

2 Fundamentos Teóricos

Este capítulo apresenta a teoria necessária para fundamentar as técnicas usadas para o desenvolvimento do padrão de referência metrológica de frequência laser. O presente capítulo está dividido em 3 partes: Na primeira parte é abordada, uma descrição da molécula de Iodo: estrutura fina e hiperfina. Na segunda parte o alargamento Doppler e uma análise dos elementos que contribuem ao alargamento das linhas de transição são apresentados. Na terceira parte, a técnica de espectroscopia de absorção saturada, considerando o efeito Doppler e a técnica de detecção 3f são descritos.

2.1. Molécula de Iodo

A molécula de Iodo é formada por dois átomos idênticos A e B, cada uma com 53 elétrons. A partir de combinações lineares de seus orbitais atômicos (LCAO), se podem formar diferentes orbitais moleculares (MO). A combinação dos dois átomos de iodo é obtida através da configuração de seus 7 elétrons de valência: $(5s)^2(5p_x)^2(5p_y)^2(5p_z)^1$. A Figura 2.1 mostra os orbitais da configuração eletrônica da molécula de Iodo. A representação eletrônica representada pela forma abreviada mpqn (2440, 2431,...) se deriva da notação $(\sigma_g)^m(\pi_u)^p(\pi_g^*)^q(\sigma_u^*)^n$ que foi dada por Mulliken, em 1928 [13] em junção com a notação do caso “c” de Hund [9] de onde os estados etiquetados com Ω_i refletem a projeção do momento angular eletrônico total do número quântico (Ω) e “i” indica a simetria com respeito à inversão (i=g ou u). Por exemplo, o estado eletrônico excitado menor do I_2 que se deriva da configuração eletrônica $(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_g^*)^3(\sigma_u^*)^1$ é o estado 2431 representado espectroscopicamente

por $(A)^3\Pi_{2u}$. A representação espectroscópica de uma molécula é dada por $^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega g/u}^{+/-}, [9]$, onde:

Λ , momento angular orbital dos elétrons (constante de movimento)

2S+1, a multiplicidade do estado, S é o spin total de todos os elétrons da molécula,

+/-, indica que os estados eletrônicos são degenerados

g, significa que a função eletrônica é par ou ímpar.

Ω , momentum angular total, $\Omega = \Lambda + \Sigma$, Σ é a projeção do spin total S , sobre o eixo internuclear.

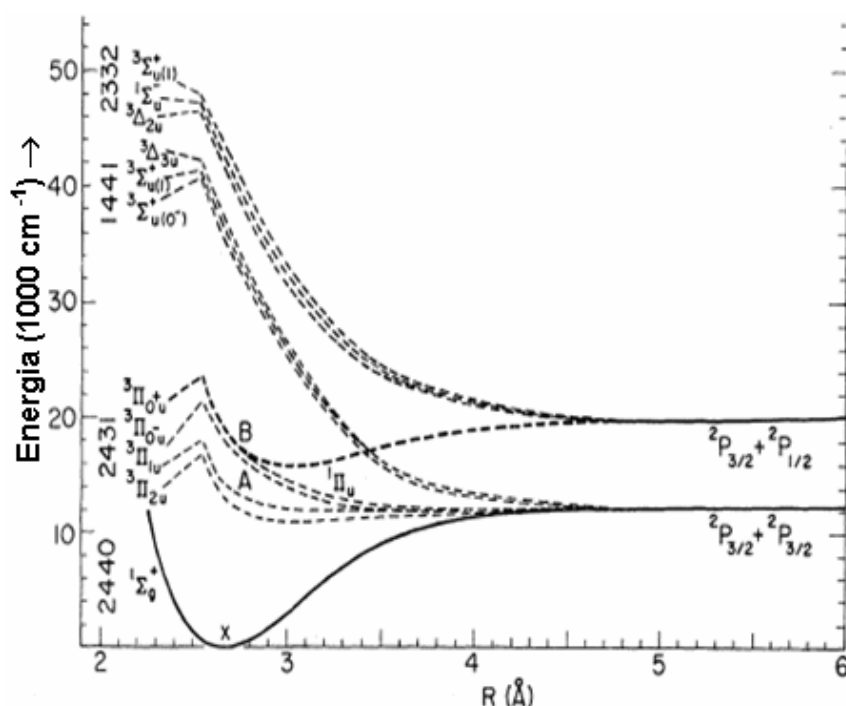


Figura 2.1. Orbitais moleculares da molécula de iodo [16].

As transições do iodo do estado excitado (A, B^*) $^3\Pi_{0u}^+$ ao estado fundamental (X) $^1\Sigma_g^+$, às vezes conhecidas simplesmente por B e X respectivamente, são fortes e tem sido objeto de estudo de muitas áreas, como por exemplo, em espectroscopia não linear [45],[48],[51] e são estudadas também nesta dissertação.

* As letras A,B,C, ...indicam estados com a mesma multiplicidade $(2S+1)$.

2.2.

Transições eletrônicas na molécula de iodo

A absorção da radiação no visível pelas moléculas de iodo produz a emissão de um espectro que envolve a espectroscopia eletrônica, vibracional e rotacional: **Espectros rotacionais** causados pela rotação das moléculas: Somente o número quântico rotacional J muda nessas transições. Devido à massa elevada do iodo a estrutura rotacional não é resolvida, mas é responsável pela forma de dente de serra das componentes vibracionais do espectro eletrônico (ver Figura 2.2) [19]. **Espectros ro-vibracionais**, surgem devido à vibração dos átomos dentro das moléculas com a superposição de bandas rotacionais. Consistem de transições dos níveis rotacionais de dois estados vibracionais de um mesmo nível eletrônico. Mudam os números quânticos J e v , onde v caracteriza os níveis vibracionais quantizados e **Espectros eletrônicos** conectados com as transições eletrônicas sobre as quais estão superpostas as vibrações e rotações moleculares, consistem de transições entre os níveis rotacionais dos vários níveis vibracionais de dois estados eletrônicos diferentes. Em geral os três números quânticos mudam nessas transições: N , J e v (ver Figura 2.3). As transições obedecem a regras de seleção que satisfazem o princípio de Franck-Condon [9].

