101.14 |
| 16 | 105.36 | 23 | 100.44 |
| 17 | 104.98 | | |

Com o auxílio da relação (IV.1.10), a frequência $\tilde{\upsilon}_0$ foi determinada para cada uma das bandas vibracionais, cujos resultados estão apresentados na tabela IV.4.1. O gráfico de $\tilde{\upsilon}_0$ como função do número quântico vibracional(figura IV.4.1), permite obter a energia do mínimo da curva de potencial para o estado eletrônico $A^1\Sigma_u^+$, com relação ao estado

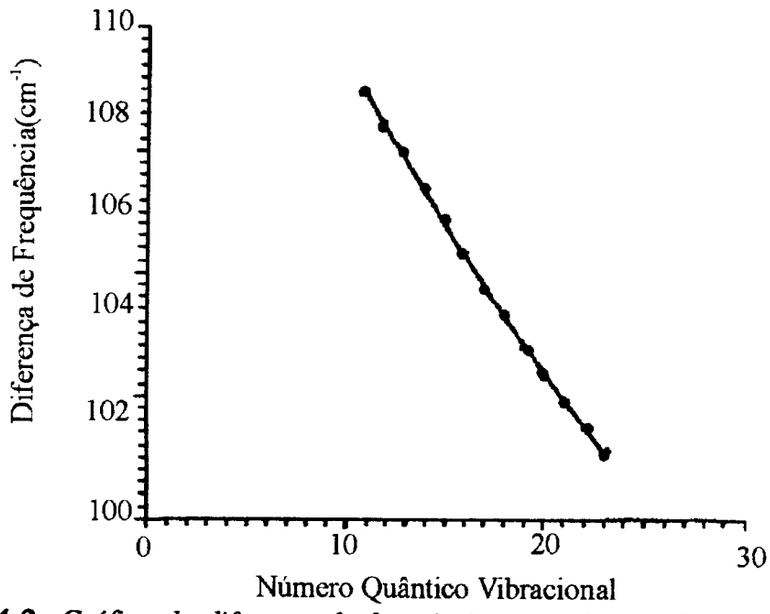


***Figura IV.4.2**- Gráfico da diferença de frequência como função do número quântico de vibração.*

fundamental.

As constantes vibracionais são obtidas através das diferenças de frequências entre bandas consecutivas(tabela IV.4.2), de acordo com a expressão (IV.1.8). O ajuste do gráfico anterior com um polinômio cúbico permite obter: $a_0$=118.210; $a_1$=-0.710; $a_2$=-1.0x10$^{-4}$; $a_3$=1x10$^{-6}$. A partir das relações (IV.1.9) determinam-se as constantes de vibração para o estado $A^1\Sigma_u^+$.

Para a determinação das constantes do estado fundamental é necessário ter acesso a

um número maior de bandas vibracionais, além da banda com $v''=0$.

***Tabela IV.4.3-*** *Constantes vibracionais para o estado $A\Sigma$.*

| Constante | Valor($cm^{-1}$) |
|---|---|
| $\omega_e'$ | 117.50 |
| $\omega_e'x_e'$ | -0.355 |
| $\omega_e'y_e'$ | $-3.3x10^{-5}$ |
| $\omega_e'z_e'$ | $2.5x10^{-7}$ |

A análise rotacional é feita a partir das frequências para as transições Raman e Depopulação Óptica (eqs. (IV.1.12)). Para exemplificar o procedimento utilizado, tomemos a transição vibracional (0→14)(tabela IV.2.1). A partir desta são obtidos os gráficos (IV.4.3) e (IV.4.4), como função do momento angular e destes obtêm-se os valores para $B'_{14}$ e $B''_0$.

***Tabela IV.4.4-*** *Valores de $B'_v$ e $B''_0$, para as bandas vibracionais estudadas (precisão $0.001cm^{-1}$).*

| $v$ | $B'_v$($cm^{-1}$) | $B''_0$($cm^{-1}$) | $v$ | $B'_v$($cm^{-1}$) | $B''_0$($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 0.115 | 0.161 | 18 | 0.104 | 0.157 |
| 12 | 0.114 | 0.160 | 19 | 0.103 | 0.158 |
| 13 | 0.111 | 0.161 | 20 | 0.101 | 0.157 |
| 14 | 0.109 | 0.160 | 21 | 0.100 | 0.157 |
| 15 | 0.108 | 0.158 | 22 | 0.098 | 0.153 |
| 16 | 0.106 | 0.158 | 23 | 0.097 | 0.155 |
| 17 | 0.105 | 0.158 | 24 | 0.095 | 0.154 |

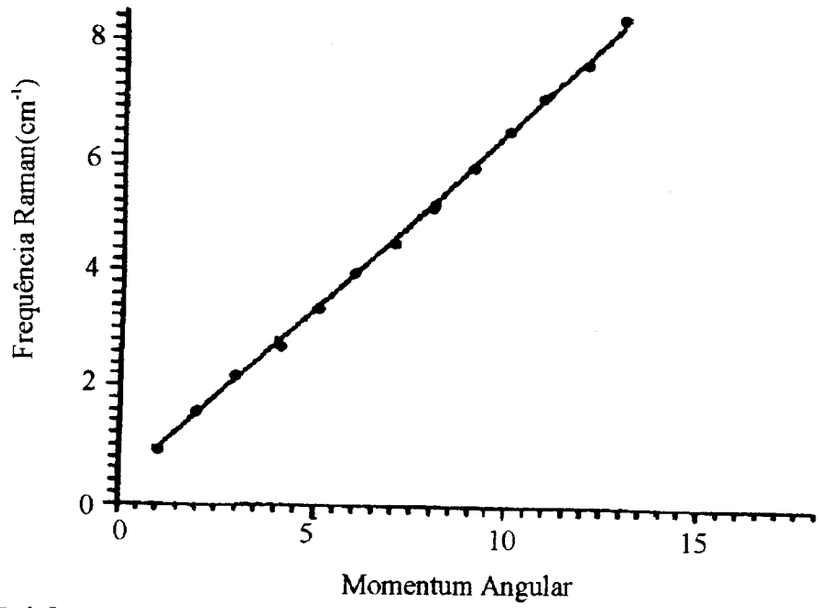


***Figura IV.4.3**- Frequência Raman como função do momento angular para a transição (0→14),*

Para as demais bandas vibracionais, os valores estão relacionados na tabela IV.4.4 .

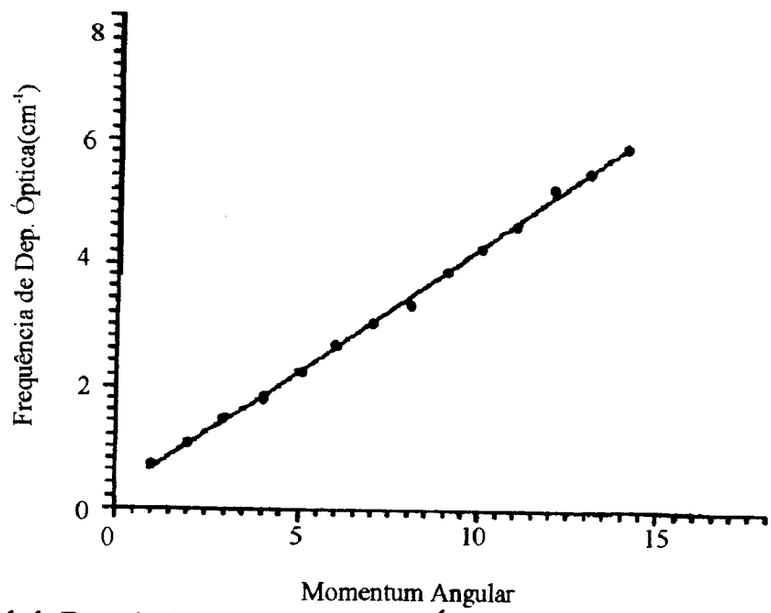


***Figura IV.4.4**- Frequência para Depopulação Óptica como função do momento angular para a transição(0→14).*

As constantes rotacionais são obtidas a partir do ajuste dos dados da tabela IV.4.4, com a expressão (IV.1.14), resultando nos valores da tabela abaixo, para o estado $A^1\Sigma_u^+$.

***Tabela IV.4.5**- Constantes Rotacionais para o estado $A\Sigma$*

| **Constante** | **Valor($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| $B'_e$ | 0.111 |
| $\alpha'_e$ | $-6.0x10^{-4}$ |
| $\gamma'_e$ | $5.2x10^{-6}$ |
| $\delta'_e$ | $< 10^{-6}$ |
| $D'_e$ | $-1.6x10^{-6}$ |

O valor de $\delta'_e$ tem uma flutuação muito grande, não sendo possível determiná-lo. Para o estado fundamental, o cálculo das constantes depende do acesso a outros níveis

***Tabela IV.4.5**- Constantes Rotacionais para o estado $X^1\Sigma_g^+$.*

| **Constante** | **Valor($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| $B''_e$ | 0.157 |
| $D''_e$ | $5x10^{-6}$ |

vibracionais além deste. Na aproximação em que $B''_e > \alpha''_e$ e pelo ajuste da equação (IV.1.13) com os valores da tabela IV.4.4, determinamos os valores para $B''_e$ e $D''_e$ , relacionados na tabela IV.4.5.

Os resultados obtidos por nós para os estados $A^1\Sigma_u^+$ e $X^1\Sigma_g^+$ estão de acordo com resultados obtidos na literatura pela técnica de Fluorescência Induzida por laser, apresentados nas referências (15),(16),(17) e (19). A partir das constantes vibracionais e rotacionais é possível determinar os coeficientes da expansão de Dunhan para a curva de potencial de cada estado.

Nosso objetivo principal não é re-obter os resultados para a molécula de Sódio, mas sim propor uma alternativa para a espectroscopia molecular, a partir das técnicas de campo duplo.

## V- OBSERVAÇÃO DE FRANJAS DE INTERFERÊNCIA NUM SISTEMA DE DOIS NÍVEIS ABERTO.

A aplicação do método de espectroscopia em regiões separadas na faixa vísivel do espectro foi proposta inicialmente por Chebotayev e colaboradores[21] em 1976. Logo após J.C Berquist[22] realizou um experimento num feixe ultra-rápido de Sódio, usando o esquema proposto por Chebotayev, obtendo pela primeira vez franjas de Ramsey a partir de campos ópticos. Outra experiência pioneira foi feita por M.M. Salour[23], que usou dois campos ópticos temporalmente separados para transições de dois fótons no Sódio atômico. O ponto comum entre estes experimentos é o tempo de trânsito entre as regiões, e/ou, o tempo entre os campos, que é da ordem do tempo de vida do estado excitado, ou seja, algumas dezenas de nanosegundos, para transições ópticas típicas. Em última análise, o tempo de vida do estado excitado determina o limite em resolução para a largura de linha do processo.

Uma possível solução seria aumentar o tempo de vida do estado excitado, modificando as propriedades do meio, ou seja, colocando o átomo numa cavidade[24] adequada que inibe a emissão do estado excitado. A construção de cavidades com dimensões da ordem do comprimento de onda da luz visível e relativamente longas é impraticável.

No método descrito no item (III.3) foram utilizadas transições Raman num sistema de três níveis, independentes do tempo de vida do estado excitado, nas duas regiões espacialmente separadas. A coerência em fase é criada entre os níveis de vida longa do

estado fundamental, possibilitando assim um tempo de coerência relativamente grande, necessário para a análise na segunda região. A tentativa de aplicação deste método a um sistema em que a separação entre os níveis de vida longa é da ordem de algumas dezenas de KHz, acabou resultando na observação de padrões de interferência centrados em $\Delta = 0$. Este fato foi observado para qualquer transição analisada, tanto no Sódio atômico como no seu dímero. Qualquer explicação baseada no método de Ramsey é falha porque no sistema analisado não há nenhuma forma de coerência possível que resulte em franjas centradas em $\Delta = 0$.

