

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

**CARS e Mistura de Quatro Ondas Ressonantes
em Produtos Nascentes do Sistema Na + H₂**

Ricardo Rego Bordalo Correia

Tese realizada sob a orientação do Dr. Silvio Luiz Souza Cunha, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre, 1993

à minha Vó Orlinda (em memória),

aos meus pais e à minha querida Nequinha.

Sumário

Prefácio	5
<i>Vorwort</i>	6
Resumo	7
<i>Abstract</i>	9
Introdução	11
Capítulo 1. Produtos Nascentes de Complexos de Colisão	15
1.1. Introdução	15
1.2. Colisões inelásticas	15
1.2.1. Extinção de fluorescência	15
1.2.2. Redistribuição de energia na colisão inelástica	16
1.2.3. Conservação de spin nuclear	19
1.3. Reações fotoinduzidas entre Na e H ₂	21
1.3.1. Reação com átomos altamente excitados resultantes de combinação de energia	22
1.3.2. Reação com moléculas excitadas vibracionalmete	23
1.3.3. Cálculo das taxas de produção do NaH	23
1.3.4. Absorção de dois fótons no complexo de colisão	25
Capítulo 2. Mistura de Quatro Ondas com Campos Ressonantes	26
2.1. Introdução	26
2.2. Espectroscopia não-linear	26
2.2.1. CARS	28
2.2.2. Ressonâncias Raman e eletrônicas em MQO	31
2.3. Espectroscopia ressonante de mistura de quatro ondas	34
2.3.1. Introdução	34
2.3.2. Teoria de MQO para campos fortes incidentes	34
2.3.3. Discussão	39
I. Limite de campos fracos	40
II. Limite de um campo forte	41
III. Limite de dois campos fortes	45
IV. Limite de três campos fortes	48

Capítulo 3. Método Experimental	50
3.1. Introdução	50
3.2. Descrição geral	51
3.2.1. O Forno do tipo "Heat-Pipe"	52
3.2.2. Lasers de excitação do Na	53
3.2.3. Lasers do CARS	54
3.2.4. Óptica	55
3.2.5. Controle dos lasers, detecção e processamento do sinal	56
3.3. Procedimento experimental	57
3.3.1. Espectro de CARS do H ₂ e do NaH	57
I. Observação do espectro do para-H ₂	57
II. Observação do espectro de NaH	58
3.3.2. Espectros CARS do NaH com sintonização do laser "pump"	59
3.3.3. Espectro de excitação	59
3.3.4. Medidas de resolução temporal	59
I. Ocupação do Na(3p)	59
II. Evolução temporal no processo de produção do NaH	60
Capítulo 4. Resultados e Discussão	61
4.1. Introdução	61
4.2. Distribuição rotacional nascente do para-H ₂ (v=3)	64
4.3. Espectros CARS de harmônicos no NaH	67
4.4. Espectros de duplas P-R anti-Stokes da transição A' ¹ Σ ⁺ -X' ¹ Σ ⁺ do NaH	72
4.5. Ressonâncias eletrônicas em MQO	74
4.5.1. CARS ressonante em harmônicos	75
4.5.2. Duplas P-R anti-Stokes ressonantes	77
4.5.3. Simulação do perfil ressonante das duplas P-R anti-Stokes	80
4.6. Análise da evolução temporal	84
Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas	87
Referências:	91

Prefácio

Este trabalho foi realizado no âmbito de um programa DAAD/CAPES de doutorado sanduíche. Ele foi viabilizado pela cooperação entre o Grupo do Laser do Instituto de Física da UFRGS e a seção de Química do Laser do Instituto Max-Planck de Óptica Quântica, dirigidos respectivamente pelo Prof. Dr. Hans Peter Grienesien e Prof. Dr. Karl L. Kompa, aos quais gostaria de agradecer imensamente o apoio ao nosso plano de trabalho.

Quero agradecer também a amável receptividade e o acompanhamento na Alemanha pelo Prof. Dr. Peter Hering e sua esposa, assim como Prof. Dr. Goran Pichler e sua esposa por seu indispensável companheirismo. Da mesma forma pelo trabalho conjunto com a Dr. Regina deVivie-Riedle, Marcus Motzkus e Sr. Karl Bauer pelo apoio técnico indispensável, e a agradável companhia durante dois anos e meio.

Sou grato também a todos os professores e alunos do Grupo do Laser e em especial, ao meu orientador, o incansável Prof. Dr. Silvio L. S. Cunha, às pacientes revisoras Andrea Regina Zeni e Helena Libardi, pela eterna paciência.

Por mais que esperasse todo carinho e apoio que minha família me dispensou, foi mais uma vez especial a maneira com que eles novamete se superaram. Minha esposa, Virgínia, agradeço eternamente o tempo que esteve ao meu lado na Alemanha.

Ricardo Rego Bordalo Correia

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Sandwich-Doktorarbeitsprogramm des DAAD/CAPES durchgeführt. Sie wurde durch die Zusammenarbeit der Lasergruppe der Physik-Institut der UFRGS und der Abteilung Laserchemie des Max-Planck Institut für Quantenoptik ermöglicht, die entsprechenderweise von Herr Prof. Hans Peter Grieneisen und Herr Prof. Dr. Karl. L. Kompa geleitet werden und denen will ich vielmals für die Unterstützung danke.

Herrn Prof. Dr. Peter Hering und seiner Frau danke ich für ihre liebenswürdige Aufnahme und Betreuung in Deutschland sowie Herrn Prof. Dr. Goran Pichler und seine Frau für die unentbärlliche Kamaradenshaft. Ebenso richte ich meinen Dank an Frau Dr. Regina de Vivie-Riedle und Herrn Marcus Motzkus für die enge Zusammenarbeit und an Herrn Karl Bauer für seine unersetzbare technische Unterstützung und seine angenehme Gesellschaft im der zweiundhalbjährigen Zusammenarbeit.

Ich bin auch allen Lehrer und Studenten aus unserer Lasergruppe zu Dank verpflichtet, insbesondere meinem Betreuer dem unermüdlichen Prof. Dr. Silvio L.S. Cunha und den Revisorinen dieser Arbeit, Frau Andrea Regina Zeni, Frau Helena Libardi und Fräulein Luiza Seligman, für ihre grenzlose Geduld.

So sehr ich die Liebe und Unterstützung meiner Familie benötigte so war diese vielmals meinen Erwartungen übertroffen. Meiner Frau, Virginia, bin ich für endlos dankbar für die Zeit, die sie mir in Deutschland zur Seite stand.

Ricardo Rego Bordalo Correia

Resumo

Neste trabalho é analisado o complexo espectro de mistura de quatro ondas observado numa mistura de vapor de sódio e hidrogênio quando iluminada por um laser sintonizado na linha D do Na. Entre estas linhas, foi observado o já conhecido espectro CARS, do hidrogênio excitado nos estados vibracionais $v''= 1, 2$ e 3 , que resulta da transferência eletrônica-vibracional entre o átomo de Na($3p$) e da molécula de H_2 (*quenching* da fluorescência do Na). Com a utilização de para- H_2 , no lugar de hidrogênio normal, foi demonstrado que a distribuição estatística introduzida pelo spin nuclear na molécula de hidrogênio, não se altera devido à colisão inelástica com o Na($3p$). Também foi demonstrado que a distribuição rotacional do H_2 , nascente da colisão, não é térmica, mostrando-se deslocada para valores maiores do número quântico do momento angular J .

Adicionalmente observa-se um rico espectro de mistura de quatro ondas, com forte dependência do laser de bombeio. As linhas deste espectro foram identificadas como harmônicos CARS e dubletes P-R anti-Stokes, de moléculas de NaH, cujos sinais no processo de MQO são amplificados por ressonâncias eletrônicas adicionais. A discrepância crescente da posição das linhas dos harmônicos, entre os valores calculados e observados, para estados rotacionais com $J > 6$, indica a necessidade de uma correção para os coeficientes de Dunham, de ordem superior aos do estado fundamental eletrônico $X^1\Sigma^+$, atualmente recomendados.

Baseado na teoria de MQO ressonantes para campos fortes, foi desenvolvida uma expressão analítica para o $\chi^{(3)}$, em função da frequência e intensidade dos campos incidentes. Com o ajuste de constantes moleculares e de campo nesta expressão, foi possível simular o perfil de algumas das linhas observadas. Nestes perfis de linha é possível se evidenciar o efeito de saturação, interferência e o desdobramento Stark das transições eletrônicas ressonantes.

Através dos dados obtidos para os produtos nascentes dos sistema de colisão Na($3p, 4d$ e $5s$) + H_2 , coloca-se em questão a possível origem do NaH produzido na reação fotoquímica entre Na($3p$) e H_2 , uma vez que o processo direto é endotérmico por $0,48 eV$.

Se analisa neste trabalho alguns possíveis mecanismos que levem a reação, entre os quais a combinação de energia de dois átomos de sódio excitados, resultando em um átomo altamente excitado e um no estado fundamental, ou a excitação vibracional das moléculas de hidrogênio molecular, resultantes da transferência de energia do $\text{Na}(3p)$, as quais já no primeiro estado vibracional excitado possuem energia suficiente para possibilitar a reação,

O método de análise desenvolvido neste trabalho demonstra o potencial da técnica espectroscópica não linear, comparativamente às técnicas lineares, no estudo de moléculas simples, assim como na investigação de produtos nascentes de complexos de colisão. Além da obtenção de constantes espectroscópicas, o método possibilita a determinação da distribuição vibracional e rotacional nascente desses produtos, com alta resolução espectral e temporal.

Abstract

In this work is analyzed a complex four wave mixing spectrum observed in a mixture of sodium vapor and hydrogen gas when illuminated by laser at sodium D lines. Among the observed lines, the CARS spectrum of hydrogen in the $\nu''= 1, 2$ and 3 vibrational levels is measured, resulting from electronic to rotational-vibrational energy transfer between Na(3p) and H₂ (Na(3p) fluorescence quenching). With para-H₂ in place of normal hydrogen it is shown that the statistical distribution introduced by the nuclear spin of the hydrogen molecule is conserved in inelastic collisions of the quenching process with Na(3p). It was also determined that the nascent rotational distribution of H₂, is non-thermal for the highest attainable vibrational level $\nu = 3$, presenting a shift toward the higher J values.

In addition we observed a rich spectrum obtained with a strong dependence of the pump laser. The lines are identified as CARS overtones and anti-Stokes P-R doublets of NaH, whose signals in the four wave mixing (FWM) process are enhanced by additional electronic resonance. The steadily increasing discrepancy for values of $J > 6$, between the measured position of the overtones lines and calculated positions from recommended constants, indicates that the higher Dunham coefficients should be corrected for the fundamental electronic states $X^1\Sigma^+$.

On the basis of strong field FWM theory an analytical expression is developed for $\chi^{(3)}$ as a function of the frequencies and intensities of the incident fields. With a fit of molecular and field parameters to this expression, it is possible to simulate the line profile for some observed lines. For those profiles it is possible to demonstrate the effects of saturation, interference and ac-Stark splitting of the resonant electronic transitions.

From the obtained data for the nascent products of the Na(3p, 4d e 5s) + H₂ collision systems, raises the question about the possible origin of NaH produced in the photochemical reaction between Na(3p) and H₂, since the product is endothermic close to 0,48 eV. Some of the possible mechanism are analyzed here, among them the energy pooling of two excited Na(3p) atoms, which creates one atom in a highly excited state and other in the ground state, or the vibrational excitation of H₂ molecules, resulting from the

energy transfer of the Na($3p$), which for the first excited vibrational level has enough energy to react.

The method developed in this work shows the potentiality of nonlinear spectroscopic technics, as compared to linear technics, for the study of simple molecules, such as the investigation of the nascent products of the collision complexes. Besides the obtention of spectroscopic constants, the method enables the determination of the rotational and vibrational nascent distribution of these products with high spectral and temporal resolution.

Introdução

Em uma mistura de átomos e um gás molecular iluminado por luz ressonante com uma transição atômica, são bem conhecidos os processos de colisões inelásticas e mesmo reativas, que em primeiro lugar causam a extinção da fluorescência atômica correspondente, e em segundo lugar tem por resultado uma redistribuição da energia entre os graus de liberdade dos reagentes e produto¹. Há muito, estes processos merecem grande atenção dos pesquisadores, pela variedade de fenômenos físicos básicos envolvidos, os quais determinam a dinâmica de interação entre os átomos e moléculas, importantes principalmente para a compreensão dos processos reativos.

Os primeiros trabalhos investigaram esses processos monitorando a intensidade das emissões espectrais ressonantes², ou medindo indiretamente o tempo de vida dos correspondentes estados excitados. Essas medidas permitiam obter informações restritas as seções de choque integral de colisão. Na década passada experimentos realizados em feixes atômicos / moleculares produziram indiretamente algumas informações sobre a distribuição de energia vibracional em moléculas diatômicas como N₂, CO e o H₂, após a colisão destas moléculas com átomos de sódio excitados no estado 3p³. Os sistemas de colisão constituídos por um átomo de sódio excitado e moléculas diatômicas, especialmente o H₂, são paradigmas de processos de colisões inelásticas e reativas, além de serem teórica e experimentalmente acessíveis. Cálculos *ab initio* precisos das curvas de energia potencial do sistema Na-H₂ existem desde 1981, permitindo a realização do estudo teórico da dinâmica de colisão e de reação destes sistema^{4,11}.

Ainda em 1986, experimentos realizados por Cunha *et al.*^{12,13}, empregando a técnica espectroscópica CARS, possibilitaram medir diretamente a população nascente dos níveis rovibracionais do hidrogênio molecular após colisão com átomos de sódio excitados no nível 3p. Com esse sistema foi possível, além de uma medida direta da distribuição população rovibracional nascente do H₂, obter um valor para a seção de choque integrada para esse processo de colisão e valores das constantes de taxa para os processos de relaxação vibracional dos níveis vibracionais excitados do H₂, que se seguem a sua

excitação. Este trabalho demonstrou as potencialidades dessa técnica espectroscópica neste tipo de aplicação.