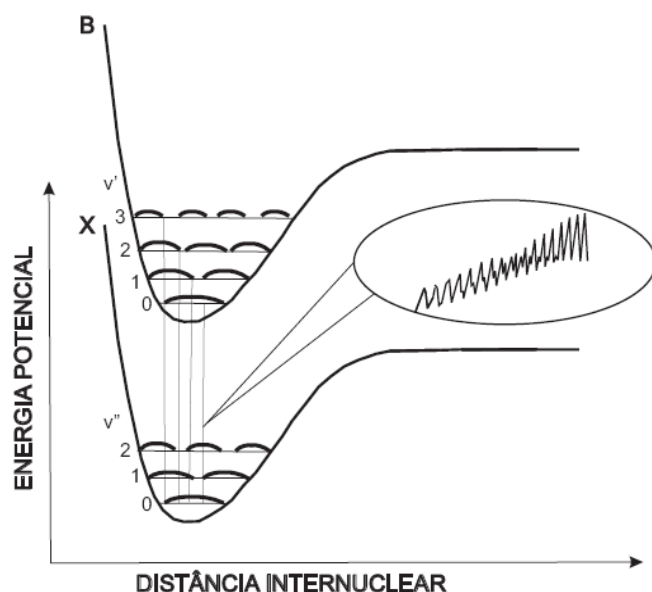


Figura 2.2. Curva de energia potencial para o I_2 . A figura mostra o espectro das componentes vibracionais em forma de dente de serra resultado da superposição entre as bandas das transições $(v'-0)$, $(v'-1)$ e $(v'-2)$, sendo a superposição maior no meio da região.

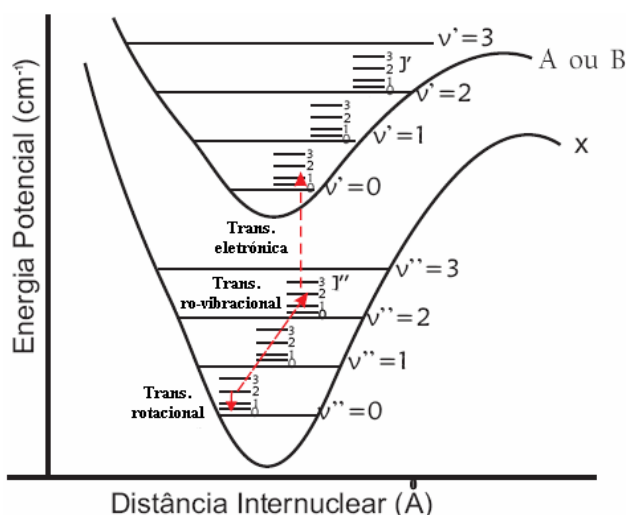


Figura 2.3. Níveis vibracionais (v) e rotacionais (J) de dois estados eletrônicos de uma molécula de iodo. As três setas indicam (da esquerda para a direita) transições rotacional, rotacional-vibracional e eletrônica da molécula.

Podemos expressar a energia total de excitação de uma molécula, com boa aproximação, como a soma das energias de excitações parciais dos níveis eletrônico, vibracional e rotacional, respectivamente: $E = E_e + E_v + E_r$, ou em unidades de comprimento de onda, em aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever respectivamente como:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (2.1)$$

Para estimar as energias vibracionais e rotacionais permitidas da molécula diatômica de iodo em diferentes estados eletrônicos, usando o modelo do rotor vibrando apresentado na referência [9], temos que $G(v)$ e $F_v(J)$ são dados por:

$$G(v) = w_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.2)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.3)$$

Na Eq.2.2 as expressões $w_e(v+1/2)$, $w_e x_e(v+1/2)^2$, $w_e y_e(v+1/2)^3$, ... representam os valores de energia do oscilador anarmônico, onde w_e representa a frequência harmônica e x_e , y_e são as constantes de anarmonicidade. Na Eq.2.3, J é o número quântico rotacional, B_v e D_v são constantes rotacionais usadas para um cálculo mais exato da energia rotacional.

Em ordem decrescente as magnitudes das energias eletrônica, vibracional e rotacional são $F_v(J) \ll G(v) \ll T_e$.

As linhas de absorção visíveis na molécula de I_2 ocorrem a partir de transições desde um nível ro-vibracional, (v'', J'') , do estado fundamental $(X)^1\Sigma^+_{0g}$ aos níveis ro-vibracionais, (v', J') , do estado excitado $(B)^3\Pi^+_{0u}$. Dentro de uma banda vibracional tal como $v'-v''$, as transições rotacionais permitidas são divididas em dois ramos de acordo as regras de seleção $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ [9]. O ramo P consiste de todas as transições rotacionais $\Delta J = -1$, e o ramo R consiste de todas as transições $\Delta J = +1$ como se mostra na Figura 2.4.

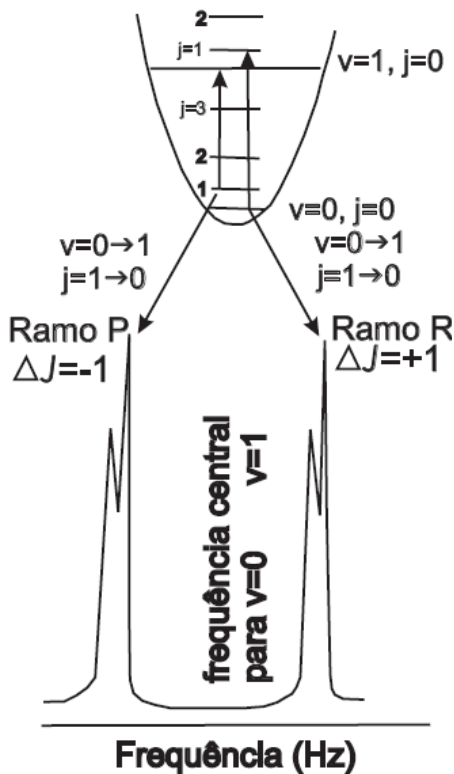


Figura 2.4. Bandas da estrutura fina rotacional de uma molécula diatômica.

Para uma banda vibracional específica, a energia dada na Eq. 2.3 em termos de comprimentos de onda para os ramos R e P são dados por:

$$\begin{aligned}
 \sigma_R(J) &= +B'_v(J+1)(J+2) - D'_v(J+1)^2(J+2)^2 \\
 &\quad - B''_v J(J+1) + D''_v J^2(J+1)^2 + \sigma_0(v', v'') \\
 \sigma_P(J) &= +B'_v J(J-1) - D'_v J^2(J-1)^2 \\
 &\quad - B''_v J(J+1) + D''_v J^2(J+1)^2 + \sigma_0(v', v'')
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Onde J é o número quântico rotacional do nível menor e a expressão $\sigma_0(v', v'')$ é a energia da banda vibracional fundamental.