Duas propriedades observadas nos padrões de interferência mereceram nossa análise: 1- O padrão de interferência é o mesmo, independente da transição analisada; 2- A forma e a dependência do padrão de interferência seguem exatamente as obtidas pelo método de Ramsey. A partir destas duas evidências pode-se concluir que qualquer coerência criada no feixe é devida exclusivamente aos campos ópticos.

No modelo proposto por nós para explicação deste efeito, os campos quase degenerados induzem no feixe uma modulação na população do estado fundamental, após a interação na primeira região, que se propaga ao longo do feixe resultando no padrão de interferência observado na segunda região. Neste modelo, o estado excitado serve apenas de acesso para a criação da modulação na população.

A seguir discutiremos os cálculos para a forma de linha do modelo proposto, bem como a montagem experimental utilizada e os resultados obtidos.

## V.1- MODELO TEÓRICO.

No modelo proposto , consideramos o átomo ou molécula como sendo um sistema de

dois níveis aberto, ou seja, leva-se em conta o bombeamento óptico entre os níveis.

Consideremos o sistema de três níveis proposto na figura abaixo.

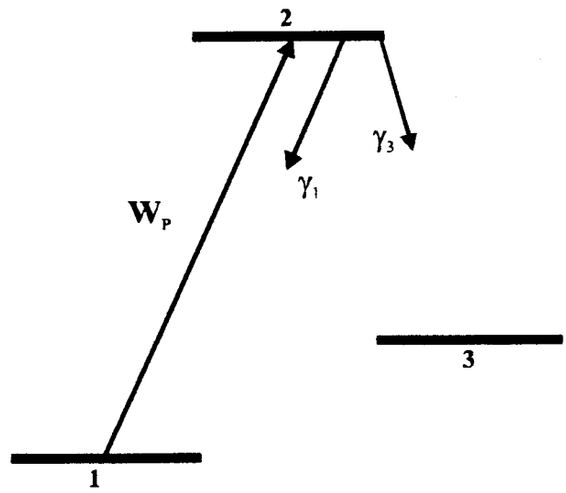


***Figura V.1.1**- Sistema de dois níveis aberto bombeado por dois campos quase degenerados, representados por $W_p$ .*

A taxa de bombeamento da população para o estado excitado é denotada por $W_p$, $\gamma_1$ e $\gamma_3$ são respectivamente a taxa de decaimento do estado excitado para o nível 1 e para o nível 3. O modelo pode ser generalizado considerando o nível 3 como um conjunto de níveis, sendo $\gamma_3$ a soma das taxas de decaimento para todos os níveis permitidos.

A taxa de bombeamento $W_p$, no regime estacionário, resulta do batimento de dois compos ópticos, com frequências muito próximas ("detuning" relativo da ordem de 50KHz). Como a largura natural da transição 1→2 é da ordem de 20MHz, ambos as campos estão a todo momento em sintonia com esta transição. A taxa de bombeamento é escrita como

$$W_p = \frac{\sigma_0 I}{\hbar\omega} \qquad \text{(V.1.1)}$$

onde $\sigma_0$ é a seção de choque para a transição, $\omega$ a frequência da transição e I a intensidade

resultante do campo efetivo que interage com a átomo. A intensidade I modulada pelo termo de batimento dos campos é dada por:

$$I(t)=I_0[1+\cos(\Delta t+\Phi_0)] \qquad \text{(V.1.2)}$$

onde $\Delta$ é o "detuning" entre os lasers, $\phi_0$ é a fase relativa entre os campos, constante devido à coerência temporal entre os mesmos e $I_0$ a amplitude máxima da intensidade modulada. Os termos de frequências maiores não contribuem para o processo.

O sistema proposto na figura V.1.1, com apenas dois campos de frequências muito próximas, induz uma coerência entre os níveis 1 e 2 que é da ordem do tempo de vida do estado excitado 2. A população transferida para o estado 3, via decaimento $\gamma_3$, não tem nenhuma coerência com a do estado 1 como no processo Raman, que possa resultar numa interferência construtiva na segunda região.

O esquema utilizado na obtenção do padrão de interferência tem a mesma configuração que a proposta no item (III.3) usado para transições Raman. Na primeira região, o campo de bombeio resultante modula a população do estado fundamental devido ao bombeamento óptico entre os níveis e porque a variação temporal na intensidade dos campos de bombeio(1ms) é muito maior que o tempo de trânsito do átomo pelo laser(1$\mu$s). Na segunda região os mesmos campos provocam uma nova modulação na população do nível 1, já modulada ao longo do feixe, resultando no termo de interferência.

Para calcularmos o termo de interferência partiremos das equações de taxa para o sistema três níveis proposto na figura V.1.1.

$$\frac{dn_1}{dt} = -W_p n_1 + \gamma_1 n_2 \qquad (V.1.3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_p n_1 - (\gamma_1 + \gamma_3) n_2 \qquad (V.1.4)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \gamma_3 n_2 \qquad (V.1.5)$$

onde $n$ indica a população e o sub-índice o nível a qual esta corresponde.

No regime estacionário $dn_2/dt=0$ (não há crescimento da população). A equação (V.1.4) resulta em

$$n_2 = \frac{W_p}{\gamma_1 + \gamma_3} n_1 \qquad (V.1.6)$$

Substituindo a equação (V.1.6) na equação (V.1.3) ficamos com

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_3} W_p n_1 \qquad (V.1.7)$$

Resolvendo a equação acima na primeira região de interação, para um tempo de interação $\tau$, obtemos:

$$n_1(\tau) = n_1(0) e^{-\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_3}\frac{I_0}{I_s}(1+\cos(\Delta t+\phi_1))\frac{\tau}{T_1}\right)} \qquad (V.1.8)$$

feita a seguinte substituição: $(\sigma_0/\hbar\omega)=(1/T_1 I_s)$, onde $I_s$ é a intensidade de saturação da transição ($10 mW/cm^2$) e $T_1=1/(\gamma_1+\gamma_3)$. No regime em que $I_0 << I_s$ e $t >> T_1$, a equação (V.1.8) pode ser escrita em primeira aproximação na seguinte forma:

$$n_1^{(1)}(t) = n_1^{(1)}(0)\left(1 - \frac{\gamma_3}{\gamma_1+\gamma_3}\frac{I_0}{I_s}(1+\cos(\Delta t+\phi_1)\frac{\tau}{T_1})\right) \qquad (V.1.9)$$

A intensidade utilizada na obtenção dos resultados não é muito menor que $I_s$, porém esta aproximação continua sendo válida porque o bombeamento óptico não é eficiente, justificando o uso deste argumento. Para intensidades da ordem da intensidade de saturação, a expressão (V.1.9) ainda apresenta o termo de modulação, porém não na forma senoidal.

O termo de modulação permanece praticamente constante durante a passagem do átomo pelo feixe do laser, fazendo com que a equação (V.1.9) só valha para tempos longos comparado com o tempo de interação na primeira região.

Na segunda região de interação ocorre a mesma modulação da população, só que a população tem o termo de modulação devido à interação na primeira região. A solução (V.1.9) na segunda região é dada por:

$$n_1^{(2)}(t)=n_1^{(1)}(t+T)\left(1-\frac{\gamma_3}{\gamma_1+\gamma_3}\frac{\tau}{T_1}\frac{I_0}{I_s}(1+\cos(\Delta t+\phi_2))\right) \qquad \text{(V.1.10)}$$

onde T é o tempo de vôo entre as duas regiões.

Expandindo a equação acima e tomando sua média temporal obtemos:

$$\langle n_1^{(2)}\rangle=\langle n_0^{(1)}\rangle\left[\left(1-\frac{\gamma_3}{\gamma_1+\gamma_3}\frac{\tau}{T_1}\frac{I_0}{I_s}\right)^2+\frac{\gamma_3}{\gamma_1+\gamma_3}\frac{\tau}{T_1}\frac{I_0}{I_s}\cos(\Delta T+(\phi_1-\phi_2))\right] \qquad \text{(V.1.11)}$$

O segundo termo da expressão anterior é o responsável pelo aparecimento do padrão de interferência. Observe que este termo depende do tempo de trânsito T entre as duas regiões, responsável pela dependência na largura da franja central. O sinal de fluorescência coletado na segunda região é diretamente proporcional à população do estado 1, representada por (V.1.11).

A solução acima é válida para qualquer posição no feixe após a segunda região, levando-se em conta a correção na fase relativa. Este fato foi observado experimentalmente comprovando que o modelo proposto explica a origem do padrão de interferência observado.

## V.2- ARRANJO EXPERIMENTAL

O esquema montado foi baseado no experimento de franjas de Ramsey a partir de transições Raman. A figura V.2.1 representa a montagem óptica para a obtenção do padrão de interferência.

A partir de um laser de corante Coherent CR 699-21, as frequências ópticas são

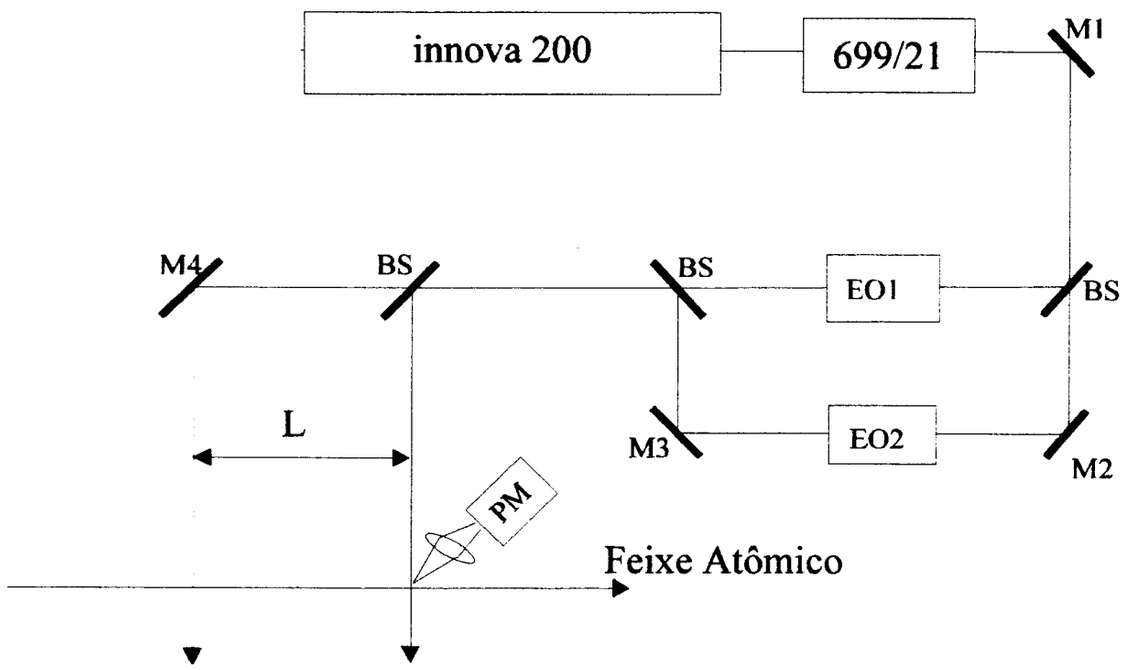


***Figura V.2.1**- Esquema óptico da montagem. EO1 e EO2 são moduladores elétro-ópticos com cavidades centradas em torno de 1680MHz. BS são divisores de feixe 50/50 .*

produzidas através de dois moduladores eletro-ópticos. As frequências dos "side bands" são geradas a partir de dois sintetizadores Fluke 6060B, sendo que um deles utiliza a referência de fase produzida pelo outro gerador. Desta forma pode-se garantir que as frequências geradas têm o mesmo "jitter" relativo, necessário para a coerência espacial da população do feixe.