A técnica de espectroscopia coerente Raman anti-Stokes (CARS) é uma técnica paramétrica baseada em mistura de quatro ondas, ressonante com uma transição Raman, cujo sinal coerente é observado na frequência anti-Stokes com relação ao laser de maior frequência. Estas características fazem com que a técnica CARS seja especialmente adequada para o estudo de meios reativos e fluorescentes, apresentando também alta sensibilidade e resoluções espacial, temporal e espectral.

Um sistema experimental de espectroscopia CARS foi especialmente implementado para o estudo do sistema de colisão $\text{Na}+\text{H}_2$. A utilização, neste sistema, de dois lasers sintonizáveis na estimulação do processo CARS/MQO permite escolher as melhores janelas ópticas do sistema, importante quando se tem regiões de forte absorção, como neste caso. Do mesmo modo, a sintonização dos lasers permite explorar, amplamente, as propriedades originadas de ressonâncias eletrônicas. A descrição desta montagem experimental é apresentada no capítulo 3 deste trabalho.

A partir dos experimentos de Cunha algumas questões se fizeram ainda mais presentes, como por exemplo: se a distribuição rotacional nascente no processo de colisão inelástica é térmica, compatível com a temperatura da célula; se nesse processo, a estatística determinada pelo spin nuclear é conservada. Essa questão se impõe, tendo-se em vista, a interação do orbital eletrônico do átomo de sódio excitado com o hidrogênio molecular, que poderia fazer a ponte entre as superfícies de potenciais do orto e para-hidrogênio. No capítulo 1 são apresentadas considerações sobre estes processos e no capítulos 4 são relatados os resultados de experimentos realizados com o objetivo de testar a conservação da estatística determinada pelo spin nuclear, nestas colisões, bem como a distribuição rotacional nascente.

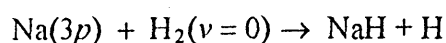
Ainda neste experimento, foi observado um rico conjunto de espectros que não pôde ser assinalado ao hidrogênio molecular. Esses espectros apresentam as mesmas propriedades, não-lineares, características dos processos de mistura de quatro ondas e uma forte dependência na intensidade, posição e forma das linhas, da intensidade e frequência

dos campos incidentes, o que os permitiu serem caracterizados como um processo de mistura de quatro ondas ressonantes. A extrema complexidade desses espectros geraram alguma dificuldade inicial para a sua interpretação, para serem, no presente trabalho, identificados como espectros CARS ressonantes em harmônicos vibracionais de NaH e espectros de mistura de quatro ondas, com a frequência anti-Stokes ressonante com uma transição eletrônica do NaH. Estes espectros e a sua análise são apresentados no capítulo 4.

A amplificação gerada pelas ressonâncias eletrônicas na transição $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ é responsável pela observação do sinal CARS dos harmônicos, que de outra forma seriam bem pouco intensos, devido às regras de seleção para as transições Raman. De maneira similar, as duplas P-R anti-Stokes, que, por princípio, são ressonâncias eletrônicas com essas transições, são amplificadas por essas ressonâncias adicionais.

Um estudo do perfil de linha ressonante foi realizado com a finalidade de esclarecer o seu comportamento em função da intensidade e das frequências dos campos incidentes. Um método foi desenvolvido para a obtenção da solução algébrica exata do modelo de mistura de quatro ondas, para o caso de campos fortes ressonantes, a partir do modelo desenvolvido por Dick e Hochstrasser¹⁴. A simulação de algumas linhas observadas foi obtida pelo ajuste de parâmetros moleculares e de campo na expressão desenvolvida para um dos casos particulares da teoria implementada. Esta teoria e os respectivos efeitos previstos são descritos no capítulo 2. No capítulo 4 são apresentados os resultados do ajuste de alguns espectros medidos, a partir do modelo teórico desenvolvido.

Um processo bem conhecido para a formação de hidreto de sódio, consiste de reações fotoinduzidas na mistura de vapor de sódio e hidrogênio. Esta reação mostra-se eficiente mesmo com o sódio atômico no seu primeiro estado excitado $Na(3p)$, apesar de a reação:



ser endotérmica por 0,48 eV. Portanto, para que essa reação seja viável, se faz necessário supor algum mecanismo intermediário que forneça pelo menos essa diferença de energia. Yabuzaki *et al.*¹⁵ propuseram o processo intermediário de produção de um átomo de sódio

altamente excitado, resultante da combinação de energia de dois átomos $\text{Na}(3p)$, em uma primeira colisão, que então reagiria com o H_2 produzindo NaH . Polanyi e Sadowski¹⁶, baseados no mecanismo de transferência de energia eletrônica para a energia vibracional, rotacional e translacional da molécula de H_2 , sugeriram outro mecanismo via a reação do $\text{Na}(3p)$ com o hidrogênio vibracionalmente excitado. Neste trabalho é comparada a evolução temporal da produção do hidreto pela excitação do sódio tanto no nível $3p$, como pela excitação direta nos estados altamente excitados $4d$ e $5s$, evidenciando a importância de cada processo na formação do hidreto. No capítulo 1 é apresentada uma discussão sobre a formação de hidreto de sódio e no capítulo 4 são relatados e analisados os resultados experimentais a esta relacionados

Capítulo 1

Produtos Nascentes de Complexos de Colisão

1.1 Introdução

Neste capítulo introduz-se os fenômenos básicos observados nos experimentos realizados, relativos aos processos derivados da colisão entre átomos de sódio em estados eletronicamente excitados e moléculas de hidrogênio. São apresentados a seguir o processo de colisão inelástica, que resulta no apagamento da fluorescência, assim como uma discussão sobre a conservação do spin nuclear durante este tipo de colisão. Posteriormente são abordadas, qualitativa e quantitativamente, as possíveis reações diretas e indiretas que resultam na formação do hidreto alcalino.

1.2 Colisões inelásticas

1.2.1 Extinção de fluorescência

No caso de uma colisão inelástica, a energia de excitação de um átomo A é transferida parcial ou completamente para o parceiro de colisão B (átomo/molécula), sendo redistribuída na forma de energia interna ou translacional de ambos os parceiros. Este tipo de colisão é responsável pelo efeito de extinção da fluorescência atômica, em inglês *quenching*, porque esta leva ao decréscimo do número de partículas excitadas através de um canal não radiativo.

No trabalho pioneiro de Stern e Volmer^{1,2}, foi desenvolvido um modelo que permite relacionar a intensidade do sinal de fluorescência observada com a pressão do gás, parceiro de colisão, expresso por:

$$I = I_0(1 + \tau p \sigma_{ef} v_{AB})^{-1} \quad , \quad (1.1)$$

onde τ é o tempo de vida espontâneo da transição, σ_{ef} é a seção de choque do processo de colisão inelástica, v_{AB} a velocidade média relativa da colisão $(8kT/p\mu_{AB})^{1/2}$ e p a pressão de B.

A atenuação do sinal de fluorescência, observada com o aumento da pressão do parceiro de colisão, é consequência do aumento da frequência de colisões que esvaziam o estado excitado. A esta desativação do estado excitado corresponde uma drástica redução do tempo de vida efetivo associado à transição, τ_{ef} , uma vez que a probabilidade de transição efetiva é a soma das probabilidades espontânea e induzida por colisões. O alargamento de linha correspondente, denominado alargamento por pressão, é dada por:

$$\delta\omega_{ef} = \delta\omega_{nat} + \delta\omega_{col} = \frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau} + \sigma_{ef} v_{ABP} \quad (1.2)$$

1.2.2 Redistribuição de energia na colisão inelástica

Para a compreensão do processo da redistribuição de energia eletrônica entre os graus de liberdade moleculares, é necessário estudar a dinâmica da colisão. As seções de choque relativas a estes processos dependem da energia cinética relativa antes do impacto, da variação desta após o impacto e do tipo de interação entre os dois sistemas. O estudo da dinâmica deste processo inicia com o cálculo das superfícies de potencial calculadas para o complexo de colisão.

O sistema estudado experimentalmente neste trabalho, $\text{Na}(3p)+\text{H}_2$, tem sido extensivamente estudado tanto teórica³⁻¹⁰ quanto experimentalmente^{6, 11-13}. Para este sistema, encontram-se disponíveis cálculos *ab initio* precisos das superfícies de energia potencial^{4, 10}. Essas superfícies de potencial são dependentes de três coordenadas (figura 1.1): a distância R entre o átomo e o centro de massa da molécula, a distância intermolecular r e o ângulo θ entre R e r . Baseado nos resultados destes cálculos, é possível interpretar a dinâmica do fenômeno através da análise da probabilidade de transição ao longo do segmento definido pela interseção das superfícies dos estados fundamental e primeiro eletronicamente excitado do complexo de colisão NaH_2 .

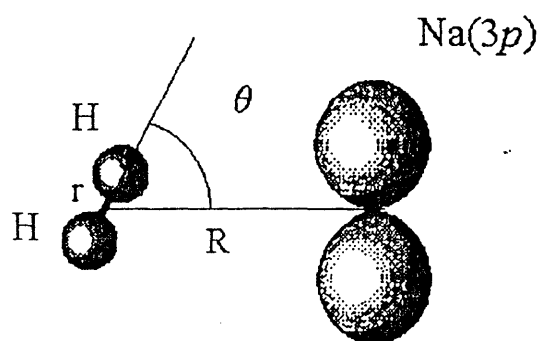


Figura 1.1 - Representação esquemática do estado eletrônico A^2B_2 no sistema de coordenadas

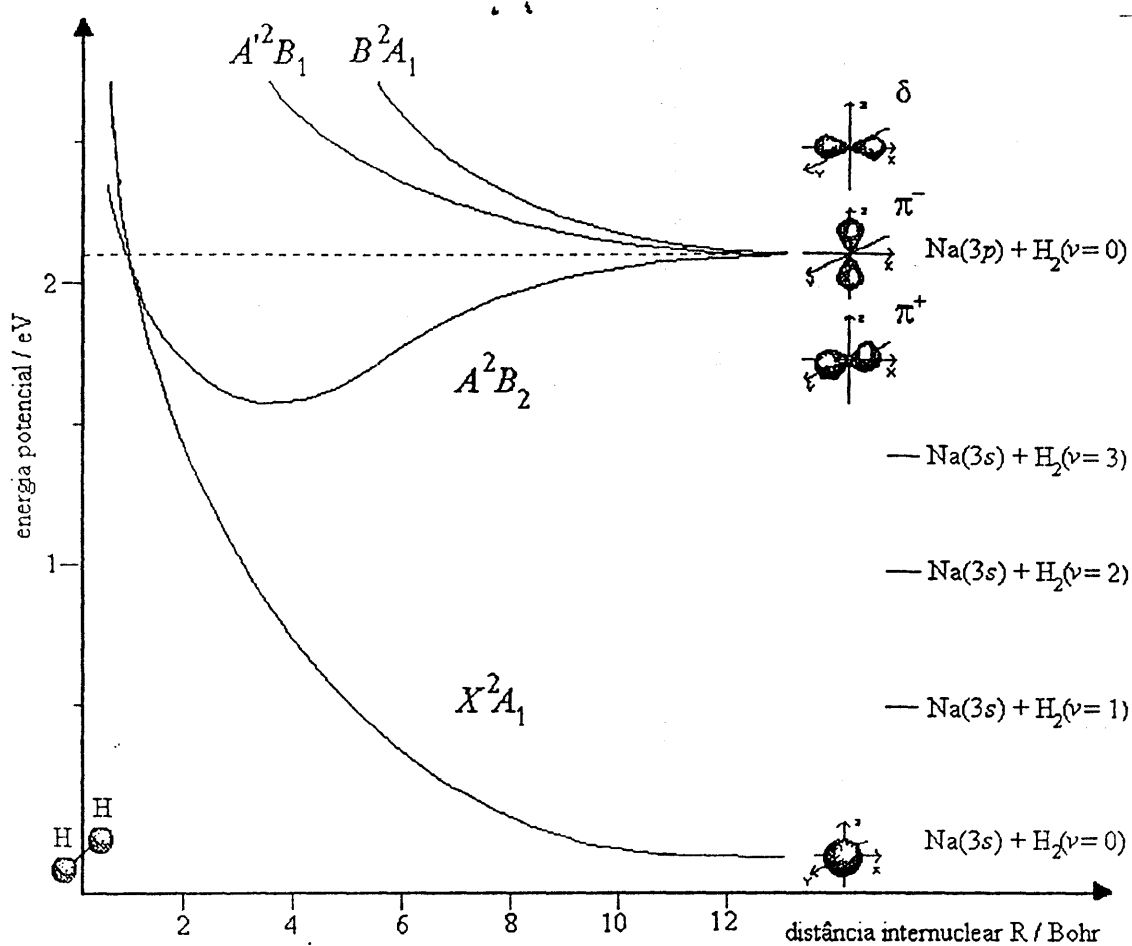


Figura 1.2 - Corte das superfícies de potencial na simetria C_{2v} para a posição do mínimo do poço de potencial na coordenada $r_e=1,5$ Bohr como calculadas por de Vive-Riedle *et al.*¹⁰.

Estes estudos foram realizados primeiramente por Botschwina *et al.*⁴, que demonstrou que o processo de extinção, a baixas energias colisionais, é energeticamente favorável na configuração C_{2v} . Nesta simetria, o primeiro estado eletrônico excitado, fracamente ligado, A^2B_2 , cruza-se com o estado fundamental repulsivo, X^2A_1 , para valores de energia abaixo da dissociação ($Na(3p) + H_2$). Isso ocorre em consequência da transferência do elétron de valência do estado atômico excitado $3p$ para a molécula, quando a distância R entre o átomo e a molécula diminui, levando a um alongamento da ligação dos hidrogênios e à formação do poço de potencial. Os resultados mais recentes¹⁰ estabelecem, para esse poço, um mínimo absoluto, nessa simetria, nas coordenadas $R_e = 3,92$ e $r_e = 1,5$ Bohr, que corresponde a uma energia de dissociação D_e de 0,41 eV (figura 1.2).