Para nos referirmos a uma transição molecular, usaremos a notação $\Delta J(J'') v' - v''$ dada pelo BIPM na definição do metro [2]. Como exemplo, a linha R(56)32-0 que usaremos na estabilização do laser Nd:YAG de frequência dobrada, corresponde à transição a partir do estado eletrônico excitado $J'=57$, $v'=32$ para $J''=56$, $v''=0$ do estado eletrônico fundamental. Para os números quânticos vibracionais não há nenhuma regra de seleção se as transições ocorrem de acordo com o princípio de Frank Condon [9], que diz: *as transições ocorrem instantaneamente, de tal forma que a separação nuclear não muda*. Ou seja, as transições ocorrem mais rápido que o período de uma vibração molecular.

2.3. Transições Hiperfinas da molécula de Iodo

Kroll and Innes [54] demonstraram que a largura das linhas ro-vibracionais do espectro do I_2 para uma transição $X^1\Sigma^+_{0g} \leftrightarrow B^3\Pi^+_{0u}$ são diferentes pois a largura da linha espectral para um J'' ímpar maior que para um J'' par. A fonte de contribuição não Doppler para a largura de linha é a estrutura hiperfina da transição, a qual é observável com técnicas de laser de alta resolução livres do efeito Doppler [16].

A estrutura hiperfina molecular é uma manifestação de interações entre os núcleos da molécula, o campo elétrico gerado pelos elétrons da molécula e o campo magnético gerado pela rotação da molécula. Os níveis de energia devidos a estas interações podem ser preditos a partir da seguinte Hamiltoniana [17]:

$$H_{hf} = eQq.H_{NEQ} + CH_{SR} + dH_{TSS} + \delta H_{SSS} \quad (2.5)$$

com:

H_{NEQ} : Hamiltoniano do quadrupolo elétrico nuclear

H_{SR} : Hamiltoniano do dipolo magnético spin- rotação

H_{TSS} : Hamiltoniano do tensor spin-spin

H_{SSS} : Hamiltoniano do escalar spin-spin

onde eQq, C, d e δ são símbolos convencionais das constantes de cada interação. Para uma molécula diatômica homonuclear como o Iodo, os termos mais importantes neste Hamiltoniano são os do quadrupolo elétrico nuclear, H_{NEQ} e o do dipolo magnético spin rotação H_{SR} [17].

O termo H_{NEQ} da molécula pode ser aproximado como a soma das energias NEQ dos dois núcleos, tal como: $H_{NEQ}(1) + H_{NEQ}(2)$.

A energia NEQ é representada mediante a matriz da Eq. 2.5 segundo as regras de seleção impostas por Hund [9] para o acoplamento de uma molécula homonuclear, usando as representações: I_1, I_2, I, J, F, M_F que são respectivamente os momentos do spin nuclear 1 e 2 (I_1 e I_2), o momento nuclear do spin total (I), o momento angular rotacional (J), o momento angular total (F) e a componente de F (M_F) ao longo de um eixo fixo no espaço [15].

$$\langle I', J', F, M_F | H_{NEQ} | I, J, F, M_F \rangle = -eQq \frac{J}{2(2J+3)} (-1)^{F+J+1} \sqrt{(2I'+1)(2I+1)} \times$$

$$\left[\begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J & 2 \\ J & -J & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & I \\ 2 & I' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I' & J' \end{Bmatrix} \quad (2.6)$$

Em termos dos vetores spin nuclear $\vec{I}_1, \vec{I}_2$ e o vetor momentum angular rotacional $\vec{J}$, os níveis de energia NEQ da molécula de $^{127}\text{I}_2$ derivados da diagonalização da matriz da Eq.(2.6) são representados por:

$$H_{NEQ} = eQq \left(\frac{3(\vec{I}_1 \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I}_1 \cdot \vec{J})^2 - |\vec{I}_1|^2 |\vec{J}|^2}{2I_1(2I_1-1)J(2J-1)} \right) + \left(\frac{3(\vec{I}_2 \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I}_2 \cdot \vec{J})^2 - |\vec{I}_2|^2 |\vec{J}|^2}{2I_2(2I_2-1)J(2J-1)} \right) \quad (2.7)$$

Onde “ e ” é a carga do elétron, Q é a constante do momento quadrupolo elétrico, q é o gradiente do campo elétrico, $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ o vetor do spin nuclear total e $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ o momentum angular total [16].

Considerando $J \gg I_1$, o vetor do momentum angular rotacional $\vec{J}$ é quase paralelo a $\vec{F}$, que pode ser tratado como tendo uma direção fixa no espaço. Então o momentum angular nuclear I poderia ser independentemente quantizado ao longo desta direção. Define-se os números quânticos M_1 e M_2 onde $-I_{1,2} \leq M_{1,2} \leq I_{1,2}$ de tal forma que $F_1 = J + M_1$ com $\vec{F}_1 = \vec{J} + \vec{I}_1$ e $F_2 = J + M_2$

com $\vec{F}_2 = \vec{J} + \vec{I}_2$. Sem considerar os termos de ordem maior, a Eq. (2.7) pode ser utilizada para calcular a energia E_{NEQ} :

$$E_{NEQ} \approx \frac{eQq}{8I_1(2I_1-1)} \left(3(M_1^2 + M_2^2) + \frac{3}{J} M_1 \left[M_1(M_1+1) - I_1(I_1+1) + \frac{1}{2} \right] + \frac{3}{J} M_2 \left[M_2(M_2+1) - I_1(I_1+1) + \frac{1}{2} \right] - 2I_1(I_1+1) \right) \quad (2.8)$$

Em uma molécula de $^{127}\text{I}_2$, cada núcleo tem um spin nuclear de $I_1=I_2=5/2$. O momentum do spin nuclear total é $I = I_1 + I_2 = 5$, o qual pode ter os valores de $(|I_1 - I_2| \text{ a } |I_1 + I_2|)$ ou seja, de 0 a 5. Por simetria podemos ver que o spin nuclear total, I , assume valores pares ou ímpares que dependem da simetria do estado rotacional da molécula [16]. Assim quando:

- $I=1,3,5$ se combinam com J ímpar no estado X e J par no estado B
- $I=0,2,4$ se combinam com J pares no estado X e J ímpares no estado B.