Os campos ópticos em ressonância com a transição provém de um dos "side bands" gerados pelos moduladores. As outras frequências restantes, a frequência do laser e o outro "side band", permanecem nos feixes, porém estão completamente fora de ressonância com as transições a serem estudadas e portanto não têm nenhuma contribuição no sinal observado. Um dos geradores varre 100KHz em torno da frequência de ressonância do modulador(aproximadamente 1680MHz) enquanto que o outro permanece fixo em $\Delta = 0$. O sinal de fluorescência da região II é coletado pela fotomultiplicadora e armazenado no osciloscópio de memória. Um sinal típico é obtido para tempos de integração de 120s, para uma razão sinal/"background" típica de 1/100.

## V.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um resultado característico do padrão de interferência no feixe está mostrado na figura V.3.1 . A largura da franja central é de 6KHz, o que esta de acordo com o tempo de trânsito entre as duas regiões. Na figura V.3.1(b), o caminho óptico de um dos feixe na região II foi aumentado em 30mm com relação ao outro, resultando numa diferença de fase relativa entre as regiões, observada no padrão de interferência. A dependência do sinal com L, está mostrado na figura V.3.2, onde a distância entre as duas regiões é de 50cm, resultando numa largura de 2KHz.

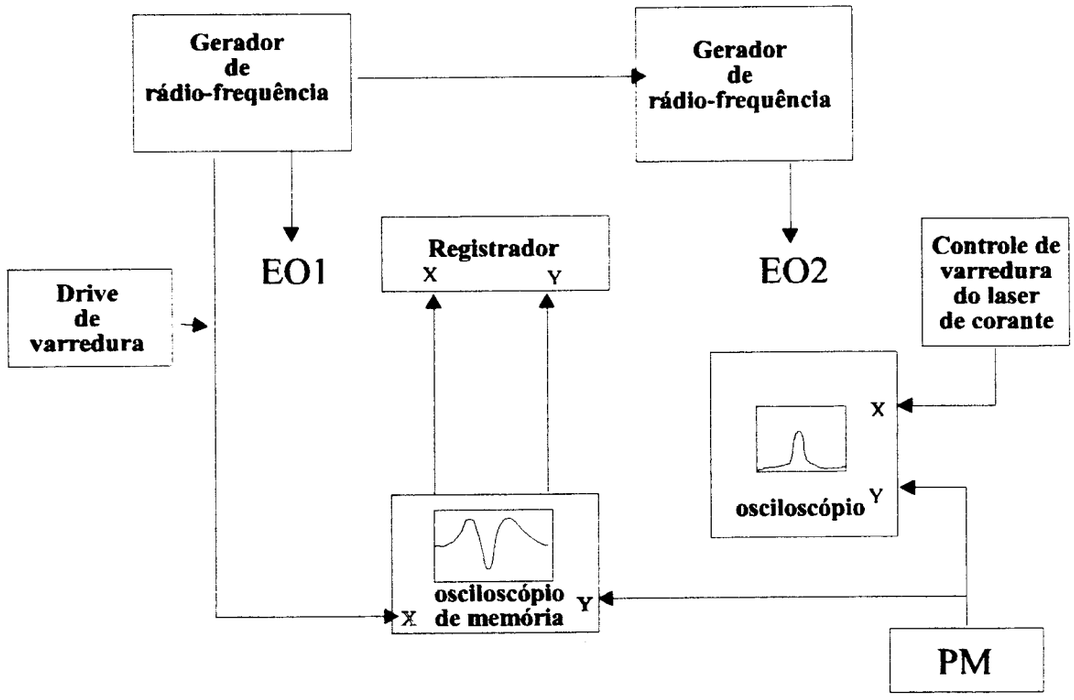


***Figura V.2.2**- Esquema para o processamento do sinal .*

A variação do padrão de interferência com a distribuição de velocidades, pode ser vista na figura V.3.3, onde foram feitos vários padrões para diferentes temperaturas do forno, na transição entre o regime efusivo e o supersônico. Observe que os resultados para a evolução com a distribuição de velocidades têm exatamente a mesma dependência(largura e forma) que os obtidos para franjas de Ramsey a partir de transições Raman(figura III.3.7).

Para o dímero de Sódio, figura V.3.4, observa-se o mesmo efeito da modulação espacial na população, verificando que o efeito só depende da modulação produzida pelos campos de bombeio. A quantidade de $Na_2$ no feixe é pequena com relação ao Na, fazendo com que o sinal nestas transições tenha uma razão sinal/"background" 10 vezes menor do que para o Sódio atômico.

Após a segunda região, a população do estado fundamental preserva a mesma dependência em $\Delta$, levando-se em conta a devida correção na fase da expressão (V.1.11).

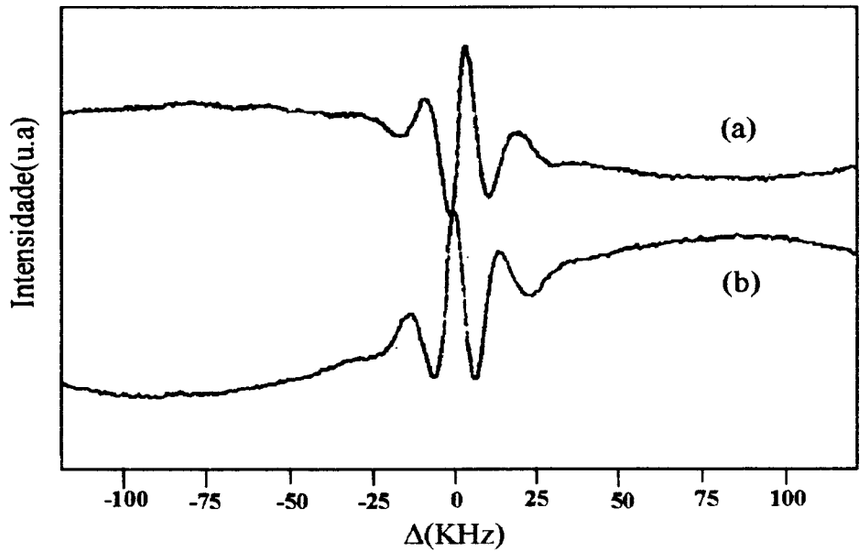


***Figura V.3.1**-(a)Padrão de interferência no feixe efusivo(linha $D_1$ (F=2→F'=1))com L=15cm e (b) Caminho óptico de um dos feixes foi aumentado em 30mm.*

Baseado nesta propriedade, um terceiro feixe de laser sintonizado na mesma transição pode

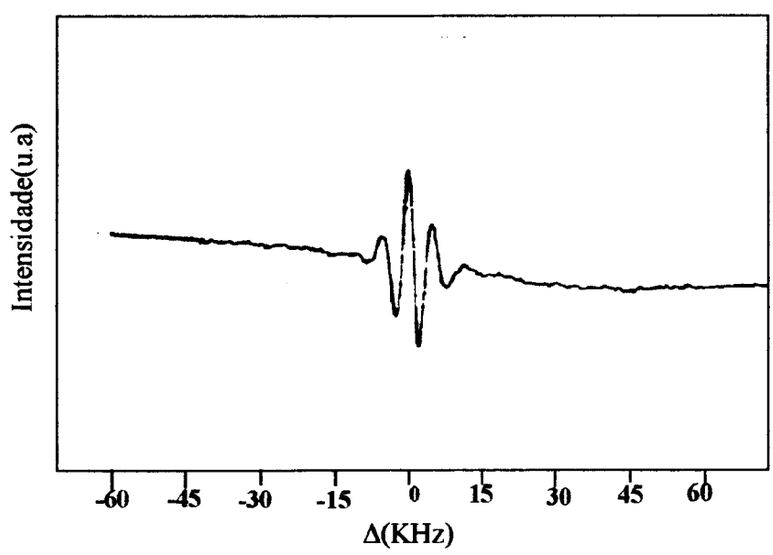


***Figura V.3.2**- Mesma transição usada na figura V.3.1, com L=50cm.*

servir de análise da população após a segunda região, verificando o modelo. O esquema

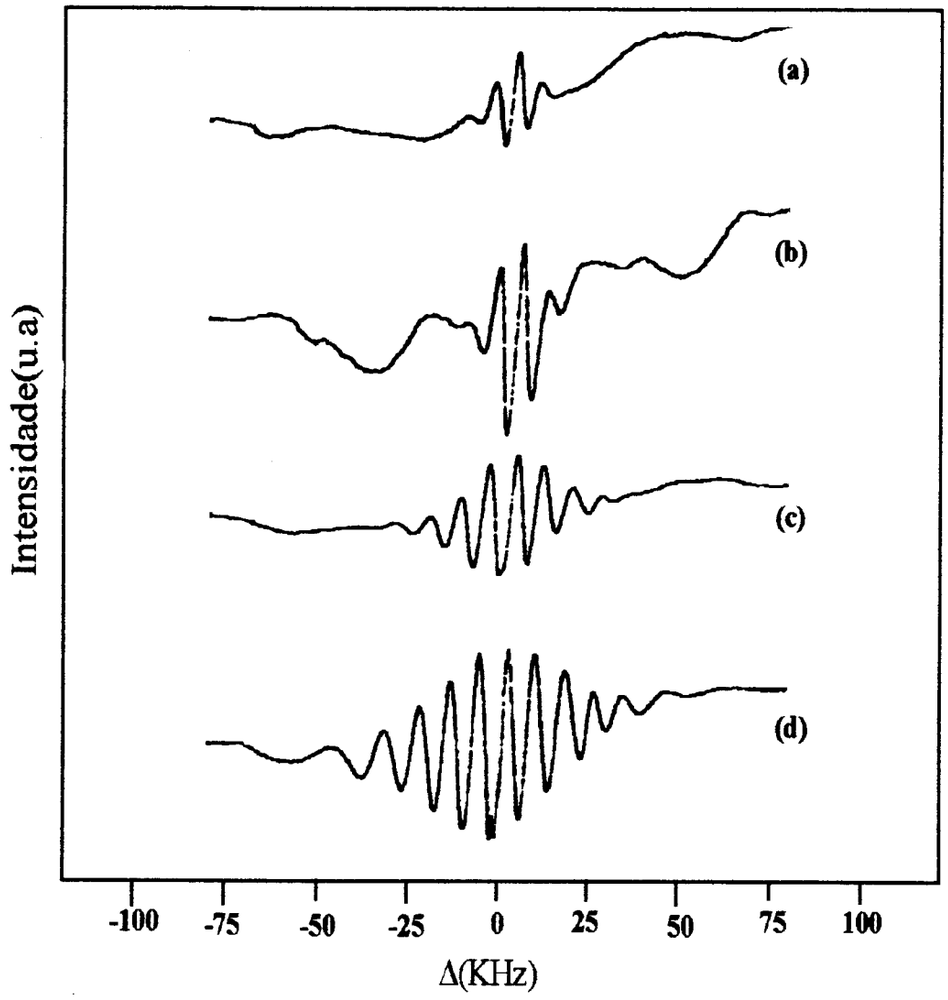


***Figura V.3.3**- Dependência das franjas com a distribuição de velocidades na linha $D_1$ transição ($F=2 \rightarrow F'=1$) para:(a) $M=0$, (b)$M=1$, (c)$M=4$ e (d)$M=8$.*

óptico proposto na figura V.3.5 foi montado para verificar esta hipótese.

No espectro (b) da figura V.3.6, a modulação na população do estado fundamental foi detectada após a segunda região. A largura da franja central é a mesma que a da região II, dependendo somente da distância entre as duas regiões iniciais onde o padrão é criado.