A curva gerada pela interseção destas duas superfícies inclui as distâncias internucleares dos pontos de retorno clássicos dos níveis vibracionais $v' = 2, 3$ e 4 , da ligação do H_2 no estado X^2A_1 , para os quais existe ressonância com o nível vibracional $v'=0$ da mesma ligação no estado A^2B_2 . Através de cálculos de trajetórias que trocam de superfície, é possível estimar as distribuições de números quânticos finais vibracionais e rotacionais⁸. Esses cálculos da dinâmica estabelecem que, para uma determinada energia de colisão média térmica, com distribuições vibracional e rotacional iniciais de H_2 também térmicas, próximas à 300 K, os máximos das distribuições vibracionais e rotacionais após a colisão de extinção serão $\langle v' \rangle_{máx} \approx 2$ e $\langle J(v'=2) \rangle_{máx} \approx 5$.

Tanto nos experimentos realizados por Hertel *et al.*¹¹, com feixes atômico e molecular, quanto por Cunha *et al.*¹², em célula utilizando CARS, foi observado experimentalmente um máximo de transferência para $v' = 2$ e nenhuma população significativa para o nível vibracional, quase-ressonante, $v' = 4$, como predito pelos modelos teóricos (tabela 1.1). No caso da determinação da distribuição rotacional, os experimentos envolvendo feixes atômicos não são capazes de alcançar a resolução desejada, e nos experimentos em célula, as distribuições observadas encontravam-se já termalizadas¹².

ν'	ocupação relativa dos níveis vibracionais / %	
	feixe molecular	CARS em célula
1	12	32
2	62	45
3	26	23

Tabela 1.1 - Comparação das populações relativas dos níveis vibracionais observadas nos experimentos realizados respectivamente por Hertel *et al.*¹¹ e Cunha *et al.*¹².

Utilizando a técnica de CARS foram realizadas medidas da distribuição rotacional para um dos níveis vibracionais excitados pela colisão com Na(3p)¹⁷. Essas medidas foram realizadas para pressões de H₂ tão baixas quanto possíveis, a fim de detectar, no limite de poucas colisões, a distribuição rotacional nascente do nível vibracional ocupado mais energético, $\nu = 3$. Paralelamente, foi realizado o estudo da relaxação rotacional através da medida dessa distribuição a diferentes valores de pressão. Estes resultados serão discutidos em mais detalhes no capítulo 4.

1.2.3 Conservação de spin nuclear

Sistemas químicos reativos podem ser considerados exemplos extremos de moléculas não rígidas¹⁸. Para a avaliação de possíveis restrições devidas a considerações de simetria nos sistemas reativos (1.3) e de colisões inelásticas (1.4) tanto a conservação de spin eletrônico, como de simetria orbital mostram ter um papel fundamental.



Durante a formação de complexos de colisão, as restrições de simetria devido à permutação de núcleos, em processos deste tipo, serão fundamentais se a parte de spin nuclear da função de onda total, ψ_{tot} , for fracamente acoplada aos outros graus de liberdade. Neste caso é possível fatorá-la no produto de duas funções de onda das partes correspondentes, da

forma $\psi_{\text{tot}} = \psi_{\text{nuc}} \cdot \psi_{\text{outros}}$. Esta aproximação será válida, porém, somente se o tempo de vida do complexo for bem menor que o tempo de interação entre ψ_{nuc} e ψ_{outros} . Desta forma, o spin nuclear passa a ser uma constante de movimento, determinando a conservação da simetria nuclear total.

O comportamento da função de onda total é determinado pelas considerações de simetria, separadamente para as funções ψ_{nuc} e ψ_{outros} , quanto à permutação das partículas indistinguíveis. A partir da fatoração das funções de onda, pode-se considerar que a colisão acontece sobre uma superfície, do conjunto de superfícies degeneradas, caracterizadas apenas por simetrias distintas de spin nuclear. No caso de uma reação envolvendo dois núcleos indistinguíveis, uma superfície leva à formação de moléculas em estados de spin nuclear simétrico (superfície orto), enquanto a outra leva a estados de spin nuclear antisimétrico (superfície para), que mantêm-se degeneradas exceto pelo acoplamento hiperfino.

O processo de colisão pode ainda possuir uma preferência dinâmica por alguma dessas superfícies, determinando pesos estatísticos ligados a vínculos de simetria adicionais impostos por ψ_{outros} . Isso é possível no caso em que exista uma trajetória preferencial com uma simetria (geometria) de colisão no complexo para a permutação/inversão nuclear. Desta forma, existirão pesos adicionais aos fatores derivados da estatística de spin nuclear.

No caso da molécula de hidrogênio, uma lenta conversão, entre as modificações orto e para, é observada em experimentos realizados com substâncias paramagnéticas como O_2 , NO e íons que servem como catalisadores, devido à quebra de simetria pelos campos magnéticos inhomogêneos destas moléculas¹⁹. Na ausência desses catalisadores, quando o processo é ativado apenas pelas colisões com as paredes do recipiente, os tempos de conversão chegam a ordem de meses à temperatura ambiente.

Diversos experimentos realizados em sistemas do tipo (1.3) demonstram a propriedade conservativa do spin nuclear total através da determinação da distribuição dos estados rotacionais e vibracionais do H_2 (D_2), por exemplo:

1. medidas, com alta resolução, utilizando feixe molecular de prótons em um alvo de H_2 ($A = H$ e $B = H^+$ ²⁰ em (1.3)) através de medidas de tempo de voo.
2. medidas utilizando CARS:
 - reações com deutério ($A = D$ e $B = H$) obtidos por Gerrity e Valentini (resultados analisados por Veirs *et al.*²¹).
 - reações com halogêneos ($A=H$ e $B=Cl, Br, I$ ²² e $A = H, D$ e $B=I$ ^{23, 24})
 - fotofragmentação do formaldeído ($HCOH$ ^{25, 26}).

Durante a colisão inelástica do tipo (1.4) entre o $Na(3p)$ e H_2 , o orbital $3p$ do átomo paramagnético de sódio sobrepõe-se aos núcleos de hidrogênio, tornando-se questionável se, durante o tempo de colisão, existe a possibilidade de conversão orto-para, invalidando o pressuposto de um acoplamento fraco entre o spin nuclear e o momento angular orbital do elétron de valência do átomo. Outra hipótese pertinente é a da existência de quaisquer vínculos dinâmicos adicionais que alterariam a distribuição entre as simetrias orto e para, dadas pela estatística de spin nuclear.

Com o propósito de investigar a possibilidade de conversão orto-para na colisão inelástica, foram realizados experimentos, utilizando CARS, no sistema $Na(3p) + para-H_2$, onde mediu-se a distribuição rotacional do nível vibracional $v = 3$ ¹⁷. Estes resultados são também apresentados e discutidos no capítulo 4.

1.3 Reações fotoinduzidas entre Na e H_2

Um processo bem conhecido de obtenção de hidretos alcalinos para estudos espectroscópicos é através de uma reação fotoinduzida em uma célula contendo vapor de metal alcalino e hidrogênio²⁷.

O primeiro trabalho divulgando a formação fotoquímica de CsH , feito por Tam *et al.*²⁸ relata um fenômeno relacionado, denominado formação de neve de laser, em inglês *laser snow*. Foi observada a precipitação de cristais brancos microscópicos, a partir do feixe do laser, resultantes da condensação do hidreto em concentrações bem acima do equilíbrio, nesta região espacial.

Este fenômeno foi observado também para o NaH¹⁵ produzido em uma célula contendo vapor de sódio e hidrogênio na qual o Na é excitado em um de seus estados eletrônicos $3p$, $4p$ ³¹, $5s$ e $4d$ ³⁴. Através do cálculo de balanço energético destas reações observa-se que os átomos de sódio nos estados $5s$ e $4d$ podem reagir e produzir NaH, equações (1.5) e (1.6), mas a reação direta entre Na($3p$) e H₂ é endotérmica, equação (1.8):

$$\Delta E_{(4d-3s)}(\text{Na}) - D_0(\text{H}_2) + D_0(\text{NaH}) = 4,28 \text{ eV} - 4,48 \text{ eV} + 1,90 \text{ eV} = 1,70 \text{ eV}, \quad (1.5)$$

$$\Delta E_{(5s-3s)}(\text{Na}) - D_0(\text{H}_2) + D_0(\text{NaH}) = 4,12 \text{ eV} - 4,48 \text{ eV} + 1,90 \text{ eV} = 1,54 \text{ eV}, \quad (1.6)$$

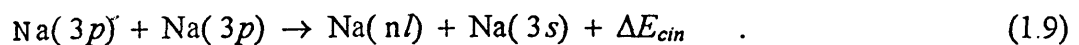
$$\Delta E_{(4p-3s)}(\text{Na}) - D_0(\text{H}_2) + D_0(\text{NaH}) = 3,75 \text{ eV} - 4,48 \text{ eV} + 1,90 \text{ eV} = 1,17 \text{ eV}, \quad (1.7)$$

$$\Delta E_{(3p-3s)}(\text{Na}) - D_0(\text{H}_2) + D_0(\text{NaH}) = 2,10 \text{ eV} - 4,48 \text{ eV} + 1,90 \text{ eV} = -0,48 \text{ eV}, \quad (1.8)$$

onde D_0 é a energia de dissociação da molécula.

1.3.1 Reação com átomos altamente excitados resultantes de combinação de energia

A formação de NaH a partir de átomos de sódios excitados no estado $3p$, observada por Yabuzaki *et al.*¹⁵, foi predita por Tam *et al.*²⁸ como sendo originada da reação indireta envolvendo a *combinação de energia* eletrônica atômica, em inglês *energy pooling*. A colisão de dois átomos de Na($3p$) resulta em um átomo no estado fundamental Na($3s$) e outro em um estado altamente excitado Na(nI), principalmente nos estados $4d$ e $5s$ ²⁹.



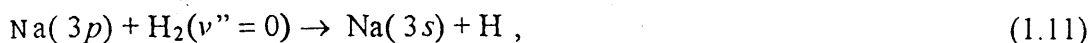
reação esta que possui uma seção de choque total $30 \sigma_e = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Esse átomo excitado pode reagir com H₂ produzindo NaH,



sendo que esta reação (1.10) foi observada em experimentos com excitação direta dos estados Na($4d$) e Na($5s$) pela absorção de dois fótons³¹.

1.3.2 Reação com moléculas excitadas vibracionalmente

O fato de a extinção da fluorescência do Na(3p) pelo H₂, nas condições experimentais usualmente utilizadas, ser muito eficiente (seção de choque total ¹² de $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$), resultando na excitação do H₂ nos níveis vibracionais $v'' = 1, 2$ e 3 mais um excedente de energia cinética relativa de até 0,5 eV, faz deste processo mais um possível mecanismo para a formação de hidreto de sódio. Este mecanismo foi um dos outros proposto primeiramente para o NaH por Polanyi e Sadowsky ¹⁶, e atribuídos por Tam et al. ²⁸ e Visticot et al. ³² para explicar a formação de CsH. Após a colisão inelástica:



o hidrogênio vibracionalmente excitado pode colidir com outro Na(3p), tendo então energia suficiente para reagir, formando NaH:



Utilizando as correspondentes superfícies calculadas para o complexo NaH₂ ¹⁰, a análise numérica realizada por deVivie-Riedle ³³ mostra que a transição para o canal NaH + H é possível na simetria C_{2v}, desde que o hidrogênio molecular possua qualquer energia acima do quantum vibracional $v'' = 1$.

1.3.3 Cálculo das taxas de produção do NaH

As taxas de produção do hidreto pelo processo de extinção de fluorescência (*ef*), bem como pelo descrito anteriormente (1.10) de combinação de energia (*ce*) podem ser estimadas e comparadas a partir de valores de seções de choque geométricas e velocidades relativas, deduzidas a partir dos excedentes de energia cinética após a primeira colisão, para os correspondentes processos complementares de cada reação. Resulta para estas taxas que:

$$\begin{aligned} [\dot{\text{NaH}}]_{ce} &= \sigma_{\text{Na}(nl)-\text{H}_2} v_{\text{Na}(nl)-\text{H}_2} [\text{H}_2][\text{Na}_{nl}] = \\ &= \sigma_{\text{Na}(nl)-\text{H}_2} v_{\text{Na}(nl)-\text{H}_2} \sigma_{ce} v_{ce} [\text{H}_2] \int_0^t [\text{Na}_{3p}(t')]^2 dt' ; \\ [\dot{\text{NaH}}]_{ef} &= \sigma_{\text{Na}(3p)-\text{H}_2^*} v_{\text{Na}(3p)-\text{H}_2^*} [\text{Na}_{3p}][\text{H}_2^*] = \end{aligned}$$

$$= \sigma_{Na(3p)-H_2} v_{Na(3p)-H_2} \sigma_{ef} v_{ef} [H_2] [Na_{3p}] \int_0^t [Na_{3p}(t')] dt';$$

onde as respectivas seções de choque geométrica podem ser estimadas por um modelo de esferas rígidas ($n_l=5s$, $v'=2$):

$$\sigma_{Na(5s)-H_2} = \pi[5a_0 + r_e(H_2)]^2 = \pi[5a_0 + 2,4a_0]^2 \approx 172a_0^2;$$

$$\sigma_{Na(3p)-H_2^*} = \pi[3a_0 + r_e(H_2^*)]^2 = \pi[3a_0 + 2,5a_0]^2 \approx 95a_0^2;$$

assim como a razão das velocidades relativas dos reagentes;

$$\frac{v_{Na(5s)-H_2}}{v_{Na(3p)-H_2^*}} \approx \sqrt{\frac{\Delta E_{ce}}{\Delta E_{ef}}} = \sqrt{\frac{0,05}{0,5}} \approx 0,32;$$

e a razão das seções de choque anteriormente citadas e de velocidades relativas no primeiro passo da reação;

$$\frac{\sigma_{ce}}{\sigma_{ef}} \approx 4,17 \quad \frac{v_{ce}}{v_{ef}} = \sqrt{\frac{\mu_{Na-H_2}}{\mu_{Na-Na}}} = \sqrt{\frac{1}{11,5}} \approx 0,29.$$

A razão entre as taxas de produção leva à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{[Na\dot{H}]_{ce}}{[Na\dot{H}]_{ef}} &= \frac{\sigma_{Na(nl)-H_2} v_{Na(nl)-H_2} \sigma_{ce} v_{ce}}{\sigma_{Na(3p)-H_2^*} v_{Na(3p)-H_2^*} \sigma_{ef} v_{ef}} \frac{\int_0^t [Na_{3p}(t')]^2 dt'}{[Na_{3p}] \int_0^t [Na_{3p}(t')] dt'} \approx \\ &\approx 0,7 \frac{\int_0^t [Na_{3p}(t')]^2 dt'}{[Na_{3p}] \int_0^t [Na_{3p}(t')] dt'}. \end{aligned}$$

Esse resultado mostra que esses processos são comparáveis em ordem de grandeza e equivalentes nas dependências às densidades dos reagentes, de modo que a distinção desses mecanismos não pode ser obtida simplesmente pelas respectivas dependências linear e quadrática das concentrações de hidrogênio e de vapor de sódio. As equações de taxa mostram que é necessário analisar a evolução dos produtos intermediários, a fim de estabelecer a importância de cada canal na formação do hidreto.