O número de níveis de energia hiperfina para qualquer I é $2I+1$ [9], então um estado J com $I=1,3,5$ se desdobra em: $\sum_I (2I+1) = 21$ componentes e $I = 0,2,4$ se

desdobra em $\sum_I (2I+1) = 15$ componentes. Portanto, segundo as regras de seleção

da referência [9], $\Delta F = \Delta J = \pm 1$, se excitamos a molécula do iodo e ocorre uma transição eletrônica desde o estado fundamental X até o estado excitado B, podemos observar uma estrutura de 21 componentes quando se passa desde um subnível $J''\text{ímpar} \rightarrow J'\text{par}$ e uma estrutura de 15 componentes de $J''\text{par} \rightarrow J'\text{ímpar}$ (ver Tabela 2.1). A energia NEQ destes níveis hiperfinos é predita pela Eq. (2.8).

Tabela 2.1. Componentes hiperfinas do ramo R(56) [2].

$\lambda \approx 532 \text{ nm } ^{127}\text{I}_2 \text{ R}(56)32-0 (n^0 1110)$					
a_n	$[f(a_n) - f(a_{10})/\text{MHz}]$	u_c/MHz	a_n	$[f(a_n) - f(a_{10})/\text{MHz}]$	u_c/MHz
a_1	-571.542	0,002	a_{10}	0	—
a_2	-311.844	0,002	a_{11}	126.513	0,0015
a_5	-260.176	0,002	a_{12}	131.212	0,0015
a_6	-170.064	0,002	a_{13}	154.488	0,0015
a_7	-154.548	0,002	a_{14}	160.665	0,0015
a_8	-131.916	0,002	a_{15}	286.412	0,0015
a_9	-116.199	0,002			
a_9	-116.199	0,002			

Frequency reference to a_{10} , R(56) 32-0, $^{127}\text{I}_2$: $f = 563\,260 \text{ z}$

O termo H_{SR} da Eq. 2.5 a ser aproximado é a energia magnetica do spin-rotação e é dado por [16]:

$$H_{SR} = (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot \vec{J} \quad (2.9)$$

Em termos de números quânticos a partir da Eq.(2.9) pode ser calculada a energia E_{SR} :

$$E_{SR} \approx (M_1 + M_2) \cdot J \quad (2.10)$$

Finalmente a energia aproximada para um estado hiperfino considerando os termos mais importantes é a soma das Equações (2.8) e (2.10)

$$E_{hf} \approx E_{NEQ} + E_{SR} \quad (2.11)$$

2.4.

Alargamento de linha de transição

O alargamento da linha de absorção é causado por dois tipos de mecanismos: o alargamento homogêneo que afeta cada molécula de forma idêntica, e o alargamento não homogêneo que distribui as frequências ressonantes de moléculas sobre alguma faixa espectral.

O alargamento Homogêneo inclui o *alargamento natural*, $\Delta\nu_n = \gamma/2\pi$, onde γ é a máxima largura a meia altura (FWHM) e é representado por um perfil Lorentziano [52]. Este alargamento inevitável é originado por um conjunto de emissões espontâneas que estabelece o limite mínimo para as transições de largura de linha. Em termos de mecânica quântica este alargamento é devido ao principio de incerteza e ao tempo de duração de cada transição. As larguras naturais das linhas das componentes hiperfinas do iodo estão na ordem de MHz em temperatura ambiente e em kHz em temperaturas baixas [51], mas nos comprimentos de onda menores que 532 nm existem muitas linhas mais estreitas, por exemplo, larguras naturais de linhas tão estreitas como ~43 kHz tem sido encontradas em 508 nm [50].

Outro mecanismo de alargamento homogêneo que tem um efeito significativo é o *alargamento de pressão*, o que é devido às condições das moléculas. Em experimentos realizados ao redor de 633 nm, com temperaturas de 9 a 20°C a

pressão do iodo varia de 10,1 a 26,9 Pa e é possível observar um alargamento homogêneo da largura da linha de aproximadamente 11,6 kHz/Pa [21].

Considerando um alargamento homogêneo de linha num processo de absorção de radiação por moléculas, se a intensidade do feixe incidente I_0 na direção do eixo z é relativamente fraca de forma tal que não mude significativamente o estado do meio, a absorção produzida na intensidade $I(z)$ em função da trajetória do feixe no meio de absorção é linear e dada pela lei de Lambert-Beer [52].

$$I(z) = I_0 e^{-\sigma(N_{I1}-N_{I2})} = I_0 e^{-\sigma \Delta N z} = I_0 e^{-\sigma_0 z} \quad (2.12)$$

Onde σ é a seção de choque de absorção da transição, ΔN é a diferença de densidade de população dos níveis superior e inferior, e σ_0 o coeficiente de absorção no centro da linha de absorção molecular. N_{I1} e N_{I2} são as populações dos níveis de energia superior e inferior respectivamente.

Numa relação de equilíbrio térmico se tem $N_{I1} \gg N_{I2}$, mas como a intensidade do feixe não saturado I_0 é contínua as duas populações começam a se igualar, e a absorção começa a saturar. O coeficiente de absorção é dado por W. Demtroder, em 1996 [52].

$$\alpha_s = \frac{\alpha_0}{1 + (I_0 / I_s)} \quad (2.13)$$

A diferença de população saturada ΔN_I é dada na Eq.(2.14) onde ΔN_{I0} é a diferença de população não saturada e S é o *parâmetro de saturação* [52].

$$\Delta N_I = \frac{\Delta N_{I0}}{1 + S} \quad (2.14)$$

Quando $I_0 = I_s$ o parâmetro de saturação, S , é igual a 1. Portanto na Eq. (2.13), I_s denota a intensidade de saturação, a qual é definida como a intensidade requerida para obter uma diferença de população que é a metade de seu valor de equilíbrio térmico, da Eq.(2.14) temos $\Delta N_I = 1/2 \Delta N_{I0}$ e assim $\alpha_s = \alpha_0/2$. A Figura 2.5 mostra a intensidade de saturação para a transição R(127) do $^{127}\text{I}_2$ como uma função de pressão.