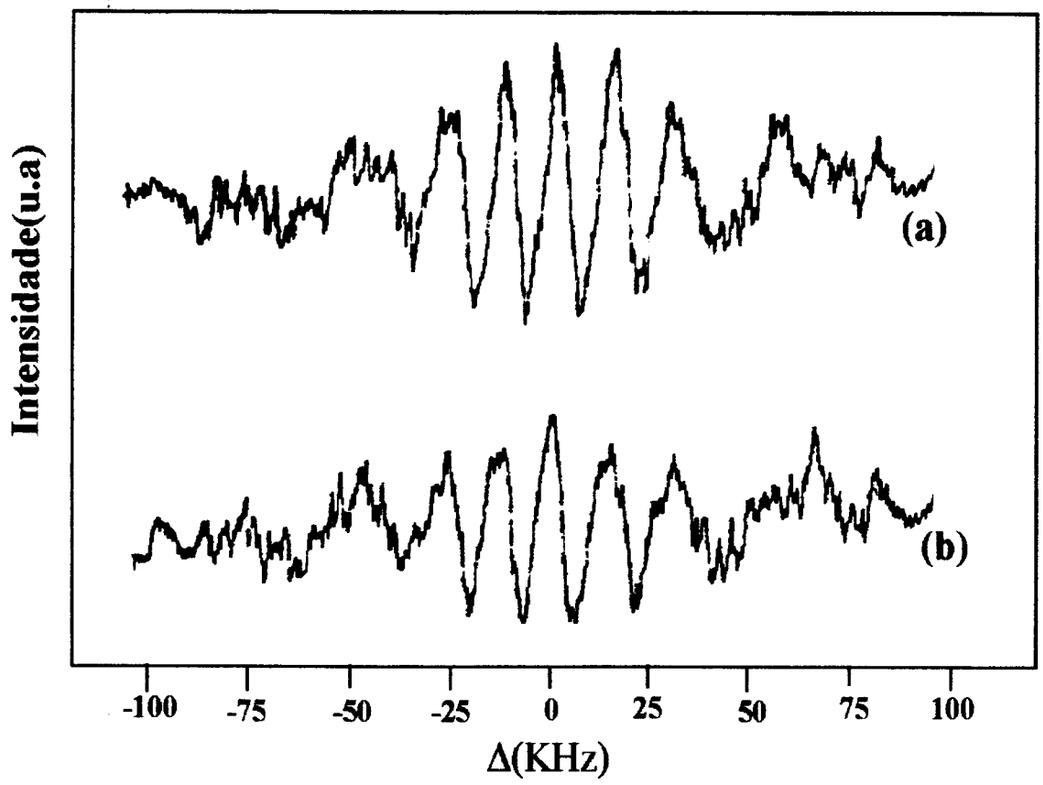


***Figura V.3.4**- Modulação da população do $Na_2$, num feixe supersônico(M=7). (a) linha R(1) ,transição (0,14) e (b) linha R(12) ,transição (0,14).,*

Os resultados das figuras V.3.1 e V.3.3 têm exatamente a mesma dependência que os resultados apresentados nas figuras III.3.8 e III.3.9 obtidos por transições Raman. A possibilidade de obtenção de padrões de interferência sem que haja coerência entre estados atômicos é um efeito surpreendente porque permite obter larguras de linhas subnaturais em qualquer sistema de níveis na região visível do espectro. Porém sua aplicação na obtenção de padrões de frequência fica impossibilitada, devido ao fato das franjas estarem centradas em $\Delta=0$.

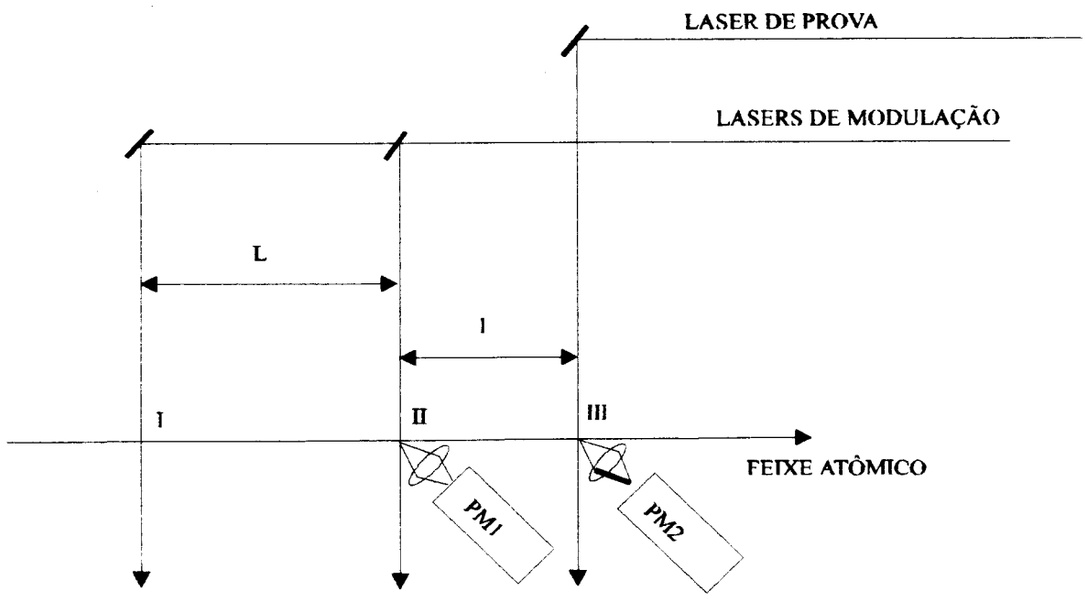


***Figura V.3.5****- Esquema para detecção da modulação na população do feixe após a região II.*

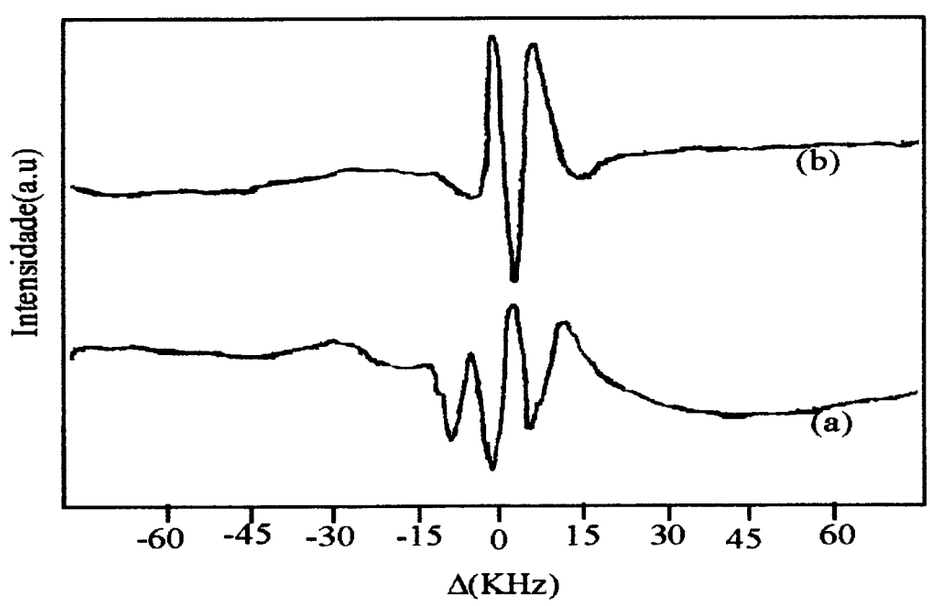


***Figura V.3.6****- (a) Sinal coletado na região II para L=35cm e (b) Sinal coletado na região III para l=15cm.*

# VI- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTURO

Apresentaremos neste capítulo alguns resultados obtidos por nós que representam possibilidades reais de continuação deste trabalho, na linha de espectroscopia de alta-resolução em aglomerados de Sódio num feixe supersônico. Os resultados que serão apresentados a seguir constituem evidências concretas dos tópicos propostos, porém uma análise mais aprofundada merece ser feita.

## VI.1- ESPECTROSCOPIA DO $Na_3$

Um dos objetivos iniciais do nosso trabalho era o de estudar o trímero de Sódio a partir de técnicas de duplo campo.

Os estudos feitos no $Na_3$ até então[11,25] usavam lasers de corante pulsados de baixa resolução(acima de $1cm^{-1}$). No final de 1991, Dentröder e colaboradores[26] realizaram as primeiras medidas com lasers c.w de alta-resolução na região de $15000cm^{-1}$(670nm). Suas medidas ainda são pouco conclusivas e a qualidade de seus espectros é muito pobre, de forma que o assunto ainda é pouco explorado no domínio de resoluções inferiores à $0,01cm^{-1}$.

O espectro do $Na_3$ na região visível apresenta quatro estados eletrônicos, conhecidos na literatura pelas letras A,B,C e D. Em particular, a banda correspondente ao estado B está

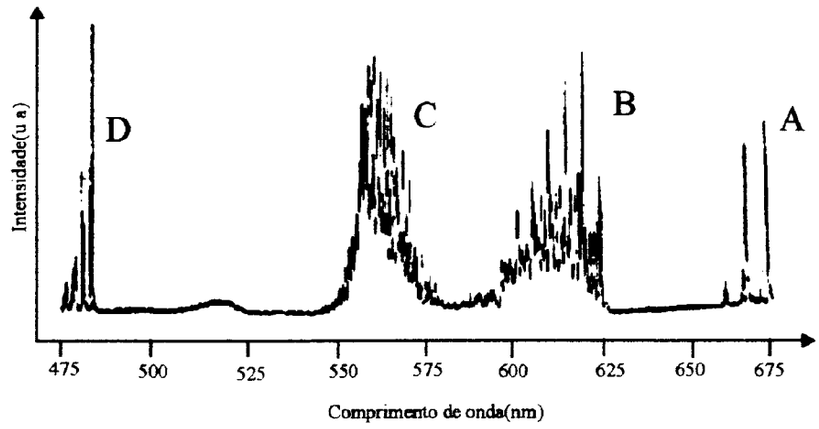


***Figura IV.1.1**-Espectro Ressonante do $Na_3$ retirado da referência (11)*

na região de operação do laser de corante operando com Rodamina 6-G. Esta banda foi alvo de estudo por Delacretaz[11], sendo observada a quantização fracional do momento angular da molécula devido ao efeito Jahn-Teller dinâmico.

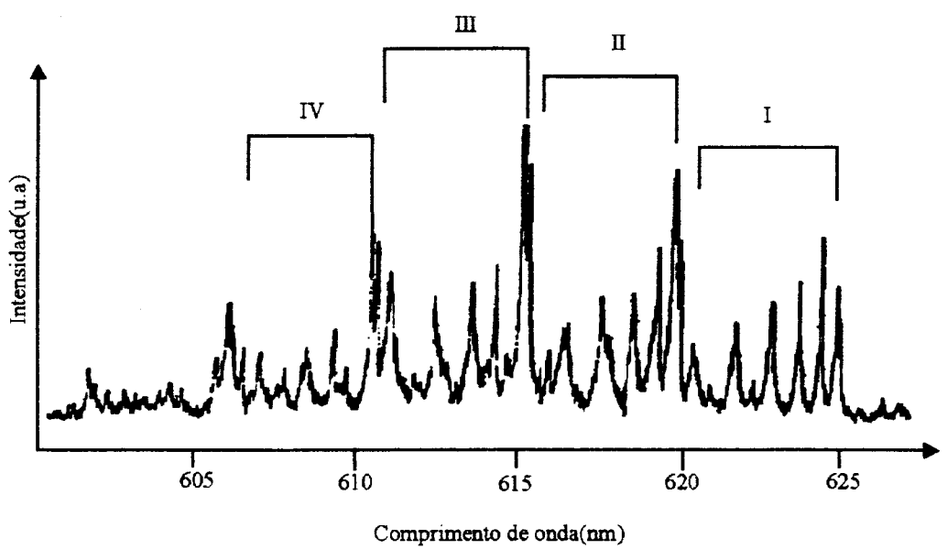


***Figura VI.1.2**- Espectro do sistema B. As bandas vibracionais são denotadas por I,II,III e IV(retirado da referência (27)).*

Foi observado[27] para a transição B(figura VI.1.2), que para cada banda vibracional,

à medida que o momentum angular cresce(frequências mais altas), a largura das linhas rotacionais crescem aparentemente linear com J. Este efeito ainda não foi estudado e pode ser ocasionado pelo acoplamento da rotação do centro de massa da molécula com o seu momento angular, conhecido com acoplamento de Coriolis. Este tipo de efeito e outros que resultem num "splitting" destas linhas podem ser estudadas através de espectroscopia de alta resolução.