Neste trabalho foram realizadas medidas de evolução temporal da ocupação do estado $Na(3p)$ e do produto final NaH , esta última realizada tanto para a excitação na linha

D, quanto para a excitação direta dos estados altamente excitados pela absorção de dois fótons³⁴ (figura 1.3). Estes resultados são analisados no capítulo 4.

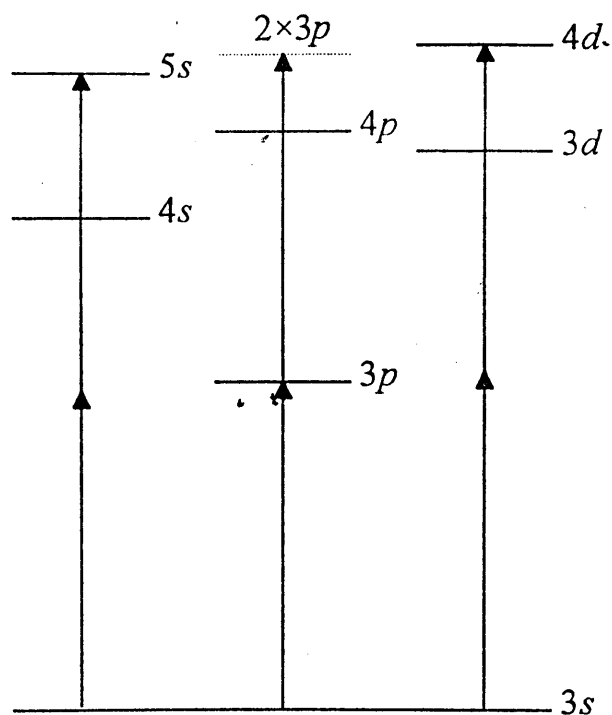
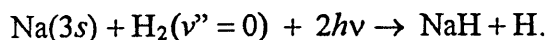


Figura 1.3 diagrama de energia para a excitação por um e dois fótons.

1.3.4 Absorção de dois fótons no complexo de colisão

Alguns outros mecanismos foram propostos para a reação, entre os quais se destaca o de absorção de dois fótons no complexo de colisão, pela excitação direta na asa azul distante da transição $5s-3s$ ou asa vermelha distante da transição $4d-3s$, levando à reação fotoquímica:



Este processo de formação do NaH não é, no entanto, considerado mecanismo dominante, uma vez que observa-se a diminuição da quantidade de hidreto com o aumento da pressão do hidrogênio (como será visto na figura 3.2), ao contrário do comportamento esperado da formação de complexos de colisão, que crescem com a pressão.

Capítulo 2

Mistura de Quatro Ondas com Campos Ressonantes

2.1 *Introdução*

A resposta não-linear da polarização de um meio à amplitude de um campo elétrico incidente, resultante da anarmonicidade dos potenciais de elétrons ligados, pode dar origem à troca de energia entre um número de campos eletromagnéticos de diferentes frequências. Este efeito resulta em inúmeros efeitos não-lineares da radiação eletromagnética com a matéria, que atualmente constituem o campo da óptica não linear. O desenvolvimento do laser foi um elemento vital na criação desse campo, devido à disponibilidade das altas intensidades luminosas requeridas para observação de tais efeitos.

Esta área é extremamente ativa, aprofundando nosso conhecimento de mecânica quântica e propriedades dos campos eletromagnéticos, e estimulando o estudo e o desenvolvimento de materiais não-lineares³⁵. Seus métodos tornam-se cada vez mais úteis em química, biologia e outras ciências, enquanto aplicações nas áreas de engenharia de telecomunicações, computação e processamento de imagem já estão parcialmente implementadas ou em desenvolvimento.

Neste capítulo são introduzidas as principais características da espectroscopia não-linear e a teoria desenvolvida para a espectroscopia de mistura de quatro ondas ressonantes, incluindo a extensão desenvolvida aqui para reproduzir algum dos resultados experimentais deste trabalho.

2.2 *Espectroscopia não-linear*

Baseadas nas propriedades não-lineares da matéria, técnicas espectroscópicas de mistura de ondas foram desenvolvidas com os mais diversos propósitos. Essas técnicas demonstram uma grande sensibilidade, principalmente com a utilização de lasers de alta potência, pois a sua dependência não-linear dos campos incidentes, pode fazer com que essa

varie de diversas ordens de grandeza. Essas técnicas possuem ainda muitas outras vantagens em relação às usuais técnicas espectroscópicas. Suas resoluções espectral, espacial e temporal são extremamente altas, limitadas, respectivamente; pela largura de linha da convolução, difração e superposição dos pulsos dos lasers. Pelo fato-do sinal ser coerente e altamente colimado, filtros espectrais, espaciais e temporais podem ser usados para discriminá-lo de ruídos de fundo, como a luminescência. A aliança da alta seletividade e sensibilidade tornam este processo ideal para sensoriamento remoto *in situ* de substâncias em meios hostis^{36,38}.

A polarização induzida no meio por um campo intenso pode ser escrita através da expansão simplificada:

$$P = \chi^{(1)} : E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots \quad (2.1)$$

onde na eq. (2.1) o campo elétrico denota o campo total presente no meio, podendo representar a superposição de várias ondas injetadas no meio não-linear, e $\chi^{(n)}$ os tensores de susceptibilidade, cujos valores decrescem rapidamente com o número de campos n a serem misturados ($\chi^{(n)}/\chi^{(n+1)} \approx 10^{10}$ V/m). Como estas ondas podem possuir diferentes vetores de onda, polarizações e frequências, a polarização não-linear induzida de ordem n irá conter termos resultantes de todas as possíveis combinações das frequências fundamentais.

Neste trabalho estuda-se processos não-lineares associados ao termo envolvendo $\chi^{(3)}$, onde três campos incidentes no meio misturam-se gerando um quarto campo. Estes são processos paramétricos, ou seja, processos nos quais os quatro campos envolvidos não trocam energia e momento com o meio, mas apenas entre si. Na figura 2.1, está representado um diagrama de energia simplificado desses tipos de processos, juntamente com as expressões que descrevem a conservação de energia e momentum. Em especial serão tratados aqui os processos de mistura de quatro ondas (MQO) envolvendo uma ressonância Raman. Na tabela 2.1 estão listados alguns exemplos deste tipo de processos. Uma grande variedade de técnicas espectroscópicas podem ser obtidas a partir dos processos paramétricos associados ao $\chi^{(3)}$, dependendo de como são associados os três campos incidentes e de como é observado o quarto campo gerado no processo.

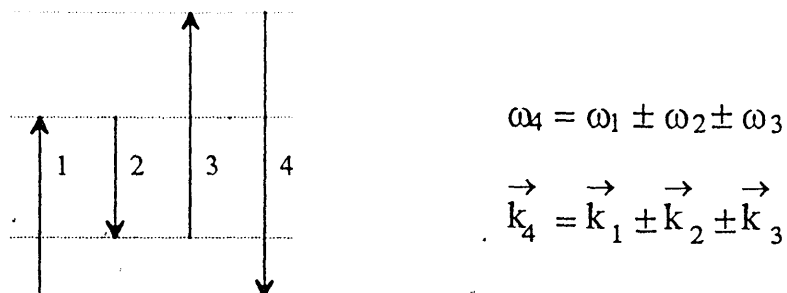


Figura 2.1 - Diagrama energia de um processo paramétrico de MQO e equações de conservação de energia e momento

ganho Raman estimulado (<i>stimulated Raman gain - SRG</i>)	
espalhamento Raman inverso (<i>inverse Raman scattering - IRS</i>)	
espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (<i>coherent anti-Stokes Raman spectroscopy - CARS</i>)	
espectroscopia Raman Stokes coerente (<i>coherent Stokes Raman spectroscopy - CSRS</i>)	

Tabela 2.1 - Processos de mistura de quatro ondas, parcialmente degenerado ($\omega_3 = \omega_1$) resultando em ω_4 , envolvendo transições Raman e seus respectivos diagramas de energia.

2.2.1 CARS

Entre as técnicas não-lineares envolvendo $\chi^{(3)}$, a mais popular é CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*)^{37, 38}, na qual um sinal anti-Stokes é gerado, a partir da

excitação de uma ressonância Raman ativa em um meio transparente, na região de superposição dos feixes dos lasers incidentes. No caso mais usual (CARS de frequências degeneradas $\omega_1 = \omega_3$), são utilizados dois feixes de laser, de frequência $\omega_p = \omega_1$ e $\omega_s = \omega_2$, denominados, respectivamente, como laser *pump* e *Stokes*. A intensidade observada na frequência anti-Stokes, tem um comportamento representado pela expressão³⁶:

$$I_{CARS} = \left(\frac{4\pi^2 \omega_{AS}}{c^2} \right)^2 I_p^2 I_s |\chi^{(3)}|^2 L^2 \left[\frac{\text{sen}(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right]^2, \quad (2.2)$$

onde L é o comprimento de superposição dos feixes e Δk o defasamento entre os vetores de momento dos campos, dado por:

$$\Delta k = \left| 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{as} \right|. \quad (2.3)$$

A eficiência da conversão no CARS pode ser otimizada, minimizando-se o defasamento ($\Delta k \approx 0$), o que pode ser obtido com um ajuste dos ângulos dos feixes incidentes, que dependem, por sua vez, dos índices de refração dos respectivos vetores de onda.

Na relação (2.2), temos que, pela dependência desse sinal, a razão 2:1 entre as potências dos lasers *pump* e *Stokes* maximiza a intensidade do CARS para uma dada energia total disponível. O crescimento desse sinal com a potência dos lasers é limitado, no entanto, por processos de saturação sempre que estiver envolvida uma ressonância. O caso mais estudado é o do espalhamento Raman estimulado, que compete com o processo de CARS, influenciando a densidade de população, porém podendo ser evitado através do controle da potência dos lasers.

A susceptibilidade $\chi^{(3)}$ depende essencialmente da presença de ressonâncias entre as frequências do campo e as transições no meio. Desta forma, toda a informação espectrocópica na expressão (2.2) está contida em $\chi^{(3)}$.

Apesar de depender da proximidade de ressonâncias, a conversão pode ocorrer mesmo em sua ausência. Expressa-se assim $\chi^{(3)}$ separando-o em partes ressonante e não ressonante:

$$\chi^{(3)} = \chi^R + \chi^{NR} \quad (2.4)$$

O termo χ^R está relacionado com as transições Raman e eletrônicas, enquanto χ^{NR} dá origem a um intenso sinal de fundo, não ressonante, que afeta o perfil das linhas limitando a detecção de χ^R . A susceptibilidade ressonante é porém uma grandeza complexa, ou seja;

$$\chi^{(3)} = \chi' + i\chi'' + \chi^{NR} \quad (2.5)$$

Para uma transição Raman, a forma dos termos real e imaginário da susceptibilidade próximo à ressonância apresenta-se como na figura 2.2.a. O sinal de CARS é proporcional ao módulo quadrado desta susceptibilidade, resultando na soma dos seguintes termos:

$$|\chi^{(3)}|^2 = |\chi'|^2 + 2\chi'\chi'' + |\chi^{NR}|^2 + |\chi''|^2 \quad (2.6)$$

onde o termo de interferência $\chi'\chi''$ distorce o perfil de linha no espectro de CARS (figura 2.2.b). A utilização de técnicas de polarização permite suprimir este sinal de fundo não ressonante³⁶.