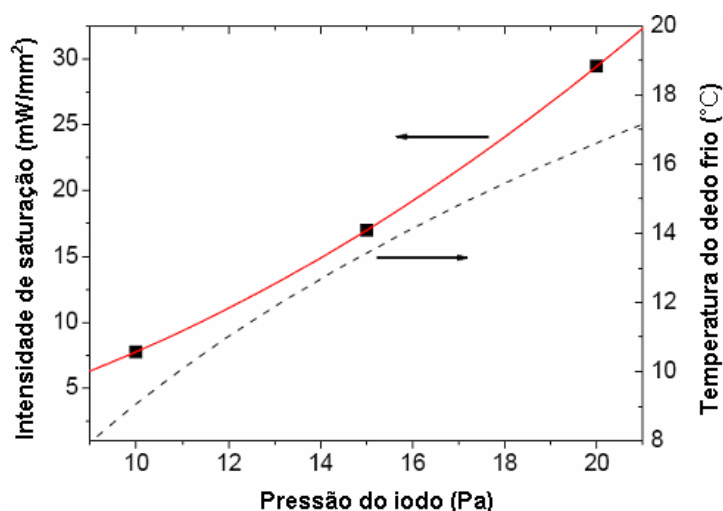


Figura 2.5. Intensidade de saturação e temperatura como uma função da pressão de iodo para a transição R(127). Curva sólida intensidade de saturação em função da pressão. Curva tracejada temperatura correspondente do dedo frio da célula de iodo. [56]

Em nosso caso a influência da pressão do iodo é pequena, aprox. 1 Pa, já que a variação de pressão dentro da célula é estabilizada através do controle da temperatura do dedo frio em $-13 \pm 0,003^\circ\text{C}$ (Capítulo III). Deve-se, no entanto incluir o alargamento relacionado com a instrumentação tais como o alargamento pelo tempo de trânsito e os efeitos do *alargamento por potência* que ocorrem devido ao encurtamento do tempo de vida dos estados excitados ocasionados devido à emissão estimulada.

O **alargamento não homogêneo** surge principalmente do movimento térmico das moléculas. As frequências de transição das moléculas sofrem deslocamento Doppler quando eles estão em movimento relativo ao observador, este tipo de alargamento é chamado *alargamento por efeito Doppler*, $\Delta\nu_D$, que é igual a:

$$\Delta\nu_D = (2\nu_0 / 2\pi c) \sqrt{2RT \ln 2 / M} \quad (2.15)$$

Onde ν_0 é a frequência de ressonância da molécula, c a velocidade da luz, R a constante do gás, M a massa molecular e T a temperatura absoluta.

O perfil da intensidade de uma linha de alargamento homogêneo é Lorentziana, enquanto o alargamento Doppler conduz a um perfil Gaussiano. A forma geral de uma linha de transição é a convolução destes perfis apresentando um perfil Voigt, conforme mostrado na Figura 2.6. Um perfil Voigt, é o perfil de uma linha espectral encontrada em todos os ramos da espectroscopia no qual uma

linha espectral é alargada por dois tipos de mecanismos, um dos quais produz um perfil Gaussiano (usualmente como resultado de um alargamento Doppler), e o outro um perfil Lorentziano. Em geral, no caso da absorção do iodo, cada linha de absorção do iodo representa um grupo de estreitas separações de linhas hiperfinas de absorção [16]. A largura da linha natural, $\Delta\nu_{nat}$, das linhas hiperfinas são da ordem de uns poucos MHz sendo menores que o alargamento Doppler que é de aproximadamente, $\Delta\nu_D \approx 1\text{ GHz}$. Desta forma não é possível resolver as estruturas hiperfinas para várias transições do Iodo uma vez que grupos destas linhas emergem juntos [52]. Sendo assim o alargamento Doppler é predominante e o perfil Gaussiano pode ser usado como uma boa aproximação do perfil Voigt. As larguras das linhas estreitas hiperfinas podem ser resolvidas usando a saturação de velocidade seletiva das transições do alargamento Doppler. Esta técnica é a espectroscopia de absorção saturada.

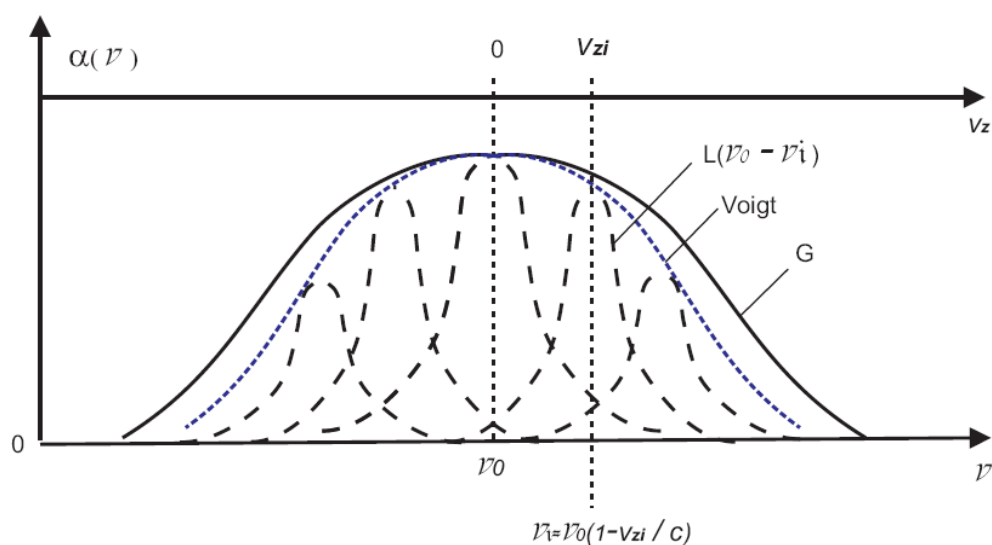


Figura 2.6. Perfil Voigt como uma convolução de linhas de forma Lorentziana, $L(\nu_0 - \nu_i)$ e Gaussiana (Doppler) com $\nu_i = \nu_0(1 - v_{zi}/c)$.

2.5.

Espectroscopia de absorção saturada livre de Doppler

A **espectroscopia de absorção saturada** está baseada no seguinte princípio: *a transição de uma molécula ocasiona a absorção ou emissão de um número limitado de fótons num segundo*. Quando um número limitado de

moléculas está exposto a um fluxo de fótons entrante, elas podem absorver fótons desse fluxo numa taxa fixa, que limita a absorção. Este efeito é chamado *saturação da absorção*.