A seguir faremos um pequeno estudo deste sistema, apresentando os resultados mais importantes obtidos por nós, confrontando-os com os resultados presentes na literatura.

### VI.1.1- ESTRUTURA ELETRÔNICA

Os orbitais das moléculas triatômicas, podem ser expressos a partir de combinações de orbitais atômicos. O problema é bem mais complicado devido ao número de possibilidades

***Tabela VI.1.1**- Energias para os estados excitados do $Na_3$($cm^{-1}$ vácuo)*

| Estado Excitado | Energia($cm^{-1}$) |
|---|---|
| 1 | 4839 |
| 2 | 10484 |
| 3 | 12097 |
| 4 | 14517 |
| 5 | 16130 |
| 6 | 17743 |
| 7 | 19356 |
| 8 | 20969 |
| 9 | 21775 |
| 10 | 23388 |

existentes.

O cálculo teórico das energias destes estados é muito trabalhoso e requer o uso de rotinas computacionais. Em colaboração com P. Piquini do IFUSP, foram feitos cálculos para determinação das energias para os estados excitados, apresentados na tabela VI.1.1 .

O cálculo das energias foi feito a partir da determinação da geometria de mínima energia, um triângulo isóceles(simetria $C_{2v}$) devido à distorção causada pelo efeito Jahn-Teller. Usando-se o cálculo de Interação de Configurações( CI ), cujos vetores de entrada e saída foram obtidos através de um cálculo Hartree-Fock, determina-se as energias dos estados excitados em relação ao estado fundamental. Os estados 4, 5, 6 e 8 da tabela VI.1.1, correspondem às transições A,B,C e D, mostradas na figura VI.1.1. Para cada transição eletrônica há um conjunto de linhas rovibracionais(figura VI.1.2).

## VI.1.2- CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DO $Na_3$.

O principal problema para o desenvolvimento da espectroscopia no $Na_3$ foi a baixa densidade desta espécie presente no feixe supersônico. Isto fez com que a razão sinal/ruído na espectroscopia com dois campos fosse de no máximo 2 em condições extremas de operação do sistema, enquanto que para o $Na_2$ esta é da ordem de 20.

A razão $Na_2/Na_3$ no feixe supersônico é tanto maior quanto o grau de resfriamento deste (Figuras II.2.2 e II.2.3). Para que as densidades obtidas sejam bem próximas , o feixe supersônico deve ter um número de Mach acima de 20, o que só é obtido em expansões com gás de arraste e que para a taxa de bombeamento do nosso sistema, só pode ser obtida com

um ejetor de orifício menor que 50$\mu$m.

O menor furo que a oficina do DFCM tem condições de fazer é em torno de 150$\mu$m. Uma alternativa testada por nós foi a utilização de um laser de Nd-YAG pulsado, focalizado no ejetor por uma lente de foco apropriado, para a obtenção do diâmetro do orifício desejado. Nos testes realizados, os orifícios obtidos apresentavam um formato bastante irregular, inviabilizando seu uso na expansão.

### VI.1.3- RESULTADOS ASSOCIADOS AO $Na_3$

Na tabela VI.1.2, estão relacionadas as linhas correspondente ao estado excitado B,

***Tabela VI.1.2**- Linhas para a transição B ($cm^{-1}$ vácuo)*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 14896 | 15061 | 16010 | 16128 | 16230 | 16327 | 16435 |
| 14970 | 15152 | 16028 | 16132 | 16237 | 16364 | 16452 |
| 15025 | 15164 | 16050 | 16142 | 16249 | 16372 | 16473 |
| 15031 | 15172 | 16078 | 16162 | 16254 | 16382 | 16487 |
| 15046 | 15996 | 16112 | 16188 | 16276 | 16400 | 16500 |
| 15052 | 15998 | 16124 | 16218 | 16296 | 16411 | 16594 |

obtidas da referência(11).

As linhas situadas entre 16132 e 16124$cm^{-1}$ estão no final da banda 14 do estado A$\Sigma$

do $Na_2$ , não havendo portanto superposição de espectros nesta região que possam complicar a análise do espectro de Fluorescência Ressonante.

Espectros de campo duplo feitos nas regiões indicadas pelas figuras VI.1.3 e VI.1.4 não revelaram a presença de nenhuma transição acoplada entre as linhas observadas pelo espectro de Fluorescência Ressonante. Estas linhas do espectro de Fluorescência Ressonante devem ser originárias do $Na_3$, já que o $Na_2$ não possue nenhuma transição eletrônica opticamente acessível nesta região.

Foi observado para o $Na_3$[11], obtido a partir de expansões com baixo grau de resfriamento($M < 10$), a presença de uma estrutura de bandas difusa(FiguraVI.1.5), o que

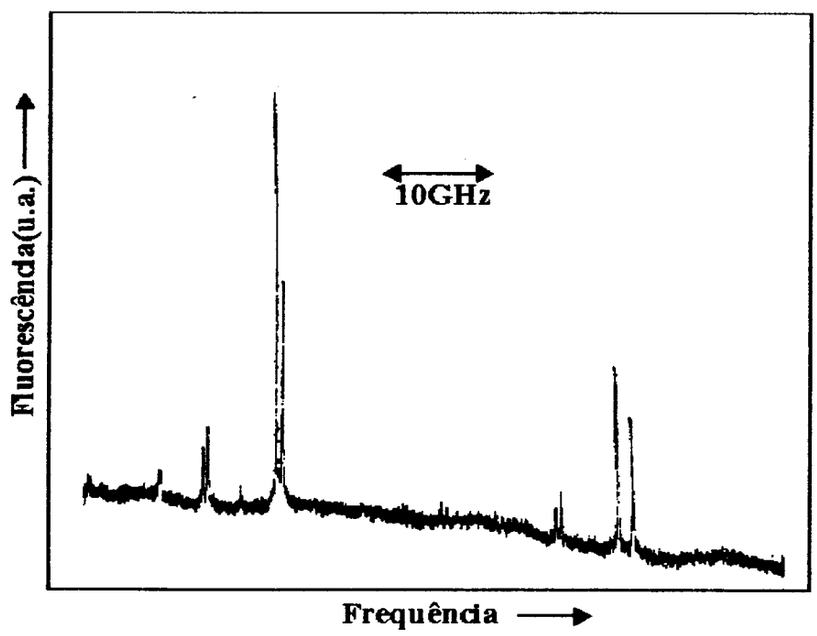


***Figura VI.1.3**- Espectro de Fluorescência Ressonante no feixe(M=8), na região de 16124cm$^{-1}$(vácuo)*

pode ocasionar a perda da estrutura rotacional, observada na figura VI.1.2, e dificultar o entendimento dos espectros observados.

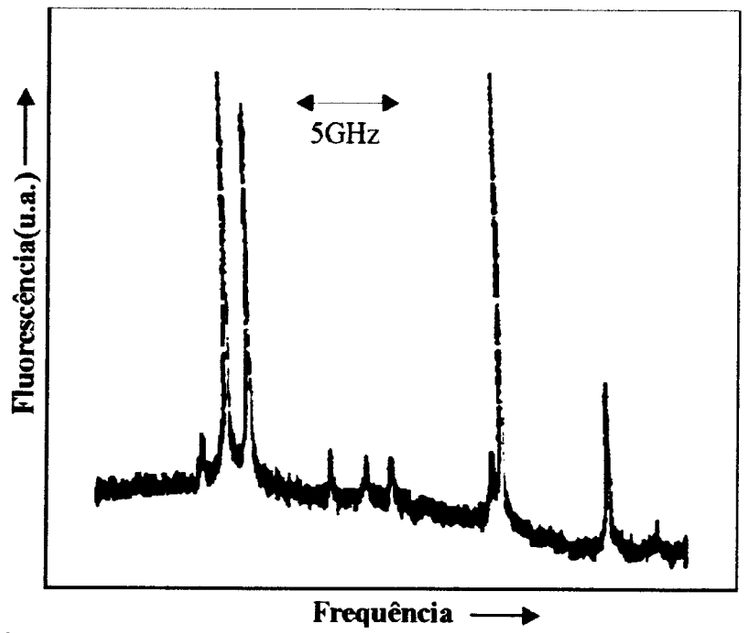


***Figura VI.1.4-*** *Espectro de Fluorescência Ressonante no feixe(M=8), na região de 16127cm$^{-1}$(vácuo)*

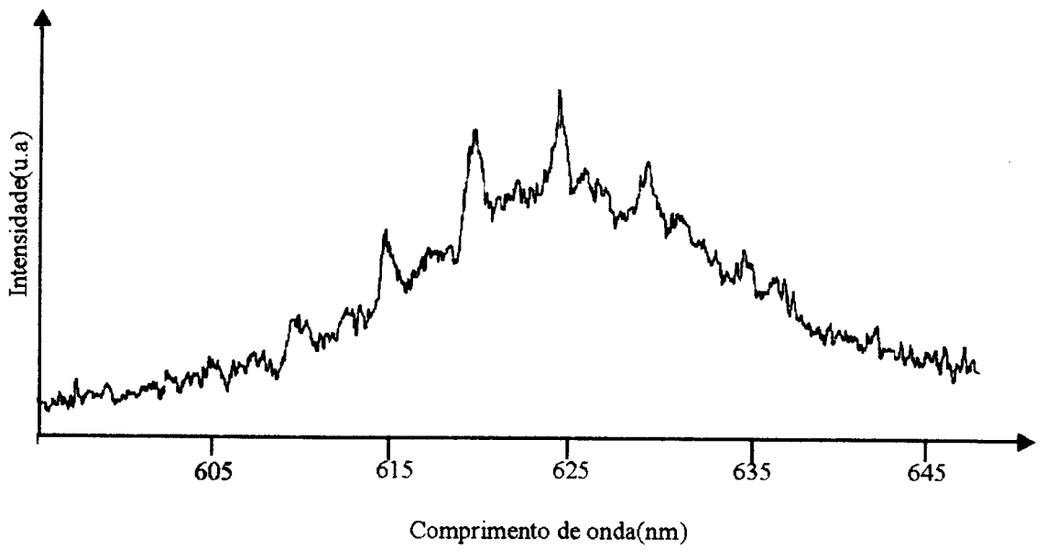


***Figura VI.1.5-****Espectro do $Na_3$, obtido para uma expansão com M=10.(retirado da ref. (11)).*

## VI.2- ESPECTROSCOPIA COM RADIOFREQUÊNCIA NO $Na_2$

No capítulo V apresentamos um método para obtenção de franjas de interferência a partir da modulação espacial da população. O objetivo inicial era tentar resolver a estrutura hiperfina do $Na_2$ usando transições Raman Estimulado em regiões separadas, já que para o estado fundamental $X^1\Sigma^+_g$ a separação entre subníveis é da ordem de algumas dezenas de KHz. Para surpresa nossa obtivemos o efeito da modulação espacial e nenhuma evidência do sinal proveniente da estrutura hiperfina, que deveria ocasionar um deslocamento das franjas para $\Delta \neq 0$.

O método de espectroscopia de Rádiofrequência com detecção óptica foi desenvolvida inicialmente por S.D.Rosner[28] e colaboradores e pode representar uma solução real para a resolução da estrutura hiperfina do $Na_2$. O método aplicado em conjunto com um laser de corante sintonizável permite um estudo sistemático das transições rovibracionais, ajudando na determinação das contribuições responsáveis pelo aparecimento das estruturas hiperfinas da molécula.