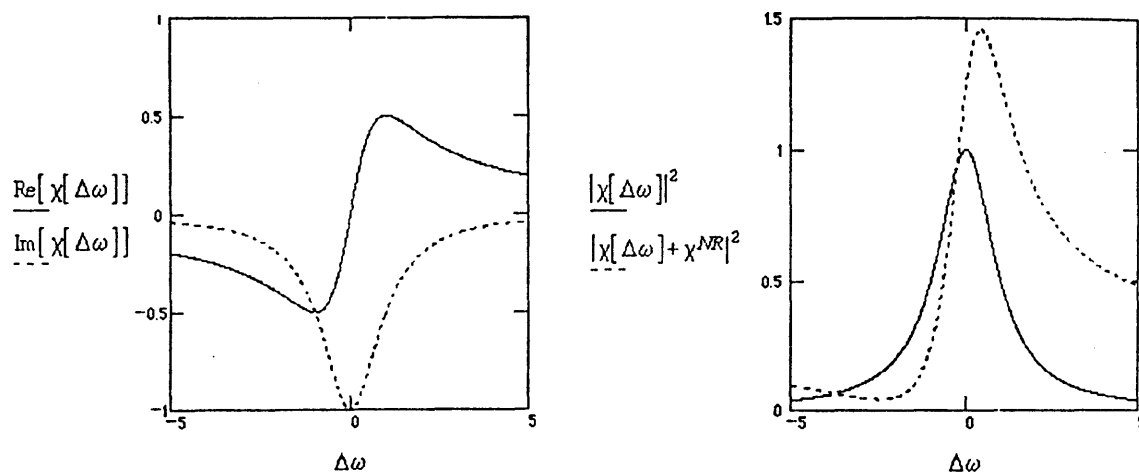


Figura 2.2- a) Partes real e imaginária da susceptibilidade $\chi^{(3)}$ de uma ressonância Raman e b) perfil com e sem sinal de fundo não ressonante

O CARS contém as mesmas informações espectroscópicas e está sujeito às mesmas regras de seleção do efeito Raman espontâneo. No caso de moléculas diatômicas ou poliatômicas, em cada configuração eletrônica, a energia potencial da molécula é função de uma coordenada normal de vibração x , que em casos simples pode ser escrita como uma

série de potências em torno da posição de equilíbrio. No caso de uma molécula que vibra, os momentos de dipolo permanente, μ_p , e o gerado pela polarização induzida, α , dependem do deslocamento da posição de equilíbrio x . Para a interação dipolar tem-se:

$$V = -\mu_{tot}(x) \cdot E = -\left[\mu_p^o + \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial x} \right)_0 x + \varepsilon_o \alpha_o E + \varepsilon_o \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_0 x E + O(x^2) \right], \quad (2.7)$$

Nesta expressão, somente o segundo e o quarto termos podem provocar transições entre níveis vibracionais adjacentes, uma vez que as funções de onda correspondentes são ortogonais. O segundo termo dá origem à absorção direta de um fóton do campo e o quarto termo é responsável pelo espalhamento Raman.

$$V_{Raman} = -\varepsilon_o \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_0 x E^2.$$

No caso de moléculas diatômicas, a simetria determina as seguintes regras de seleção.

$$\Delta v = 1, \quad \Delta J = \begin{cases} -2 : \text{Ramo O} \\ 0 : \text{Ramo Q} \\ 2 : \text{Ramo S} \end{cases} \quad (2.8)$$

Através deste modelo conclui-se também que, ao admitir a anarmonicidade da polarizabilidade induzida, quando então $\left(\frac{\partial^n \alpha}{\partial x^n} \right)_0 \neq 0$ para $n > 1$, as transições envolvendo harmônicos ($\Delta v = 2, 3, 4, \dots$), em inglês *overtones*, tornam-se possíveis. A seção de espalhamento Raman para transições envolvendo harmônicos é em algumas ordens de grandeza menor que a do modo fundamental. No entanto, a ocorrência de ressonância eletrônicas adicionais amplia este sinal permitindo a sua observação³⁹.

2.2.2 Ressonâncias Raman e eletrônicas em MQO

A expressão geral para a susceptibilidade CARS ressonante, adaptada para polarizações de laser arbitrárias, é obtida por tratamento perturbativo, válida no caso em que os campos não saturam nenhuma das transições⁴⁰:

$$\chi_{CARS}^{(3)} = \frac{N}{h^3} \frac{1}{(\omega_{41} - 2\omega_p + \omega_s - i\Gamma_{41})} \left[\begin{array}{l} \mu_{12}\mu_{23}\mu_{34}\mu_{41}(A - B_1 + B_2 - B_3) + \\ + |\mu_{41}|^2 (|\mu_{12}|^2 P_1 - |\mu_{23}|^2 P_2) \end{array} \right] \quad (2.9)$$

onde,

$$A = (\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_{31} - \omega_p + \omega_s - i\Gamma_{31})(\omega_{21} - \omega_p - i\Gamma_{21})]^{-1};$$

$$B_1 = (\rho_{33}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_{31} - \omega_p + \omega_s - i\Gamma_{31})(\omega_{32} - \omega_s - i\Gamma_{32})]^{-1};$$

$$B_2 = (\rho_{33}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_{42} - \omega_p + \omega_s - i\Gamma_{42})(\omega_{43} - \omega_p - i\Gamma_{43})]^{-1};$$

$$B_3 = (\rho_{33}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_{42} - \omega_p + \omega_s - i\Gamma_{42})(\omega_{32} - \omega_s - i\Gamma_{32})]^{-1};$$

$$P_1 = (\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_p - \omega_s + i\Gamma_{11})(\omega_{21} - \omega_p - i\Gamma_{21})]^{-1};$$

$$P_2 = (\rho_{33}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) [(\omega_p - \omega_s + i\Gamma_{44})(\omega_{43} - \omega_p - i\Gamma_{43})]^{-1};$$

$N\rho_{nn}^{(0)}$ é o número de moléculas no estado n e Γ_{mn} , as constantes defasamento ($m \neq n$) e relaxação ($m = n$). A expressão (2.9) mostra a dependência do denominador comum da ressonância do fóton anti-Stokes, assim como da ocupação de estados excitados para observação de ressonâncias em ω_{21} e ω_{31} determinadas por A e P_1 .

Nos espectros de CARS as linhas oriundas de transições Raman, ω_{31} , da molécula analisada surgem da amplificação do sinal de MQO para diferenças de frequência $\omega_p - \omega_s$ ressonantes com essa transição, como mostra a figura 2.3.a. O fato do laser *pump* encontrar-se próximo a uma ressonância eletrônica, como mostra a figura 2.3.b, resulta na amplificação adicional do sinal da transição Raman correspondente, denominada amplificação laser de ressonância Raman, em inglês *laser-enhanced Raman resonance*.

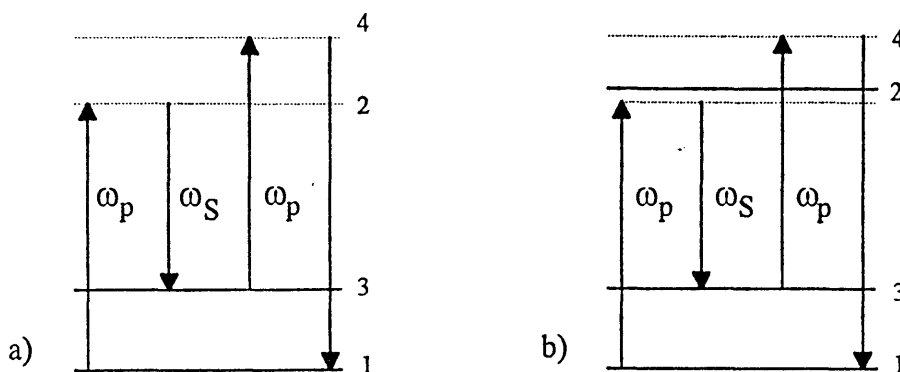


Figura 2.3 - Diagramas de CARS a) usual e b) próximo a uma ressonância eletrônica

Além do espectro Raman observado, surgem outras linhas do processo de MQO, onde a frequência anti-Stokes é ressonante com uma transição eletrônica, como mostrado na figura 2.4.a. A posição destas linhas depende da frequência anti-Stokes, $2\omega_p - \omega_s$, fazendo com que a sua posição, na representação $\omega_p - \omega_s$, dependa da frequência do laser de excitação. Quando este laser é sintonizado para frequências maiores (menores) as linhas deslocam-se da mesma quantidade para valores menores (maiores). Tais linhas aparecem agrupadas em duplas, como as P e R encontrados em espectros de fluorescência de dímeros. Como no caso da transição Raman, quando o laser *pump* aproxima-se de uma ressonância eletrônica adicional, observar-se o que se denomina uma ressonância eletrônica dupla (figura 2.4.b) que amplifica o sinal da transição anti-Stokes neste processo de MQO.

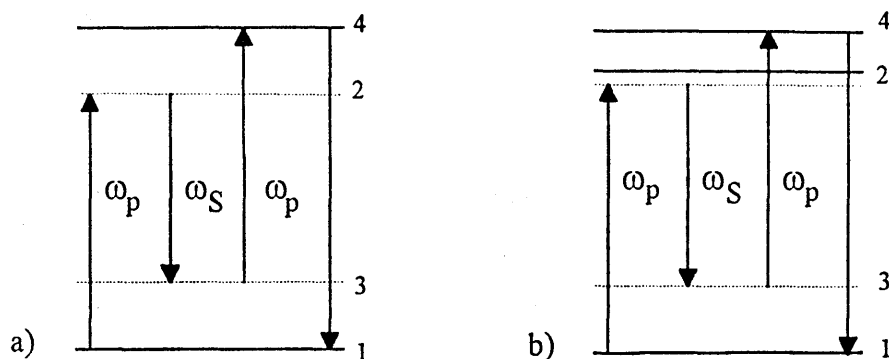


Figura 2.4 - Diagramas de MQO a) usual com anti-Stokes ressonante e b) próximo a uma ressonância eletrônica

2.3 *Espectroscopia ressonante de mistura de quatro ondas*

2.3.1 *Introdução*

Para as técnicas de mistura de ondas é de grande interesse o comportamento das polarizações induzidas por campos fortes em meios absorvedores. Num experimento de mistura de ondas em moléculas, é grande a probabilidade de ocorrer ressonâncias acidentais com harmônicos ou combinação de frequências dos campos incidentes^{42, 44}. A interação dos campos com o meio é tratada usualmente como perturbativa e a polarização induzida resulta de uma expansão em série das potências dos campos incidentes, sendo as correspondentes susceptibilidades calculadas a partir dos diagramas de Feynman⁴¹. No entanto, quando os campos passam a saturar as transições esta aproximação não é mais válida.

Dick e Hochstrasse¹⁴ (DH) desenvolveram um modelo para mistura de quatro ondas (MQO) ressonantes, análogo à aproximação de onda girante em um sistema de dois níveis, eliminando a dependência temporal de todos os campos. A solução para polarização não-linear induzida foi obtida para casos particulares de combinações de campos fortes e fracos. Esta aproximação permite a obtenção de efeitos de saturação, assim como o deslocamento Stark a.c., interferência⁵¹, ressonâncias adicionais^{45, 47}, efeitos de coerências de dois fótons, emissão coerente induzida por defasamento e ressonâncias extras induzidas por pressão^{48, 49}.

A seguir é apresentada a solução algébrica extensa, sem as aproximações sobre as potências dos campos, aqui desenvolvida pela primeira vez, que permite o cálculo direto da polarização induzida pelos campos incidentes em todos os casos aplicáveis, assim como a demonstração direta dos casos particulares.

2.3.2 *Teoria de MQO para campos fortes incidentes*

Os três campos fortes incidentes induzem uma polarização não-linear, que pode ser calculada através dos elementos de matriz quânticos do sistema atômico / molecular por

$$\vec{P} = \text{Tr}(\rho\vec{\mu}) = \chi : \vec{E}_1 \vec{E}_2^* \vec{E}_3 \quad , \quad (2.10)$$

onde ρ é a matriz densidade que descreve o sistema, μ , o operador de momento de dipolo e χ , o tensor da susceptibilidade, que além de depender das constantes atômicas / moleculares e da frequência dos campos, como no caso perturbativo, é função da intensidade dos mesmos. A matriz densidade evolui de acordo com a equação de Liouville,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] + (\dot{\rho}) \quad (2.11)$$

Nesta equação, $(\dot{\rho})^R$ é a matriz que contém as taxas de relaxação introduzidas fenomenologicamente, para um sistema fechado:

$$(\dot{\rho})_{\alpha\beta}^R = -\Gamma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\epsilon} \gamma_{\beta\epsilon} \rho_{\epsilon\epsilon}, \quad (2.12)$$

onde $\gamma_{\alpha\epsilon} \rho_{\epsilon\epsilon}$ é a taxa de alimentação do nível ϵ para o nível α , $\Gamma_{\alpha\alpha} \rho_{\alpha\alpha} \equiv \Gamma_{\alpha} \rho_{\alpha\alpha}$, a taxa de alimentação do nível α para os outros níveis, e os termos diagonais $\Gamma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}$ a relaxação de fase entre níveis α e β . A relaxação de fase inclui o decaimento de população e a contribuição de defasamento puro:

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\Gamma_{\alpha\alpha} + \Gamma_{\beta\beta}) + \Gamma'_{\alpha\beta}. \quad (2.13)$$

A condição adicional do sistema fechado, $Tr(\dot{\rho})^R = 0$, implica que as taxas de decaimento de população e as constantes de realimentação estão relacionadas por:

$$\Gamma_{\alpha\alpha} = \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}. \quad (2.14)$$

O Hamiltoniano H da equação (2.11) é a soma do Hamiltoniano atômico / molecular e o termo de interação de dipolo:

$$H_{\alpha\beta} = h\omega_{\alpha\beta} - \vec{\mu}_{\alpha\beta} \cdot \vec{E}(t), \quad (2.15)$$

onde $h\omega_{\alpha\beta}$ é a energia da transição entre os níveis α e β .

A solução para (2.11) pode ser obtida no caso de campos fracos ao expandir-se ρ em potências dos campos incidentes, obtendo assim as susceptibilidades não-lineares, a exemplo da equação (2.9). Quando os campos são fortes, esta equação admite solução para regimes transientes lentos ou em estado estacionário, bastando que as seguintes condições sejam satisfeitas:

- Todos os campos devem estar próximos a uma ressonância do sistema.
- Cada par de níveis interage somente com um campo.
- Não há formação de ciclos fechados dentro do diagrama de níveis.
- Os campos incidentes não são atenuados.

A partir da aproximação de onda girante para os campos que acompanham a frequência das transições correspondentes, o Hamiltoniano é expresso matricialmente da seguinte forma:

$$H = h \begin{bmatrix} 0 & \Omega_{21}^* e^{-i\omega_1 t} & 0 & 0 \\ \Omega_{21} e^{i\omega_1 t} & \omega_{12} & \Omega_{32} e^{i\omega_2 t} & 0 \\ 0 & \Omega_{32}^* e^{-i\omega_2 t} & \omega_{13} & \Omega_{43}^* e^{-i\omega_3 t} \\ 0 & 0 & \Omega_{43} e^{i\omega_3 t} & \omega_{14} \end{bmatrix}, \quad (2.16)$$

onde ω_i e $\Omega_{\alpha\beta} = \frac{2\mu_{\alpha\beta} E_i}{h}$ são, respectivamente, as frequências do campo e de Rabi associada à transição.