Consideremos agora a espectroscopia de absorção saturada em uma linha hiperfina de iodo que tem alargamento não homogêneo. Se atravessarmos uma amostra gasosa com um feixe de largura de linha estreita de um laser, este afetará só as moléculas que tenham determinada componente de velocidade na direção do feixe, ou seja, só as moléculas com velocidades dadas na distribuição de Maxwell Boltzmann contribuirão significativamente à absorção.

As moléculas na célula de vapor, como esperado, não estão completamente em repouso, elas têm uma distribuição de velocidades dadas pela distribuição Maxwell-Boltzmann [53] conforme mostrado na Eq. 2.16:

$$p(V)dV = N \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{MV_z^2}{2kT} \right) dV_z \quad (2.16)$$

Onde $p(V)dV$, é a probabilidade de distribuição de velocidades da molécula, N é o número total de moléculas, M é a massa molecular, k a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta. Uma molécula em estado de repouso, $V_z=0$, no sistema de referência do laser, absorve luz com frequência, ν_0 . Se a molécula está se movendo com velocidade $\pm V_z$ ao longo do eixo da célula, a frequência da luz do laser que será absorvida é;

$$\nu = \nu_0 (1 \pm V_z / c) \quad (2.17)$$

onde c é a velocidade da luz.

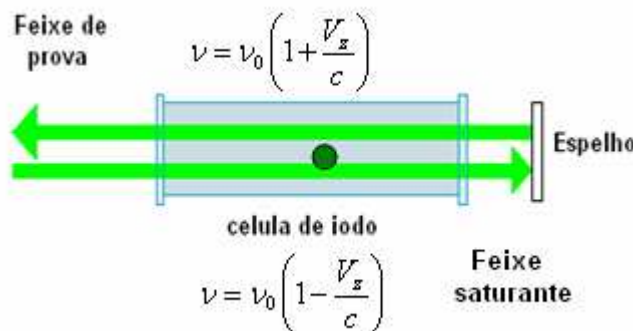


Figura 2.7. Esquema de feixe contrapropagante dentro de uma célula de iodo. Molécula com velocidade V_z

Se fazemos com que o feixe atravessa uma célula de absorção contendo vapor de iodo para depois ser refletido de volta à célula mediante reflexo num espelho (Figura 2.7), por causa dos deslocamentos Doppler opostos, os dois feixes (saturante e de prova) com frequência $\nu \neq \nu_0$ são absorvidos por moléculas com componentes de velocidades dadas na Eq.(2.17) produzindo dois buracos conhecidos como “buracos Bennet” nas componentes de velocidades dentro da distribuição de população $\Delta N(V_z)$ (Figura 2.8a). Quando a frequência dos dois feixes (saturante e de prova) sejam $\nu = \nu_0$ os dois feixes são absorvidos pelas mesmas moléculas com velocidade $V_z = 0$ produzindo uma depressão no centro da linha (ver Figura 2.8b) conhecida como Lamb dip. A intensidade absorvida agora será duas vezes maior e a saturação aumentará progressivamente. Desta forma o *Lamb dip* pode ser detectado como um incremento na intensidade do feixe de prova.

Os feixes da mesma frequência que estão viajando em direções opostas e paralelas são conhecidos como feixe saturante (o feixe usualmente mais forte) e feixe de prova (o feixe mais fraco).

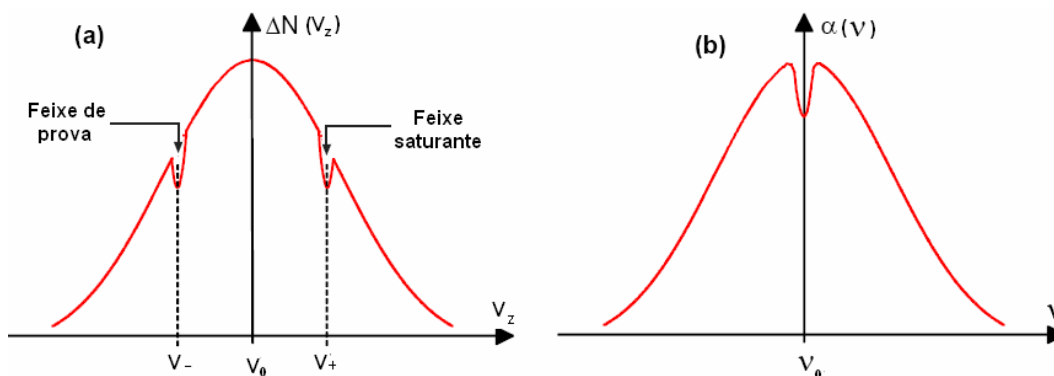


Figura 2.8. Saturação de um perfil de linha não homogêneo (deslocamento Doppler) (a). Diferença de população ΔN_i dos estados superior e inferior como função da frequência óptica ν . Os buracos Bennet nos lados da curva correspondem às variações de frequência Doppler (b). *Lamb dip* no centro do perfil de absorção $\alpha(\nu)$.

2.6. Técnica da detecção 3f

Tipicamente, as componentes hiperfinas são tão fracas que a detecção de seu *Lamb dip* através da medição de intensidade direta é muito difícil. Neste trabalho,

a técnica padrão de terceiro harmônico é usada para melhorar a relação sinal - ruído da detecção e para amarrar a frequência do laser a uma componente hiperfina. Esta técnica de terceiro harmônico é uma versão de espectroscopia de modulação de comprimento de onda, na qual a frequência do laser é modulada com um sinal senoidal em uma frequência muito menor que a largura da linha de absorção. O perfil da absorção não linear conduz a uma geração de modulação de amplitude com sinais em diferentes harmônicos da frequência de modulação [52].

Para medir o espectro de absorção se determina o coeficiente de absorção $\alpha(\nu)$ da intensidade espectral transmitida, I_T dado por:

$$I_T(\nu) = I_0 e^{-\alpha(\nu)z} \quad (2.18)$$

A intensidade espectral é transmitida através do comprimento de uma trajetória z .