Moléculas diatômicas de Sódio tem um spin nuclear total igual a 0 ou 2(para valores pares do momentum angular J do estado fundamental). A abertura dos subníveis hiperfinos para um estado molecular tipo $\Sigma$ é da ordem de 1/1000 menor que para os átomos livres, isto porque os elétrons mais externos têm um momentum magnético da ordem do magneton nuclear. A separação entre as componentes hiperfinas é devida a três tipos de interação interna da molécula: quadrupolo elétrico nuclear, acoplamento spin-rotação e interação spin-spin. A parte da Hamiltoniana correspondente à interação hiperfina é escrita como :

$$H_{hfs}=H_q+H_{sr}+H_{ss} \qquad \text{(VI.2.1)}$$

O termo mais importante é o termo $H_q$ que representa o quadrupolo-elétrico nuclear, a seguir o termo de acoplamento spin-rotação $H_{sr}$ e por fim o termo de acoplamento spin-spin $H_{ss}$, que tem uma contribuição da ordem de 100Hz na abertura total dos níveis. A possibilidade de acesso a diferentes J pode permitir a observação da contribuição do termo spin-rotação com relação ao termo de quadrupolo-elétrico.

## VI.2.1- DESCRIÇÃO DO MÉTODO

O método de espectroscopia de rf com detecção óptica(LRDR) é baseado no método de Ressonância Magnética num feixe atômico desenvolvido I.Rabi[29]. O método utiliza dois campos de laser sintonizados na transição desejada em substituição aos magnetos de entrada e saída. Entre as duas regiões há um solenóide responsável pela produção do campo de rádio-frequência.

Na região A a molécula de $Na_2$, no estado fundamental é excitada pelo laser para o estado excitado. Devido ao bombeamento óptico existente durante o trânsito pela região e a variação da probabilidade de absorção dos vários subníveis do estado com relação ao número quântico magnético, estes serão repopulados diferentemente ao final desta região. Ao cruzar a região B, um segundo feixe proveniente do mesmo laser faz a análise da população deste nível, através da fluorescência induzida. Se a frequência do campo de rf na região C coincidir com a separação dos subníveis, a população será redistribuida, ocasionando num aumento na fluorescência total detectada na região B.

A largura de linha do proceso é determinada pelo tempo de trânsito da molécula pelo campo de rádio-frequência.

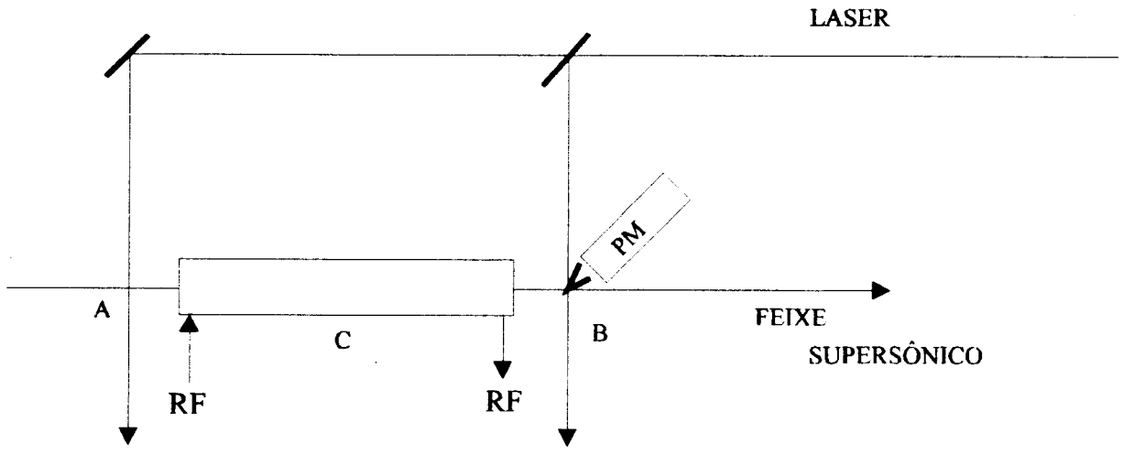


***Figura VI.2.1**- Esquema do experimento.*

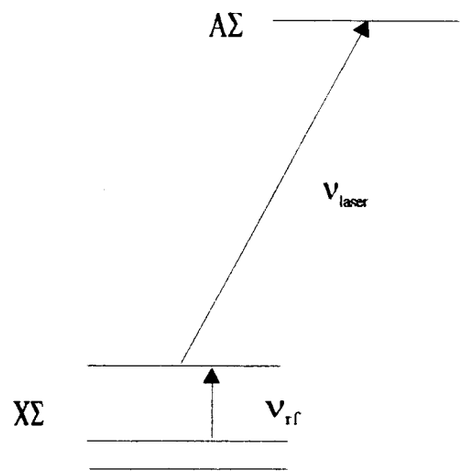


***Figura VI.2.2**- Esquema para transições com rf para o $Na_2$.*

## VI.2.1- MONTAGEM EXPERIMENTAL

O sistema de produção do feixe supersônico é o mesmo descrito no item(II.3), com algumas adaptações na câmara secundária para a introdução da bobina de rádio-frequência.

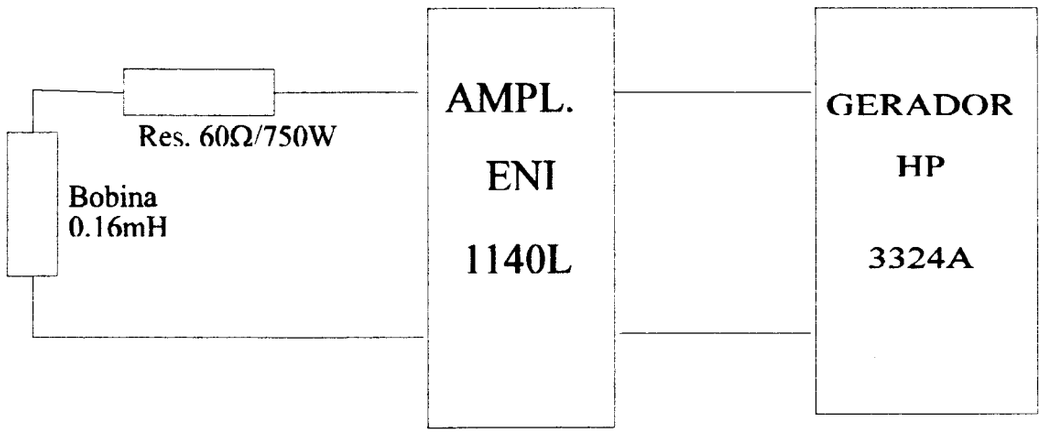


***Figura VI.2.3**- Esquema de circuito de alimentação para a bobina.*

A bobina de rf foi enrolada sobre um suporte de PVC com uma extensão de 30cm(240 voltas de fio 17). O campo produzido é da ordem de 10Gauss/A, com uma indutância de 0.16mH e uma capacitância parasita de alguns nF(na faixa de 100KHz). O baixo valor da capacitância parasita permitiu que as espiras fossem enroladas juntas, proporcionando assim uma maior uniformidade do campo no interior da bobina.

A resistência de 60Ω/750W em série com a bobina de rf tem a função de, além de aumentar a carga real na saída do amplificador, diminuir o fator de qualidade do circuito, fazendo com que a amplitude do sinal permaneça constante para varreduras de até 200KHz, servindo também para determinar a corrente total que circula a bobina e consequentemente a magnitude do campo.

O acréscimo de sinal na região B é da ordem de 0,3% do sinal total, proveniente da fluorescência da transição, ou seja, muito menor que o sinal de "background" vindo da luz espalhada no sistema. Para discriminar este sinal utilizamos um esquema similar ao usado na detecção das franjas de Ramsey(item(III.3.2)). O tempo para cada varredura da rádio frequência é de 100ms.

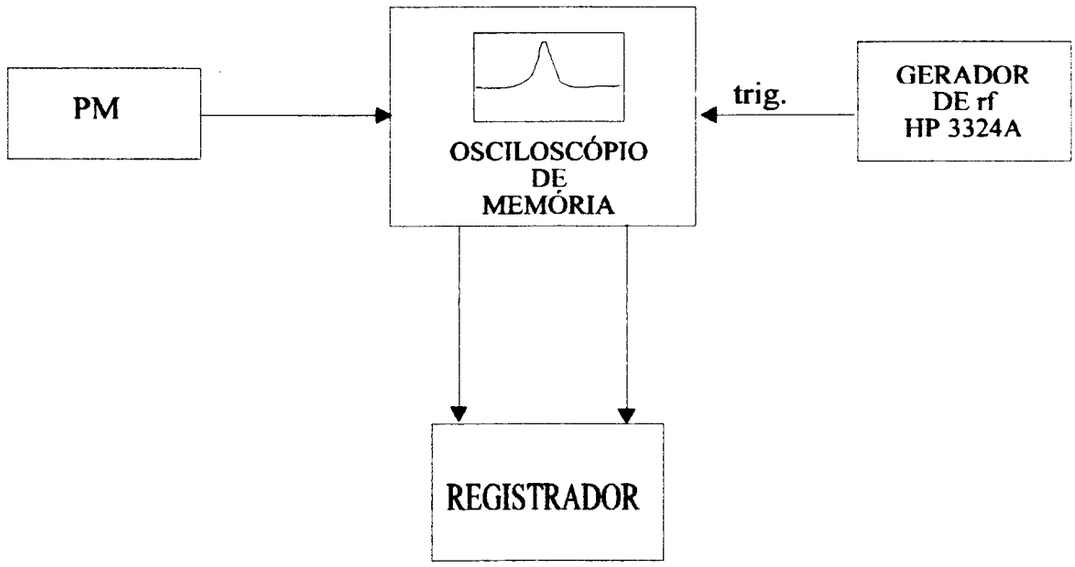


***Figura VI.2.4**- Diagrama de blocos para o sistema de aquisição do sinal.*

Para tempos de integração da ordem de 10 minutos, o sinal resultante do processo foi observado.

## VI.2.3- RESULTADOS PRELIMINARES

Procedendo como descrito nos itens anteriores, obtivemos o espectro da figura VI.2.5, para a linha $J=4$ e $v''=0$ do estado fundamental $X^1\Sigma^+_g$ .

Uma evidência concreta de que estes espectros são provenientes de transições induzidas pela rf entre os níveis hiperfinos é o espectro (a), no qual as linhas observadas mostram sua dependência com a presença do feixe na região A, característica do método de Rabi. Outra evidência de que as linhas são provenientes do efeito esperado é a largura apresentada pelas duas linhas observadas, com valores de 4.3KHz, em concordância com a resolução teórica do aparato(4KHz).