Para se remover a dependência temporal dos campos incidentes define-se uma transformação

$$T(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_1 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3)t} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

que aplicada à ρ

$$\rho' = T\rho T^\dagger \quad \begin{cases} \rho_{\alpha\alpha} = \rho'_{\alpha\alpha} \\ \rho_{\alpha\beta} = \rho'_{\alpha\beta} \bar{T}_{\alpha\alpha} T_{\beta\beta} \end{cases} \quad (2.18)$$

resulta na equação de evolução equivalente à (2.11):

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} = \frac{i}{h} [\rho', H'] + T(\dot{\rho})^R T^\dagger \quad (2.19)$$

com o Hamiltoniano transformado:

$$H' = THT^\dagger + ihTT^\dagger = h \begin{bmatrix} 0 & \Omega_{21}^* & 0 & 0 \\ \Omega_{21} & \omega_{12} - \omega_1 & \Omega_{32} & 0 \\ 0 & \Omega_{32}^* & \omega_{13} - (\omega_1 - \omega_2) & \Omega_{43}^* \\ 0 & 0 & \Omega_{43} & \omega_{14} - (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Escrevendo (2.19) em termos das componetes temos:

$$\frac{\partial \rho'_{\alpha\beta}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} (H'_{\alpha\kappa} \rho'_{\kappa\beta} - \rho'_{\alpha\kappa} H'_{\kappa\beta}) - \Gamma_{\alpha\beta} \rho'_{\alpha\beta} + \hat{\delta}_{\alpha\beta} \sum_{\kappa} \gamma_{\alpha\kappa} \rho'_{\kappa\kappa}. \quad (2.21)$$

Esta expressão pode ser escrita na forma matricial

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} = -iX\rho', \quad X_{\mu\nu,\alpha\beta} = \hat{\delta}_{\nu\beta} \Omega_{\mu\alpha} - \hat{\delta}_{\alpha\mu} \Omega_{\beta\nu} - \hat{\delta}_{\alpha\mu} \hat{\delta}_{\nu\beta} \Delta_{\mu\nu} + i\hat{\delta}_{\alpha\beta} \hat{\delta}_{\mu\nu} \gamma_{\beta\mu} \quad (2.22)$$

onde ρ' é um vetor coluna de 4^2 elementos ($\rho'_{\alpha\beta}$) e X é uma matriz de dimensão $4^2 \times 4^2$ com elementos independentes do tempo como desenvolvido originalmente por DH¹⁴. Procuramos a solução estacionária desta equação igualando o segundo membro da equação (2.22) igual à zero e substituindo a primeira relação deste conjunto:

$$\gamma_{21} \rho_{22} + \gamma_{31} \rho_{33} + \gamma_{41} \rho_{44} = 2\Im(\Omega_{21}^* \rho_{21}) \quad , \quad (2.23)$$

pela condição de contorno $Tr\rho'=1$.

Para iniciarmos a análise das expressões obtidas, consideraremos que $\rho_{22}^{(0)} = \rho_{33}^{(0)} = \rho_{44}^{(0)} = 0$ e, conseqüentemente, $\rho_{11}^{(0)} = 1$. DH¹⁴ desenvolveram, originariamente, a solução perturbativa através da transformada de Laplace da eq. (2.22):

Alternativamente, neste trabalho, reduz-se o cálculo algébrico a dois sistemas de equações dependentes sem quaisquer aproximações:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -\Gamma_2 & 0 & \gamma_{42} \\ 0 & \gamma_{23} & -\Gamma_3 & \gamma_{43} \\ 0 & 0 & 0 & -\Gamma_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \\ \rho_{33} \\ \rho_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2\Im(\Omega_{21}^* \rho_{21} - \Omega_{32} \rho_{32}) \\ 2\Im(\Omega_{32} \rho_{32} - \Omega_{43}^* \rho_{43}) \\ 2\Im(\Omega_{43}^* \rho_{43}) \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

$$\begin{bmatrix} \Delta_{21} & \Omega_{32} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Omega_{32}^* & \Delta_{31} & \Omega_{43}^* & -\Omega_{21} & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_{43} & \Delta_{41} & 0 & -\Omega_{21} & 0 \\ 0 & -\Omega_{21}^* & 0 & \Delta_{32} & \Omega_{43}^* & 0 \\ 0 & 0 & -\Omega_{21}^* & \Omega_{43} & \Delta_{42} & -\Omega_{32}^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\Omega_{32} & \Delta_{43} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \rho_{21} \\ \rho_{31} \\ \rho_{41} \\ \rho_{32} \\ \rho_{42} \\ \rho_{43} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Omega_{21}(\rho_{22} - \rho_{11}) \\ 0 \\ 0 \\ \Omega_{32}^*(\rho_{33} - \rho_{22}) \\ 0 \\ \Omega_{43}(\rho_{44} - \rho_{33}) \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

onde $\Delta_{\alpha\beta} = -\Delta_{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} - i\Gamma_{\alpha\beta}$ e $\delta_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} - \Sigma\omega_i$ é a sintonia das frequências em relação às transições correspondentes.

Do elemento ρ_{41} , que possui a componente de Fourier $\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$, resulta:

$$\rho_{41} = \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}}{D} \left[\begin{aligned} & \left(\Delta_{32}(\Delta_{42}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2) + \Delta_{43}(|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2) \right) (\rho_{22} - \rho_{11}) + \\ & - \left(\Delta_{21}(\Delta_{31}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2) + \Delta_{43}(\Delta_{21}\Delta_{42} - |\Omega_{32}|^2) \right) (\rho_{33} - \rho_{22}) + \\ & + \left(\Delta_{32}(\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2) + \Delta_{21}(|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2) \right) (\rho_{44} - \rho_{33}) \end{aligned} \right] \quad (2.26)$$

onde o denominador:

$$D = (\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2) \left[\Delta_{41} \left(\Delta_{32}(\Delta_{42}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2) - \Delta_{43}|\Omega_{43}|^2 \right) - \Delta_{32}\Delta_{43}|\Omega_{21}|^2 \right] - \Delta_{21} \left[(\Delta_{41}|\Omega_{21}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{43}|^2)(\Delta_{42}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2) - \Delta_{43}(|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2)^2 \right] \quad (2.27)$$

Para o cálculo das diferenças de população reescrevemos (2.24) e (2.25) como:

$$\begin{bmatrix} \rho_{22} - \rho_{11} \\ \rho_{33} - \rho_{22} \\ \rho_{44} - \rho_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - A \cdot \begin{bmatrix} \Im(\Omega_{21}^*\rho_{21}) \\ \Im(\Omega_{32}^*\rho_{32}) \\ \Im(\Omega_{43}^*\rho_{43}) \end{bmatrix} \quad e \quad (2.28)$$

$$\begin{bmatrix} \Omega_{21}^*\rho_{21} \\ \Omega_{32}^*\rho_{32} \\ \Omega_{43}^*\rho_{43} \end{bmatrix} = B \cdot \begin{bmatrix} \rho_{22} - \rho_{11} \\ \rho_{33} - \rho_{22} \\ \rho_{44} - \rho_{33} \end{bmatrix} \quad , \quad (2.29)$$

onde:

$$A = \frac{2}{\Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4} \begin{bmatrix} \Gamma_4(\gamma_{23} + 2\Gamma_3) & -\Gamma_4(\gamma_{23} - \Gamma_2 + 2\Gamma_3) & \gamma_{42}(\gamma_{23} + 2\Gamma_3) + \Gamma_2(\gamma_{43} + \Gamma_3 - \Gamma_4) \\ \Gamma_4(\gamma_{23} - \Gamma_3) & -\Gamma_4(\gamma_{23} - \Gamma_2 - \Gamma_3) & \gamma_{42}(\gamma_{23} - \Gamma_3) + \Gamma_2(\gamma_{43} - \Gamma_4) \\ -\Gamma_4\gamma_{23} & \Gamma_4(\gamma_{23} - \Gamma_2) & -\gamma_{42}\gamma_{23} - \Gamma_2(\gamma_{43} - \Gamma_3 - \Gamma_4) \end{bmatrix}$$

e

$$B_{11} = \frac{|\Omega_{21}|^2}{D} \left\{ \begin{array}{l} \left(\Delta_{42}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2 \right) \left[\Delta_{31}\Delta_{41}\Delta_{32} - \left(\Delta_{41}|\Omega_{21}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{43}|^2 \right) \right] + \\ \Delta_{43} \left[\left(|\Omega_{43}|^2 - |\Omega_{21}|^2 \right)^2 - \Delta_{31} \left(\Delta_{41}|\Omega_{43}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{21}|^2 \right) \right] \end{array} \right\},$$

$$B_{12} = B_{21} = \frac{|\Omega_{21}|^2 |\Omega_{32}|^2}{D} \left[\Delta_{43} \left(|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2 \right) - \Delta_{41} \left(\Delta_{42}\Delta_{43} - |\Omega_{32}|^2 \right) \right],$$

$$B_{13} = B_{31} = \frac{|\Omega_{21}|^2 |\Omega_{32}|^2 |\Omega_{43}|^2}{D} (\Delta_{41} + \Delta_{32}),$$

$$B_{22} = \frac{|\Omega_{32}|^2}{D} \left\{ \begin{array}{l} \left[|\Omega_{32}|^2 \Delta_{41} + \Delta_{21} \left(|\Omega_{43}|^2 - \Delta_{31}\Delta_{41} \right) \right] \left(|\Omega_{32}|^2 - \Delta_{42}\Delta_{43} \right) \\ |\Omega_{21}|^2 \Delta_{43} \left(|\Omega_{32}|^2 - \Delta_{21}\Delta_{31} \right) \end{array} \right\},$$

$$B_{23} = B_{32} = \frac{|\Omega_{32}|^2 |\Omega_{43}|^2}{D} \left[\Delta_{21} \left(|\Omega_{43}|^2 - |\Omega_{21}|^2 \right) - \Delta_{41} \left(\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2 \right) \right]$$

e

$$B_{33} = \frac{|\Omega_{43}|^2}{D} \left\{ \begin{array}{l} \left(\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2 \right) \left[\Delta_{41} \left(\Delta_{32}\Delta_{42} - |\Omega_{43}|^2 \right) - \Delta_{32}|\Omega_{21}|^2 \right] \\ + \Delta_{21} \left[\left(|\Omega_{43}|^2 - |\Omega_{21}|^2 \right)^2 - \Delta_{42} \left(\Delta_{41}|\Omega_{21}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{43}|^2 \right) \right] \end{array} \right\}.$$

Obtemos através de (2.28) e (2.29) para as diferenças de população a seguinte equação matricial:

$$(1 + A\mathfrak{I}(B)) \cdot \begin{bmatrix} \rho_{22} - \rho_{11} \\ \rho_{33} - \rho_{22} \\ \rho_{44} - \rho_{33} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.30)$$

2.3.3 Discussão

A solução exata de (2.26) reduz-se ao cálculo dos elementos da primeira coluna da inversa da matriz $(1 + A\mathfrak{I}(B))$, equação (2.30), que fornece as diferenças de população. As expressões algébricas são extremamente longas para a solução completa e, por isso, vamos

analisar, nesta seção, casos particulares e comparar com resultados teóricos já conhecidos e com os resultados experimentais descritos no capítulo 4.

I. Limite de campos fracos

Quando os campos incidentes não saturam as transições correspondentes e nem modificam as populações iniciais, $|\Delta_{\alpha\beta}| \gg |\Omega_{\alpha\beta}|$, espera-se que se reproduza a expressão perturbativa para MQO correspondente à equação (2.9) quando $\rho_{11}^{(0)} = 1$, e de fato, de (2.26) e (2.27):

$$\rho_{41} \sim \Omega_{21} \Omega_{32}^* \Omega_{43} \frac{\Delta_{31} \Delta_{42} \Delta_{43}}{D}, \quad D \sim \Delta_{21} \Delta_{31} \Delta_{41} \Delta_{32} \Delta_{42} \Delta_{43} \quad (2.31)$$

resulta que para o termo da susceptibilidade não-linear correspondente:

$$\chi(\omega_4) \sim \frac{1}{(2\hbar)^3} \frac{\mu_{21} \mu_{32} \mu_{43} \mu_{14}}{\Delta_{21} \Delta_{31} \Delta_{41}} \quad (2.32)$$

A figura 2.5 mostra os perfis de linha correspondentes aos diagramas das figura 2.3.b e figura 2.4.b na representação CARS / Raman ($\Delta(\omega_p - \omega_s)$ no eixo horizontal) e a sintonia do laser *pump* na coordenada vertical. Estes perfis foram calculados numericamente a partir das equações (2.26), (2.27) e (2.30), assumindo aqui e para os casos que se seguem valores característicos moleculares de $\gamma_{mn} = 0.005 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{mn} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ e correspondente de campo $\Omega_{mn} = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

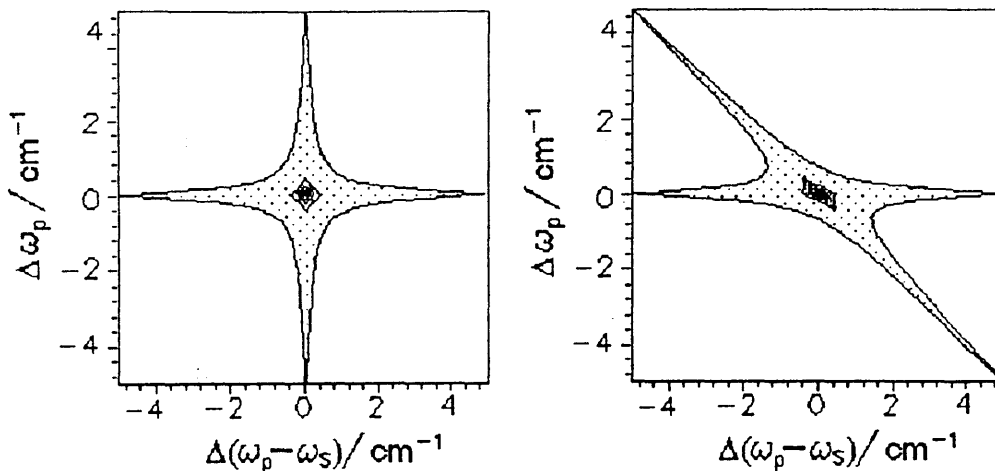


Figura 2.5 - Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ correspondentes aos diagramas das figura 2.3.b (esquerda) e figura 2.4.b (direita), onde a densidade de pontos corresponde à amplitude.