Para uma pequena absorção $\alpha z \ll 1$ é possível usar a aproximação $e^{-\alpha z} \approx 1 - \alpha z$ de forma que a Eq.(2.18) seja reduzida a:

$$I_T(\nu) \approx I_0(1 - \alpha(\nu)z)$$

(2.19)

Considerando que a intensidade de referência $I_R = I_0$ na Eq.(2.19), o coeficiente de absorção pode ser escrito como:

$$\alpha(\nu) = \frac{I_R - I_T(\nu)}{I_R z} \quad (2.20)$$

O coeficiente de absorção $\alpha_{ik}(\nu)$ é determinado pela seção transversal de absorção σ_{ik} da transição $E_i \rightarrow E_k$ e pelas densidades de população N_i e N_k nos níveis de energia E_i, E_k com pesos estatísticos g_i, g_k , tal como:

$$\alpha_{ik}(\nu) = [N_i - (g_i/g_k)N_k] \sigma_{ik}(\nu) = \Delta N \sigma_{ik}(\nu) \quad (2.21)$$

Se a população N_k é menor comparada a N_i , da Eq.(2.21) podemos inferir a densidade N_i mínima ao longo do comprimento de trajetória de absorção $z=L$,

$$N_i \geq \frac{\Delta I}{I_0 L \sigma_{ik}} \quad (2.22)$$

Com $\Delta I = I_R - I_T(\nu)$. A mínima concentração detectável N_i de moléculas absorvendo é determinada pelo comprimento da trajetória de absorção L , a seção transversal σ_{ik} , e o valor mínimo da variação da intensidade relativa $\Delta I/I_0$ detectável causado pela absorção.

Para alcançar uma detecção de alta sensibilidade para moléculas de absorção, o produto $L\alpha_{ik}$, poderia ser grande e o valor mínimo detectável de $\Delta I/I$ tão pequeno quanto possível. No caso de valores muito pequenos de αz , este método no qual a atenuação da luz transmitida é medida, não pode ser muito exato já que ele deve determinar uma diferença pequena de $I_0 - I_T$, que envolve dois valores grandes. Pequenas flutuações de I_0 ou nas divisões do divisor de feixe (Beam Splitter) podem influenciar severamente na medição. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a sensibilidade e a exatidão das medições de absorção para diversas ordens de magnitude. Estes métodos de detecção sensível representam progressos notáveis, já que seus limites de sensibilidade têm sido elevados de absorções relativas de $\Delta\alpha/\alpha \approx 10^{-5}$ a $\Delta\alpha/\alpha \geq 10^{-17}$. Um destes métodos é a modulação de frequência.

A Modulação de Frequência [52] está baseada na modulação de uma onda monocromática incidente (laser monomodo). A frequência do laser ν é modulada em uma frequência f , a qual sintoniza ν periodicamente de ν a $\nu + \Delta\nu$. Quando o laser é sintonizado através do espectro de absorção, a diferença $I_T(\nu) - I_T(\nu + \Delta\nu)$, é detectada com um amplificador Lock-in (usado para medir a amplitude e fase de sinais muito pequenos) sintonizado à frequência de modulação. Se a varredura de modulação $\Delta\nu$ é suficientemente pequena, o primeiro termo da expansão de Taylor de $I_T(\nu + \Delta\nu) - I_T(\nu)$, Eq. (2.23), é dominante.

$$I_T(\nu + \Delta\nu) - I_T(\nu) = \frac{dI_T}{d\nu} \Delta\nu + \frac{1}{2!} \frac{d^2 I_T}{d\nu^2} \Delta\nu^2 + \dots \quad (2.23)$$

Este termo é proporcional à primeira derivada do espectro de absorção, como pode ser visto na Eq.(2.20), para um I_R independente de ν e um comprimento de absorção L obtemos:

$$\frac{d\alpha(\nu)}{d\nu} = -\frac{1}{I_R L} \frac{dI_T}{d\nu} \quad (2.24)$$

Se a frequência do laser: $\nu(t) = \nu_0 + a \sin(\Omega t)$, é modulado senoidalmente a uma frequência de modulação Ω , a expansão de Taylor pode ser escrito como:

$$I_T(\nu) = I_T(\nu_0) + \sum_n \frac{a^n}{n!} \sin^n(\Omega t) \left(\frac{d^n I_T}{d\nu^n} \right)_{\nu_0} \quad (2.25)$$

Na Eq. (2.18), para $\alpha z \ll 1$, obtemos:

$$\left(\frac{d^n I_T}{d\nu^n} \right)_{\nu_0} = -I_0 z \left(\frac{d^n \alpha(\nu)}{d\nu^n} \right)_{\nu_0} \quad (2.26)$$

Substituindo (2.26) em (2.25) temos:

$$\begin{aligned} \frac{I_T(\nu) - I_T(\nu_0)}{I_0} = aL \left\{ \left[\frac{a}{4} \left(\frac{d^2 \alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} + \frac{a^3}{64} \left(\frac{d^4 \alpha}{d\nu^4} \right)_{\nu_0} + \dots \right] \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{d\alpha}{d\nu} \right)_{\nu_0} + \frac{a^2}{8} \left(\frac{d^3 \alpha}{d\nu^3} \right)_{\nu_0} + \dots \right] \sin(\Omega t) \right. \\ \left. + \left[-\frac{a}{4} \left(\frac{d^2 \alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} + \frac{a^3}{64} \left(\frac{d^4 \alpha}{d\nu^4} \right)_{\nu_0} + \dots \right] \cos(2\Omega t) \right. \\ \left. + \left[-\frac{a^2}{24} \left(\frac{d^3 \alpha}{d\nu^3} \right)_{\nu_0} + \frac{a^4}{384} \left(\frac{d^5 \alpha}{d\nu^5} \right)_{\nu_0} + \dots \right] \sin(3\Omega t) \right\} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Para uma amplitude de modulação suficientemente pequena ($a/\nu_0 \ll 1$) os primeiros termos em cada colchete são dominantes. Usando um amplificador Lock-in obtemos para uma sinal $S(n\Omega)$ sintonizado à frequência $n\Omega$:

$$S(n\Omega) = \left(\frac{I_T(\nu) - I_T(\nu_0)}{I_0} \right)_{n\Omega} = aL \begin{cases} b_n \sin(n\Omega t) & \text{para } n = 2m + 1 \\ c_n \cos(n\Omega t) & \text{para } n = 2m \end{cases} \quad (2.28)$$

Em particular os sinais para as 3 primeiras derivadas do coeficiente de absorção α , mostrados na Figura 2.9 são:

$$\begin{aligned} S(\Omega) &= -aL \frac{d\alpha}{d\nu} \sin(\Omega t) \\ S(\Omega) &= +\frac{a^2 L}{4} \frac{d^2 \alpha}{d\nu^2} \cos(2\Omega t) \\ S(\Omega) &= +\frac{a^3 L}{24} \frac{d^3 \alpha}{d\nu^3} \sin(3\Omega t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