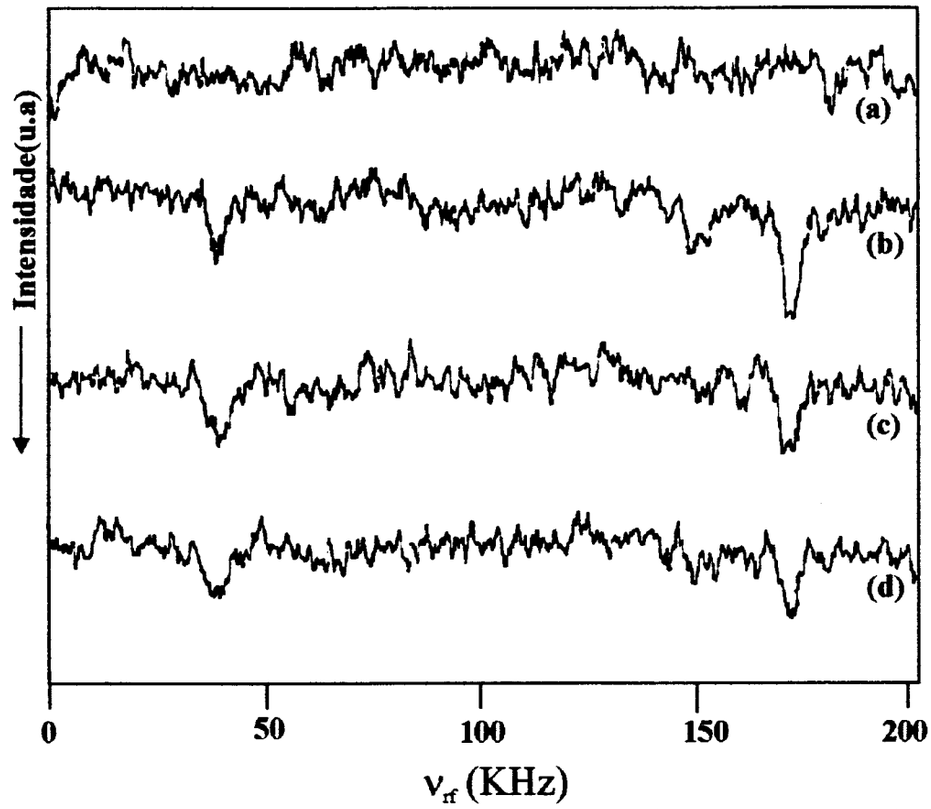


***Figura VI.2.5**- Espectro de rf para J=4 e v"=0.(a) Sem o laser na região A. Com o laser na região A: (b)B=25Gauss, (c) B=85Gauss e (d) B=125Gauss.*

Os espectros obtidos ainda são pouco nítidos, porém apresentam uma evidência clara do efeito esperado. Para sua implementação é necessário um estudo sistemático para várias transições da molécula de $Na_2$ e a interpretação dos resultados obtidos.

## VII- COMENTÁRIOS FINAIS

A contribuição maior do trabalho realizado foi a implementação de métodos de espectroscopia de alta resolução em sistemas atômicos e moleculares.

As medidas feitas no átomo de Sódio, relacionadas no capítulo III, já são bem conhecidas na literatura e seu objetivo principal foi o de desenvolver os métodos de campo duplo para serem aplicados aos aglomerados de Sódio. A estrutura do dímero de Sódio já foi intensamente estudada a partir de métodos como: *Fluorescência Induzida por Laser, Ionização por dois fótons seguida de espectroscopia de massa e Fluorescência Ressonante.* A utilização de métodos de camplo duplo no $Na_2$ mostrou a possibilidade de simplificação do espectro de Fluorescência Ressonante através da identificação de transições acopladas pelos processos Raman Estimulado e Depopulação Óptica. A espectroscopia com transições Raman na molécula de Sódio, poderá resultar na determinação de constantes moleculares mais precisas que as existentes na literatura, desde que implementada em conjunto com uma técnica que permita determinar a posição absoluta do laser com uma precisão da ordem de sua largura de linha.

A observação de padrões de interferência devido à modulação espacial da população mostrou a possibilidade de se obter franjas de interferência sem que haja necessariamente coerência entre estados atômicos. O fato das franjas estarem centradas na frequência zero impossibilita sua utilização na obtenção de padrões de frequências. O surpreendente porém

é a possibilidade de se obter ressonâncias subnaturais para qualquer tipo de transição, para separações da ordem de centímetros entre as regiões de interrogação.

Os métodos espectroscópicos utilizados por nós ganharam destaque nos últimos cinco anos, com a possibilidade de aplicação em conjunto com técnicas de resfriamento e aprisionamento de átomos neutros, a partir da pressão de radiação. O uso de átomos ultra-frios possibilita a eliminação de vários fatores que ocasionam o alargamento de linha, principalmente o efeito Doppler e o alargamento devido ao tempo de trânsito, criando-se um regime novo imaginado somente em modelos teóricos. Medidas de alta resolução nestes sistemas podem levar ao melhoramento de teorias, bem como ao estabelecimento de padrões de frequência cada vez mais precisos. A identificação das transições do $Na_2$ no feixe supersônico poderá servir de subsídio para a identificação de aglomerados formados em armadilhas magneto-ópticas, através de colisões ultra-frias.

No Brasil apenas dois grupos estão envolvidos em linhas de pesquisas relacionadas com espectroscopia de alta resolução a laser. Um deles é o nosso próprio grupo, liderados pelos Profs. Vanderlei S. Bagnato e Sérgio C. Zílio e o outro é o grupo dos Profs. Daniel Pereira e Artêmio Scalabrin na Unicamp. Trabalhos relacionados com espectroscopia de alta resolução estão começando a ser desenvolvidos e as técnicas por nós implementadas podem proporcionar subsídios para trabalhos futuros nesta linha.

## VIII- REFERÊNCIAS

(1)- M.A. Kasevich, E.Riis, S.Chu and R.G.DeVoe, Phys.Rev.Lett. **63**,612(1989).

(2)-J.E.Thomas, S.Ezekiel, C.C.Leiby,Jr., R.H.Picard and C.R.Willis, Opt. Lett. **6**, 298 (1981).

(3)-J.E.Thomas, C.C.Leiby,Jr., S.Ezekiel ,R.H.Picard and C.R.Willis, Phys.Rev.Lett. **48**, 867 (1982).

(4)-N.F.Ramsey, Molecular Beams(Oxford U. Press, London, 1963).

(5)-R. Campargue, J. Chem. Phys. **52**,1795(1970).

(6)-R.Campargue, Rev. Sci. Instrum. **35**,111(1964).

(7)-J.B.Anderson and J.B.Fenn, Phys. Fluids. **8**, 780 (1965).

(8)-E.W.Becker, E.K.Bier and W. Henkes, Z. Phys. **146**, 333(1956).

(9)- O.Hagena, Phys. Fluids. **17**, 894(1974).

(10)-L.Wöste, Properties of Clusters in the Gas Phase( Nato-series Academic Press New York, 1986).

(11)- G.Delacretaz and L.Wöste, Sur. Sci. **156**,770(1985).

(12)- S. C. Zilio, E. C. Monteiro, E. Marega Jr., V .S. Bagnato, Rev. Fis. Aplic. e Instrum. **6**, 130(1991).

(13)-P.R.Hemmer, G.P. Ontai and S. Ezequiel, J.Opt.Soc.Am. B **3**,219(1986).

(14)-A.Yariv, Quantum Electronics(J. Wiley & Sons New York, 1975).

(15)- W.Demtröder, M.McClintock and R.N.Zare, J. Chem. Phys. **51**,5495(1969).

(16)- W.Demtröder and M. Stock, J. Mol. Spectr. **55**,476(1975).

(17)-P.Kush and M.M. Hessel, J. Chem. Phys. **68**,2591(1978).

(18)-S.Gerstenkorn e P.Luc, Absolute Iodine Standard Measured, Laboratoire Aime Cotton, Orsay, France.

(19)-P.Kush and M.M. Hessel, J. Chem. Phys. **63**,4087(1975).

(20)-J.L.Gole, G.J.Green, S.A.Pace and D.R.Preus, J.Chem.Phys. **76**,2247(1982).

(21)-Y.B.Blaklanov, V.P.Chebotayev and B.Y. Dubertsky, Appl. Phys. **11**,201(1976).

(22)-J.C. Bergquist, S.A. Lee and J.L. Hall, Phys.Rev. Lett. **38**,159(1977).

(23)-M.M. Salour and C.C. Tannoudji, Phys.Rev. Lett. **38**,757(1977).

(24)-D.J.Heizen,J.J.Childs,J.E.Thomas and M.S. Feld, Phys.Rev.Lett. **58**,1320(1987).

(25)-M.Broyer,G.Delacretaz,P.Labeastie,J.P.Wolf and L.Wöste, J. Phys. Chem. **91**, 2626 (1987).

(26)-H.Foth, J.M.Gress, C.Hertzler and W. Demtröder, Z.Phys.D. **18**,257(1991).

(27)-G.Delacretaz, E.R.Grant, R.L.Whetten, L.Wöste and J.W.Zwanzinger, Phys. Rev. Lett. **56**,2598(1986).

(28)-S.D.Rosner, R.A.Helt and T.D.Gaily, Phys. Rev. Lett. **35**,785(1975).

(29)-I.I.Rabi, J.R.Zacharias, S.Millmann and P.Kush, Phys.Rev. **53**,318(1938).

## APÊNDICE A- INSTRUMENTAL ÓPTICO

Este complemento ao texto tem como objetivo dar detalhes e características dos instrumentos utilizados no desenvolvimento das técnicas espectroscópicas: Laser de corante e Modulador eletro-óptico.

### A-1 . LASER DE CORANTE

O laser de corante é o principal instrumento utilizado no nosso trabalho, tanto para detecção como na espectroscopia do feixe. Foram utilizados dois lasers de corante comerciais Coherent CR699-21 em forma de anel, estabilizados em frequência( o diagrama óptico esta esquematizado na figura A.1.1 ) . Os lasers de corante são bombeados por dois lasers de Argônio Coherent série Innova(25 Watts). As características básicas dos lasers de corante estão especificadas na tabela A.1.1 .

O estreitamento da largura de linha é feito pelo filtro birrefringente e pelos elementos intracavidade(etalon fino e o etalon grosso). O filtro birrefringente também é responsável pela sintonização do laser dentro da curva de ganho do corante.

A estabilização do laser em frequência é feita através de um sinal de realimentação

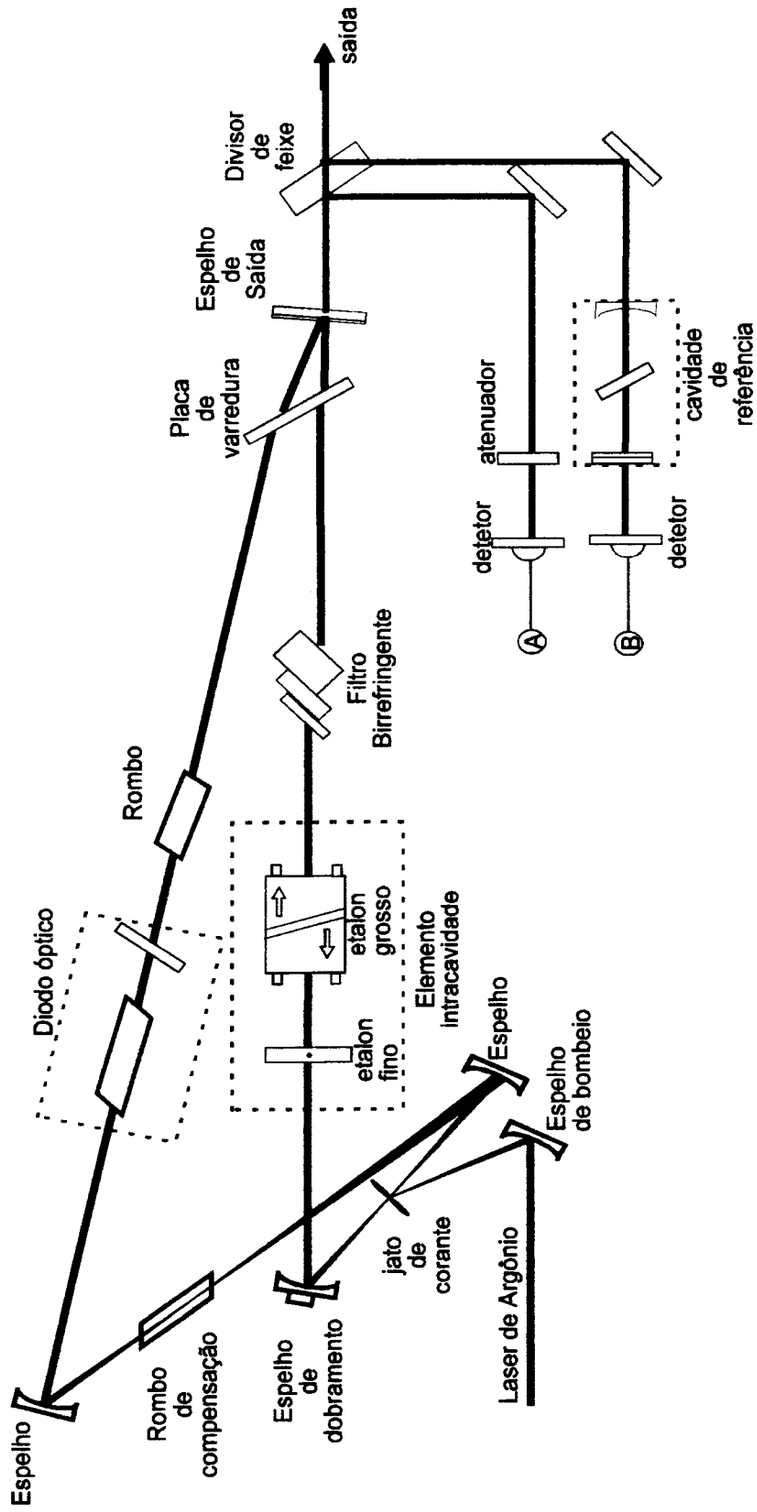


***Figura A.1.1**- Diagrama óptico do laser de corante CR699-21.*

***Tabela A.1.1**- Características de operação do laser de corante CR699/21.*

| Corante | Rodamina 6-G |
|---|---|
| Intervalo de operação | 570-630nm |
| Potência de bombeio(Ar-514nm) | 6.0 Watts |
| Potência no máximo da curva de ganho do corante(590nm) | 800mW |
| largura de linha estabilizada | 1 MHz |
| Varredura contínua estabilizado | 30 GHz |