II. Limite de um campo forte

$$(a) |\Omega_{32}|, |\Omega_{43}| \rightarrow 0$$

Nesse caso as populações iniciais dos níveis 3 e 4 não se alteram ($\rho_{33}^{(0)} = \rho_{44}^{(0)} = 0$). Tomando os limites para os campos e as densidades iniciais nas equações (2.26) e (2.27), obtém-se:

$$\rho_{41} \sim \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}}{\Delta_{21}} \frac{(\Delta_{32}\Delta_{42} + |\Omega_{21}|^2)(\rho_{22} - \rho_{11}) + \Delta_{21}(\Delta_{31} + \Delta_{42})\rho_{22}}{(\Delta_{31}\Delta_{32} - |\Omega_{21}|^2)(\Delta_{41}\Delta_{42} - |\Omega_{21}|^2)} \quad (2.33)$$

O campo forte ressonante transfere a população para o estado 2. Da equação para ρ_{21} , obtida de maneira similar à (2.26):

$$\rho_{21} = \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}}{D} \left[\begin{aligned} & \left[(\Delta_{31}\Delta_{41}\Delta_{32} - (\Delta_{41}|\Omega_{21}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{43}|^2)(\Delta_{43}\Delta_{42} - |\Omega_{32}|^2)) + \right. \\ & \left. \Delta_{43} \left((|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2)^2 - \Delta_{31}(\Delta_{41}|\Omega_{43}|^2 + \Delta_{32}|\Omega_{21}|^2) \right) \right] (\rho_{22} - \rho_{11}) , \\ & -|\Omega_{32}|^2 \left(\Delta_{41}(\Delta_{43}\Delta_{42} - |\Omega_{32}|^2) - \Delta_{43}(|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2) \right) (\rho_{33} - \rho_{22}) + \\ & \quad + |\Omega_{32}|^2 |\Omega_{43}|^2 (\Delta_{41} + \Delta_{32})(\rho_{44} - \rho_{33}) \end{aligned} \right]$$

obtem-se para a parte imaginária do produto $\Omega_{21}^*\rho_{21}$:

$$\Im(\Omega_{21}^*\rho_{21}) \sim |\Omega_{21}|^2 \Im\left(\frac{1}{\Delta_{21}}\right) (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (2.34)$$

Da equação (2.23), resulta para ρ_{22} :

$$\rho_{22} \sim \frac{1}{2+Q} \quad , \quad Q = \frac{\Gamma_2}{2\Gamma_{21}} \frac{|\Delta_{21}|^2}{|\Omega_{21}|^2} \quad (2.35)$$

Neste caso, a susceptibilidade apresenta efeito de saturação de população, pois, para campos extremamente fortes, $|\Omega_{21}| \rightarrow \infty$, $\rho_{11} = \rho_{22} = 1/2$.

No caso apresentado, utilizando (2.35), a expressão para a susceptibilidade é:

$$\chi(\omega_4) = \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14}}{(2h)^3} \frac{[\Delta_{21}(\Delta_{32}\Delta_{42} + |\Omega_{21}|^2) + 2\frac{\Gamma_{21}}{\gamma_{21}}|\Omega_{21}|^2(\Delta_{31} + \Delta_{42})]}{(\Delta_{31}\Delta_{32} - |\Omega_{21}|^2)(\Delta_{41}\Delta_{42} - |\Omega_{21}|^2)[|\Delta_{21}|^2 + 4\frac{\Gamma_{21}}{\gamma_{21}}|\Omega_{21}|^2]} \quad (2.36)$$

similar à derivada, perturbativamente, por DH¹⁴.

Analisando a expressão (2.36) reconhece-se o parâmetro de saturação $4|\Omega_{21}|^2/\Gamma_{21}\gamma_{21}$, sendo este termo responsável pelo alargamento devido à potência, observado próximo à ressonância, $\delta_{21} = 0$, na figura 2.6.

No denominador, o primeiro termo entre parênteses evidencia o efeito de desdobramento Stark devido ao campo forte E_1 . Quando este campo é ressonante, $\delta_{21} = 0$, tem-se os dois máximos em $\delta_{31} = \pm|\Omega_{21}|$. No caso de estar fora de ressonância, $|\delta_{21}| \gg \Gamma_{21}$, os picos deslocam-se tanto da transição Raman $\delta_{31} = |\Omega_{21}|^2/\delta_{21}$, quanto do fóton Stokes $\delta_{32} = -|\Omega_{21}|^2/\delta_{21}$, figura 2.6.

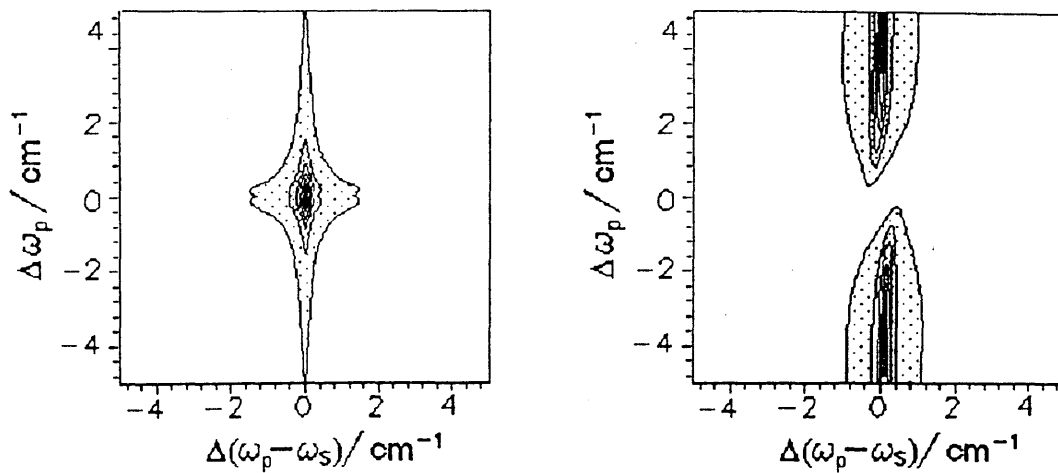


Figura 2.6 - Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ para um campo forte ressonante com a transição ω_{21} . À esquerda evidencia-se o comportamento de saturação para $|\Omega_{21}| = 0.022 \text{ cm}^{-1}$, e à direita o efeito Stark para $|\Omega_{21}| = 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

No segundo parênteses nota-se outro denominador Stark, desta vez envolvendo as ressonâncias δ_{41} e δ_{42} com o campo forte. Como no caso acima, quando $\delta_{21} = 0$, os picos das linhas desdobradas pelo efeito Stark dinâmico, localizam-se em $\delta_{42} = \pm|\Omega_{21}|$, e quando $|\delta_{21}| \gg \Gamma_{21}$, são previstos os deslocamentos da transição Raman no estado superior, $\delta_{31} = |\Omega_{21}|^2/\delta_{21}$, e do fóton anti-Stokes, $\delta_{41} = -|\Omega_{21}|^2/\delta_{21}$ (figura 2.7).

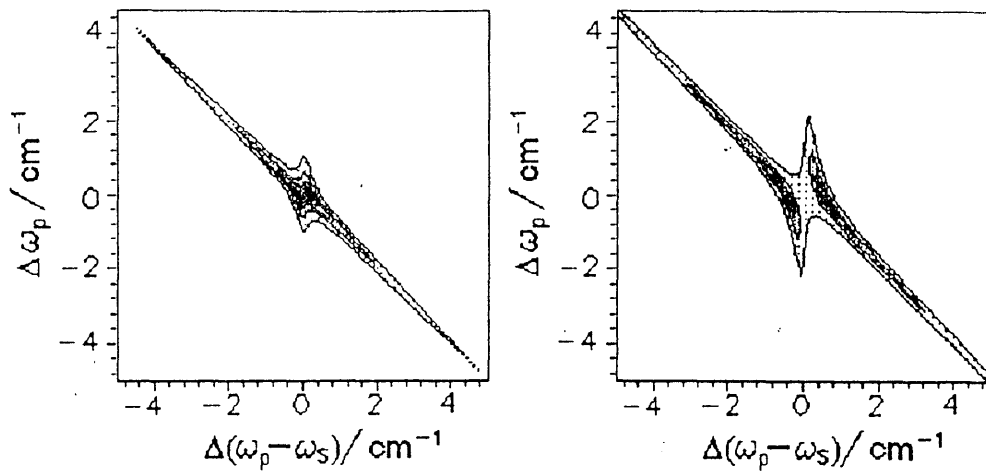


Figura 2.7 - Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ para um campo forte ressonante com a transição 2-1. Evidencia-se, da esquerda para direits, a evolução do efeito Stark, onde $|\Omega_{21}| = 0.022 \text{ cm}^{-1}$ e 0.5 cm^{-1} .

O numerador de (2.36) produz uma depressão no centro da linha quando todas as frequências estão ressonantes, pois neste caso se $(\Gamma_{31} + \Gamma_{42} + \frac{1}{2}\gamma_{21})|\Omega_{21}|^2 = \frac{1}{2}\gamma_{21}\Gamma_{32}\Gamma_{42}$, o denominador se cancela. Este fenômeno é devido à interferência destrutiva entre $\Omega_{43}\rho_{31}$ e $\Omega_{21}\rho_{42}$, ou ainda quando a contribuição de ρ_{42} é nula, haverá o cancelamento de ρ_{31} se $|\Omega_{21}|^2 = \frac{1}{2}\Gamma_2\Gamma_{32}$ (sem inclusão do parâmetro de realimentação), numa situação similar já estudada por Oliveira *et al.*^{50, 51} (figura 2.8).

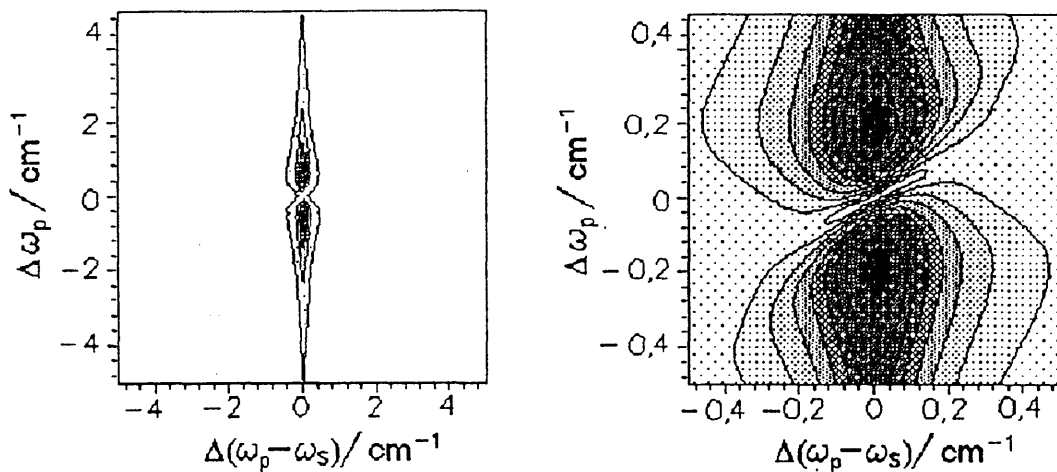


Figura 2.8.a - Gráfico de $|\chi^{(3)}|$ para a condição de interferência destrutiva, no caso, $\delta_{41} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ e $|\Omega_{21}| = 0.033 \text{ cm}^{-1}$. À direita, parte aumentada no centro da linha.

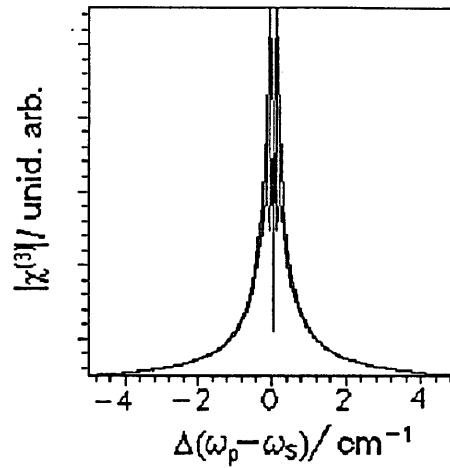


Figura 2.8.b Corte do gráfico de $|\chi^{(3)}|$ da figura 2.8.a em $\delta_{21}=0$, mostrando a interferência destrutiva no centro da transição Raman..

(b) $|\Omega_{21}|, |\Omega_{43}| \rightarrow 0$

Neste caso, como no perturbativo, a população do estado inicial não é alterada, simplificando a expressão para a coerência:

$$\rho_{41} \sim \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}}{\Delta_{41}[\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2]} \quad (2.37)$$

— Obtemos para a susceptibilidade a seguinte expressão já conhecida⁵¹:

$$\chi(\omega_4) \sim \frac{1}{(2h)^3} \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14}}{\Delta_{41}[\Delta_{21}\Delta_{31} - |\Omega_{32}|^2]} \quad (2.38)$$

Apesar de não apresentar efeito de saturação de população, a alta intensidade do campo E_2 provoca, ao longo da transição Raman, o deslocamento Stark ($\delta_{31} = |\Omega_{32}|^2/\delta_{21}$) e um alargamento que em ressonância, $\delta_{21} = 0$, vale $\Gamma_{31} + |\Omega_{32}|^2/\Gamma_{21}$. Para a sintonia do campo E_1 , quando $\delta_{32} = 0$, observa-se um desdobramento Stark $\delta_{21} = \pm |\Omega_{32}|$.

(c) $|\Omega_{21}|, |\Omega_{32}| \rightarrow 0$

Como no caso anterior, a polarização não apresenta efeito de saturação de população:

$$\rho_{41} \sim \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}}{\Delta_{21}(\Delta_{31}\Delta_{41} - |\Omega_{43}|^2)} \quad (2.39)$$

O efeito de saturação do campo E_3 na transição Raman leva ao deslocamento Stark ($\delta_{31} = |\Omega_{43}|^2/\delta_{41}$) e a um alargamento equivalente a $\Gamma_{31} + |\Omega_{43}|^2/\Gamma_{41}$. Ao sintonizar a frequência ω_3 , observa-se também um desdobramento Stark do fóton anti-Stokes em $\delta_{41} = \pm |\Omega_{43}|$, quando os fótons do laser *pump* e *Stokes* estão ressonantes.