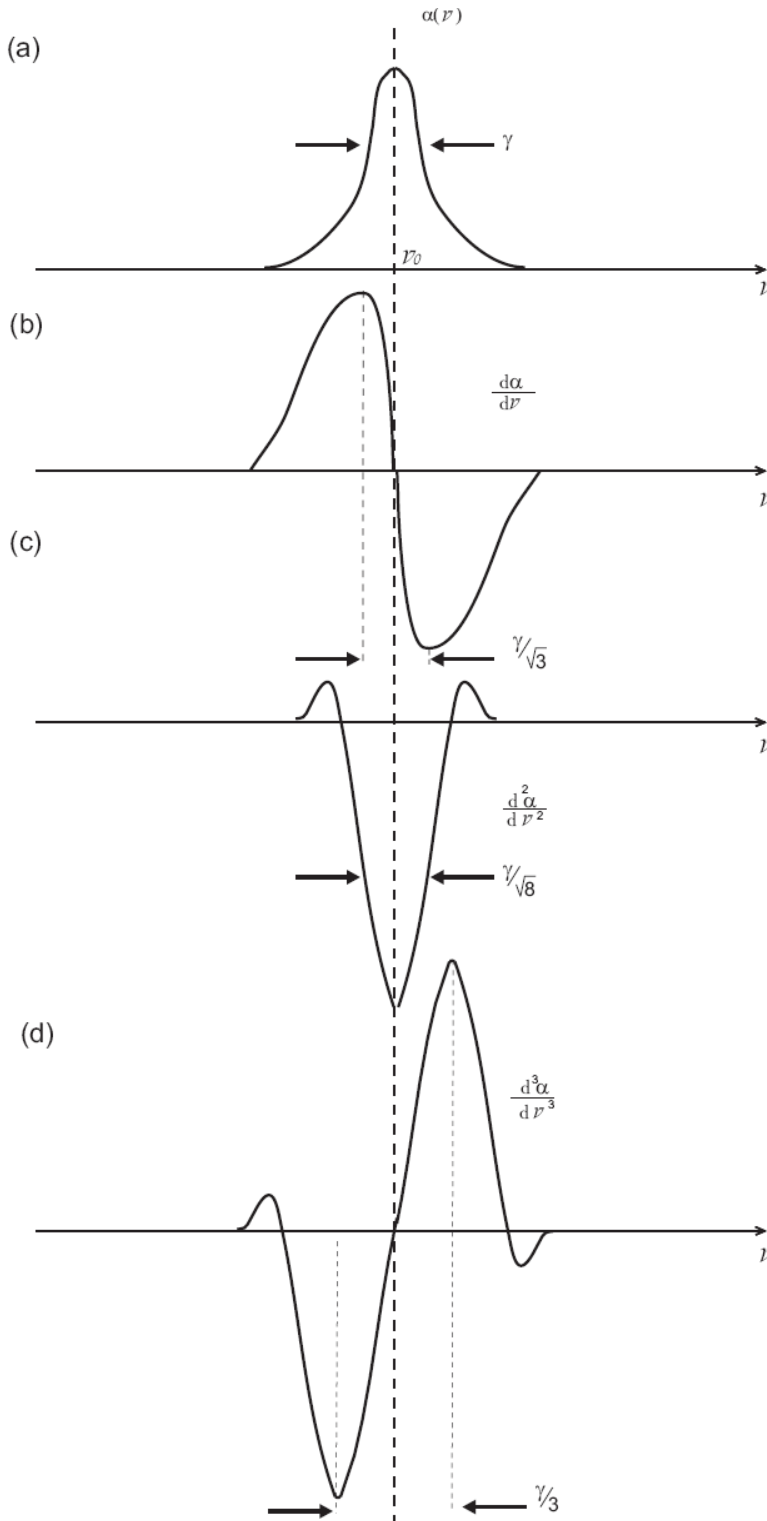


Figura 2.9. (a) Perfil da linha Lorentziana $\alpha(\nu)$ da largura a meia altura γ (FWHM) com (b) primeira, (c) segunda, e (d) terceira derivada.

A vantagem desta “espectroscopia derivada”, com uma modulação de frequência do laser, é a possibilidade de detectar a fase com uma alta

sensibilidade, a qual restringe a resposta de frequência do sistema de detecção para um intervalo de frequência estreito centrado na modulação de frequência Ω . Em geral, a relação sinal – ruído diminui rapidamente quando se usam frequências harmônicas maiores, porque, a amplitude do sinal obtida é menor. Por outro lado, em harmônicos maiores, os efeitos Doppler da frequência fundamental e a variação de frequência causada pela assimetria do perfil da linha de absorção são reduzidos [52].

Em resumo, a aproximação à n -ésima-derivada do perfil de absorção pode ser medido por detecção da n -ésima componente harmônica da frequência de modulação na intensidade do feixe de prova com um amplificador lock-in. A fim de obter um erro adequado de dispersão do sinal para a compensação e o amarramento (travamento) de frequência do laser se devem usar derivadas ímpares.

A melhora da relação sinal – ruído obtido com a técnica do n -harmônico é devido a duas razões: *Primeiramente*, a detecção é restrita a um intervalo de frequência estreito centrado na frequência de demodulação. *Segundo*, o ruído $1/f$ é reduzido a medida que a detecção é deslocada desde DC para frequências mais altas [22]. A importância da boa relação sinal – ruído (SNR) torna-se evidente quando analisamos a expressão que fornece a variação da estabilidade de frequência $\sigma(2, \tau)$ conhecida como *desvio Allan*, (Eq. 2.31 [57]) que se pode alcançar com uma frequência de referência.

$$\sigma(2, \tau) = \frac{\Delta \nu_0}{\nu_0} \frac{1}{SNR} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (2.30)$$

Onde $\Delta \nu_0$ é a largura a meia altura (FWHM) da transição, ν_0 o centro da frequência e τ o tempo de integração. É possível ver na Eq. (2.28) que a estabilidade da frequência é proporcional à largura de linha da transição, o qual justifica o uso de componentes hiperfinas estreitas.

Então, com respeito à relação sinal-ruído e a sensibilidade alcançável, a técnica de modulação de frequência é superior a outras técnicas como, por exemplo, à modulação da intensidade da radiação incidente [52].