aos elementos ativos do laser(etalons, placa de varredura e o espelho de dobramento), provindo da cavidade de referência.

Uma das dificuldades encontradas na espectroscopia molecular foi o pequeno intervalo de varredura contínua do laser(30 GHz $\approx$ 1 $cm^{-1}$) quando estabilizado. Neste intervalo os dados obtidos são incompletos para a análise da estrutura rotovibracional da molécula.

## A-2. O MODULADOR ELETRO-ÓPTICO

O modulador eletro-óptico[12] é um dispositivo que utiliza a propriedade de certos materiais suceptíveis à modulação do seu índice de refração quando sujeitos a campos elétricos alternados, para a geração de uma frequência óptica a partir de um feixe de luz

monocromático. A frequência óptica gerada é temporalmente correlacionada à frequência do campo incidente, efeito que permite a eliminação da largura de linha dos campos na espectroscopia Raman Estimulado.

Os meios utilizados para a construção de moduladores eletro-ópticos são cristais anisotrópicos, que têm como característica básica o não paralelismo entre a polarização induzida pela radiação e o campo de radiação, que são relacionados por um tensor (3x3)$\{\epsilon_{kl}\}$, de modo que $D_k = \epsilon_{kl}E_l$, sendo $D_k$ as componentes do vetor deslocamento e $E_l$ as componentes do campo de radiação. Alternativamente, o meio anisotrópico pode ser caracterizado pelo elipsóide de índices de refração, escrito na forma

$$\frac{x^2}{n^2_x}+\frac{y^2}{n^2_y}+\frac{z^2}{n^2_z}=1 \qquad \text{(A-1)}$$

No caso em que $n_x = n_y \neq n_z$ temos um cristal uniaxial, cujo eixo de simetria (z) é chamado de eixo óptico. O índice de refração para a luz polarizada nesta direção é denominado de extraordinário ($n_e$), enquanto que para a luz com polarização x e y tem-se o índice de refração

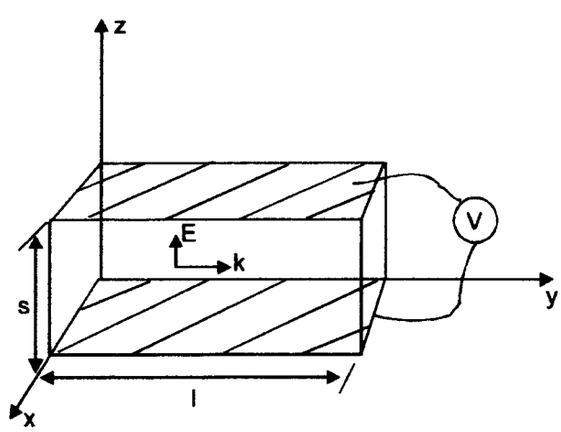


***Figura A.2.1**- Propagação de uma onda eletromagnética ao longo de um cristal eletro-óptico.*

ordinário ( $n_o$). Esta anisotropia dá origem ao fenômeno conhecido por birrefringência.

Consideremos uma onda plana propagando-se por um cristal uniaxial ao longo do eixo y e com polarização na direção do eixo óptico z, conforme mostra a figura A.2.1. Na ausência de campo elétrico, o índice de refração para esta polarização é $n_e$ e a fase do campo elétrico que se propaga no meio é $\phi_0 = k_0 n_e l - \omega_0 t$ , onde l é o comprimento do cristal, $\omega_0$ é a frequência da luz incidente e $k_0$ é o vetor de onda no vácuo. Com a aplicação de um campo elétrico externo E(t)=V(t)/s (V(t) é a tensão e s a espessura do cristal) na direção z, o índice de refração naquela direção é alterado para $n(t) = n_e + \alpha E(t)$, onde $\alpha$ representa a resposta do meio ao campo elétrico aplicado, dado por

$$\alpha = \frac{n_e^3 r_{zz} l}{2} \tag{A-2}$$

onde $r_{zz}$ é a componente de tensor eletro-óptico relativo ao caso que tanto o campo externo como a polarização da luz estão ao longo do eixo z. Nesta situação, a fase da onda é

$$\phi(t) = k_0 n_e l - \omega_0 t + k_0 \alpha E(t) \tag{A-3}$$

Assim, a modulação do índice de refração produz uma modulação de fase que dá origem a novas frequências. Isto se deve ao fato que a frequência de uma nova onda eletromagnética é dada pela relação de dispersão $\omega = -d\phi/dt$, e a presença de E(t) na eq.(A-3) gera um termo extra além de $\omega_0$.

Dois casos de interesse prático devem ser considerados. No primeiro deles temos a aplicação de uma voltagem tipo rampa(dente de serra), tal que o campo elétrico é dado por: $E(t) = \beta t$ . Desta forma, a frequência da onda eletromagnética passa a ser

$$\omega = -\frac{d\phi}{dt} = \omega_0 - k_0 \alpha \beta \tag{A-4}$$

isto é, o cristal eletro-óptico produz um pequeno deslocamento da frequência da luz,

proporcional à inclinação da rampa, como mostra a Figura A.2.2 .

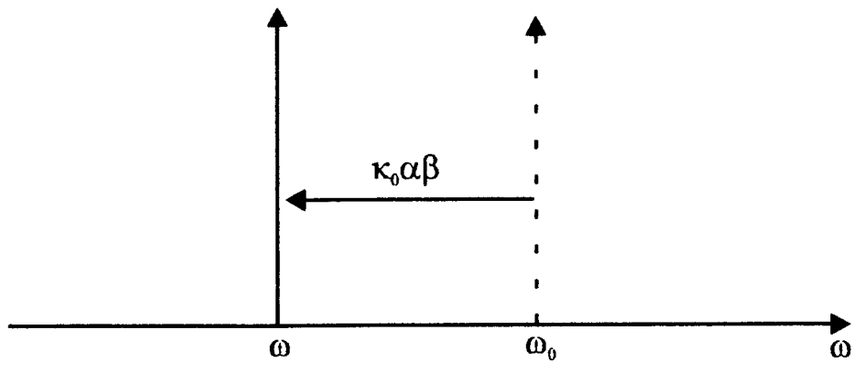


***Figura A.2.2**- Alteração da frequência da luz ao passar por um cristal eletro-óptico submetido a uma voltagem tipo rampa.*

A segunda maneira de operar o modulador é aplicando uma voltagem senoidal $V(t)=V_0 sen\Omega t$, onde $\Omega$ é uma rádio-frequência da ordem de algumas centenas de MHz. Neste caso a frequência da onda fica modulada da seguinte forma

$$\omega(t)=\omega_0-k_0\alpha\left(\frac{V_0}{s}\right)\Omega\cos\Omega t \qquad \text{(A-5)}$$

Para entendermos como esta modulação altera o espectro de frequência da onda monocromática, vamos considerar uma onda plana que já percorreu toda a extensão do cristal. Nesta situação temos

$$E=E_0\exp\left[i[k_0n_el-\omega_0t+k_0\alpha\left(\frac{V_0}{s}\right)sen\Omega t]\right] \qquad \text{(A-6)}$$

O termo senoidal da exponencial pode ser expandido numa série de funções de Bessel da forma

$$\exp[i\delta sen\Omega t]=\sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\delta)\exp[-in\Omega t] \qquad \text{(A-7)}$$

onde $\delta=k_0\alpha(V_0/s)$, ou seja, o campo elétrico emergente é composto por vários termos com frequências diferentes

$$E=E_0e^{ik_0\pi_e l}\{J_0(\delta)e^{-i\omega_0 t}+J_{-1}(\delta)e^{-i(\omega_0+\Omega)t}+J_{-}1(\delta)e^{-i(\omega_0-\Omega)t} \\ +J_2(\delta)e^{-i(\omega_0+2\Omega)t}+J_{-2}(\delta)e^{-i(\omega_0-2\Omega)t}+.....\} \qquad \text{(A-8)}$$

que corresponde a uma onda emergente que distribui sua energia ao longo de várias frequências geradas a partir da frequência central $\omega_0$ . Fisicamente temos uma frequência central com várias bandas laterais("side-bands") cujas amplitudes relativas dependem das amplitudes das funções de bessel de várias ordens, com argumento $\delta$ (figura A.2.3).

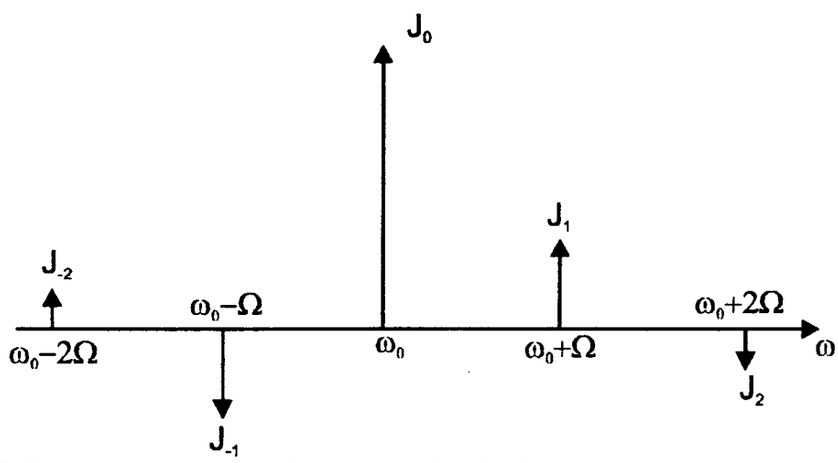


***Figura A.2.3**- Geração de novas frequências(bandas laterais) através de modulação eletro-óptica por uma voltagem senoidal.*

Para obter altos índices de modulação, faz-se necessário a utilização de campos relativamente elevados, o que pode ser obtido com o uso de cavidades ressonantes. Nesta situação, o meio eletro-óptico é parte da cavidade, onde o campo de modulação no interior é muito maior do que no exterior.

Os moduladores utilizados por nós foram montados a partir de cristais de $LiTaO_3$ , numa cavidade de cobre conforme descrito na referência (12). A frequência da cavidade fica em torno de 1.7 GHz, que corresponde a abertura hiperfina do estado fundamental do Sódio. Para modulação da frequência foram utilizados dois geradores Fluke 6060B.