III. Limite de dois campos fortes

(a) $|\Omega_{43}| \rightarrow 0$

Oliveira *et al.*⁵¹ resolveram o caso para o sistema com os dois campos fortes E_1 e E_2 ressonantes e acoplados por um campo fraco não ressonante E_3 . Da solução geral (2.26) e (2.23) resulta que:

$$\rho_{41} \sim \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}[\Delta_{32}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \Delta_{21}(\rho_{33} - \rho_{22})]}{[\Delta_{21}\Delta_{31}\Delta_{32} - \Delta_{21}|\Omega_{21}|^2 - \Delta_{32}|\Omega_{32}|^2][\Delta_{41}\Delta_{42}\Delta_{43} - \Delta_{43}|\Omega_{21}|^2 - \Delta_{41}|\Omega_{32}|^2]} \quad (2.40)$$

Pode-se obter uma expressão equivalente para a de $\chi(\omega_4)$, na ref. 51, considerando o campo E_3 não ressonante $|\Omega_{21}|, |\Omega_{32}| \ll \delta_{4\alpha}$:

$$\chi(\omega_4) \sim \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14}}{(2h)^3\Delta_{41}} \frac{[\Delta_{32}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \Delta_{21}(\rho_{33} - \rho_{22})]}{[\Delta_{21}\Delta_{31}\Delta_{32} - \Delta_{21}|\Omega_{21}|^2 - \Delta_{32}|\Omega_{32}|^2]} \quad (2.41)$$

Devido à população dos níveis 2 e 3, ocorrem efeitos de saturação de ordem superior. A análise do perfil de (2.41) foi feita através da simulação numérica de espectros, em função da sintonia do campo E_2 , para valores crescentes de $|\Omega_{32}|$, considerando $\delta_{21} = 0$ e um valor de $|\Omega_{21}|$ que produz o desdobramento Stark inicial da transição Raman. A variação de $|\Omega_{32}|$ revela que inicialmente surgem estruturas (o espectro apresenta então quatro picos), a seguir, os picos internos colapsam em um único pico, que decresce devido ao fenômeno de interferência. Enfim para valores bem elevados, todos os picos colapsam, devido ao alargamento de potência produzido pelo campo E_2 ser maior que o desdobramento Stark produzido pelo campo E_1 (figura 2.9).

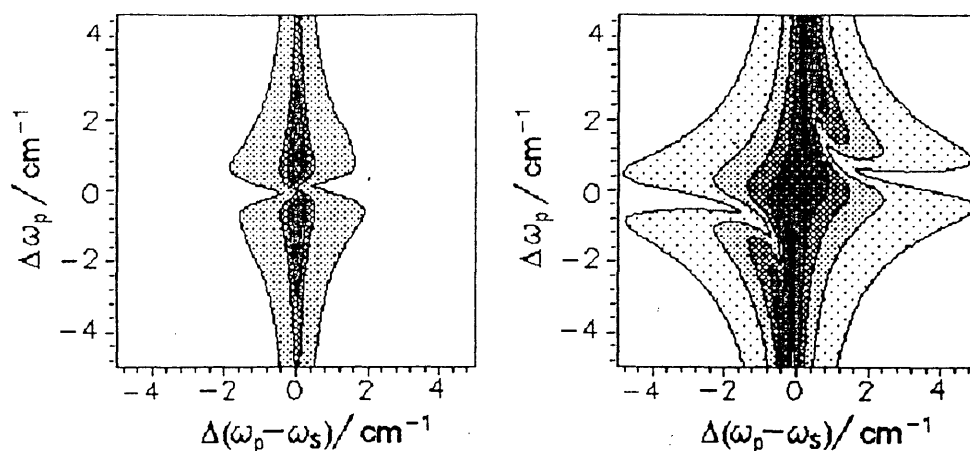


Figura 2.9 Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ para dois campos forte quase ressonantes, E_1 e E_2 . Para um valor fixo de $|\Omega_{21}| = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, o efeito do segundo campo $|\Omega_{32}| = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (esquerda) e 1 cm^{-1} (direita).

O cancelamento de ρ_{41} no centro da linha implica no cancelamento da coerência Raman ρ_{31} , como no caso I.(a) de apenas um campo forte. Considerando os campos em ressonância obtêm-se uma relação linear entre as intensidades dos campos, aqui denotadas pelos respectivos módulos quadráticos da frequência de Rabi do campo, para esta interferência destrutiva⁵¹, incluindo os parâmetros de realimentação:

$$(\Gamma_2 + \Gamma_3)|\Omega_{32}|^2 = (\gamma_{23} + \Gamma_3)|\Omega_{21}|^2 + \frac{1}{2}\gamma_{21}\Gamma_3\Gamma_{23} \quad (2.42)$$

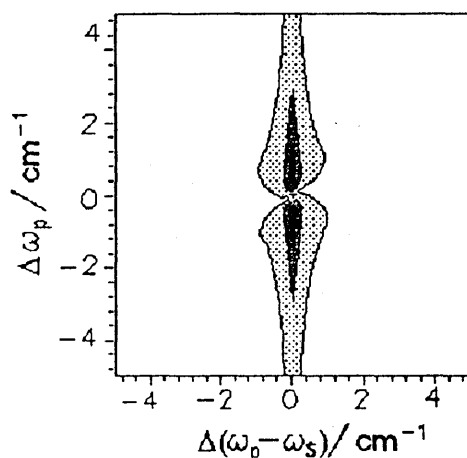


Figura 2.10 - Gráfico de $|\chi^{(3)}|$ para a condição de interferência destrutiva, obtido da relação (2.42)

(b) $|\Omega_{32}| \rightarrow 0$

Esta aproximação reduz as expressões (2.26) e (2.27) à:

$$\rho_{41} \sim \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}^*\Omega_{43}(\Delta_{32}\Delta_{42} + |\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2)(\rho_{22} - \rho_{11}) + \Delta_{21}(\Delta_{31} + \Delta_{42})\rho_2}{\Delta_{21}d}, \quad (2.43)$$

onde:

$$d = \left[\begin{array}{l} \Delta_{31}\Delta_{41}\Delta_{32}\Delta_{42} - (\Delta_{31}\Delta_{32} + \Delta_{41}\Delta_{42})|\Omega_{21}|^2 + \\ -(\Delta_{31}\Delta_{41} + \Delta_{32}\Delta_{42})|\Omega_{43}|^2 + (|\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2)^2 \end{array} \right]$$

Utilizando a equação (2.35) para o caso de saturação da primeira transição:

$$\chi(\omega_4) \sim \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14} \Delta_{21}(\Delta_{32}\Delta_{42} + |\Omega_{21}|^2 - |\Omega_{43}|^2) + 2\frac{\Gamma_{21}}{\gamma_{21}}(\Delta_{31} + \Delta_{42})|\Omega_{21}|^2}{(2h)^3 d \cdot \left[|\Delta_{21}|^2 + 4\frac{\Gamma_{21}}{\gamma_{21}}|\Omega_{21}|^2 \right]} \quad (2.44)$$

O numerador de (2.44) produz interferência destrutiva quando todas as frequências estão ressonantes, pois, quando $(\Gamma_{31} + \Gamma_{42} + \frac{1}{2}\gamma_{21})|\Omega_{21}|^2 = \frac{1}{2}\gamma_{21}(\Gamma_{32}\Gamma_{42} + |\Omega_{43}|^2)$, o numerador se cancela. Esta interferência destrutiva deve-se mais uma vez ao cancelamento entre $\Omega_{43}\rho_{31}$ e $\Omega_{21}\rho_{42}$ relacionando linearmente, como em (2.42), as potências dos dois campos.

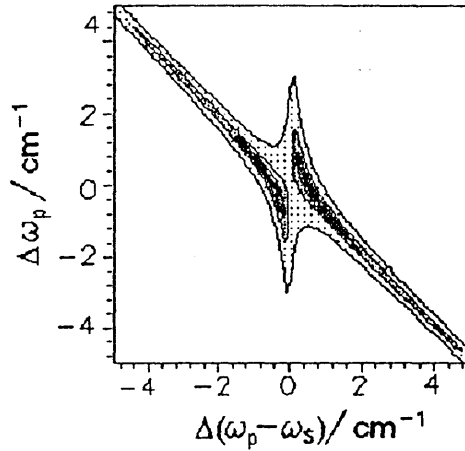


Figura 2.11 Gráfico de $|\chi^{(3)}|$ para $|\Omega_{21}| = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ e $|\Omega_{32}| = 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

No caso da utilização de CARS ($E_3 = E_1$), na maioria dos sistemas moleculares, quando ocorre a ressonância na frequência ω_{21} com a do campo ω_1 , a mesma frequência estará fora de ressonância com a transição $3 \rightarrow 4$, devido à diferença do quantum

vibracional dos respectivos estados eletrônicos. Isto implica que Ω_{43} pode ser considerado como um campo fraco para o caso em que $|\Omega_{43}| \ll |\Delta_{42}|$, reduzindo (2.44) à expressão de apenas um campo forte⁵⁰, (2.36).

$$(c) |\Omega_{21}| \rightarrow 0$$

Neste caso não ocorre transferência da população do estado inicial, resultando para a expressão da susceptibilidade:

$$\chi^{(\omega_4)} \sim \frac{1}{(2h)^3} \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14}}{(\Delta_{21}\Delta_{31}\Delta_{41} - \Delta_{41}|\Omega_{32}|^2 - \Delta_{21}|\Omega_{43}|^2)} \quad (2.45)$$

No casos da preponderância de um campo ressonante nesta expressão, espera-se que se reproduza os casos limites obtidos para I.(b) e (c). A situação de dois campos fortes está mostrada abaixo (figura 2.12), sobresaindo-se o efeito Stark do campo E_2 .

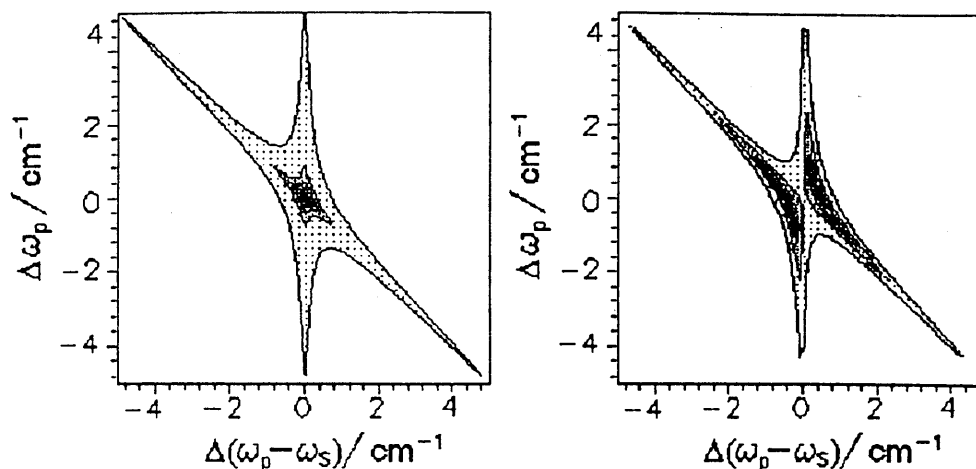


Figura 2.12 Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ mostrando a evolução com o crescimento simultâneo da potência dos campos. Na figura da esquerda $|\Omega_{32}| = |\Omega_{43}| = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ e da direita $|\Omega_{32}| = |\Omega_{43}| = 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

IV. Limite de três campos fortes

Neste caso, o perfil passa a ter uma forma muito complexa, sendo sua forma extremamente sensível à potência de cada um dos lasers e a proximidade das ressonâncias. Nos espectros abaixo (figura 2.13.a e b) são apresentadas as formas do perfil de linha obtido, considerando-se os três lasers ressonantes em valores próximos e superiores à saturação, notando-se ainda que a intensidade no espectro da figura 2.13.b está representada

em escala logarítmica. Este é um estudo em andamento⁵², que visa a análise minuciosa da passagem dos casos particulares já interpretados para este limite.

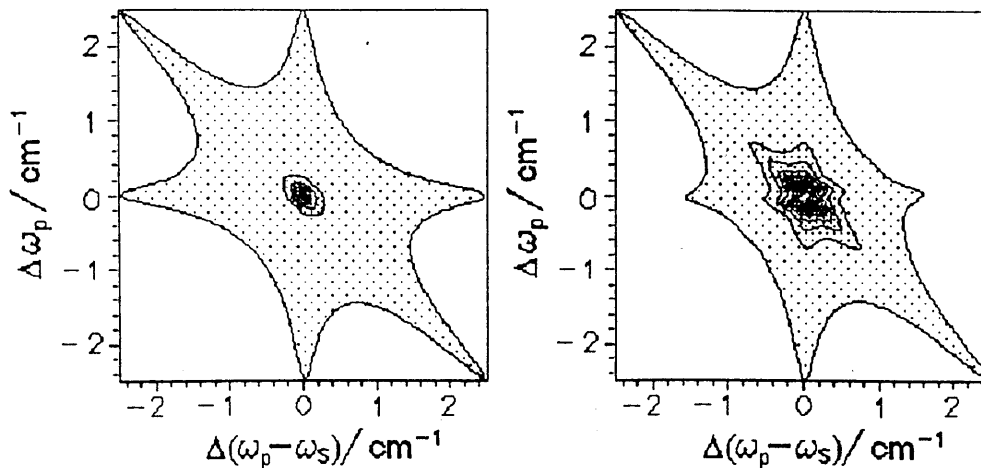


Figura 2.13.a - Gráficos de $|\chi^{(3)}|$ mostrando a evolução com o crescimento simultâneo da potência dos três campos. Na figura da esquerda $|\Omega_{21}| = |\Omega_{32}| = |\Omega_{43}| = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ e da direita $|\Omega_{21}| = |\Omega_{32}| = |\Omega_{43}| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$.

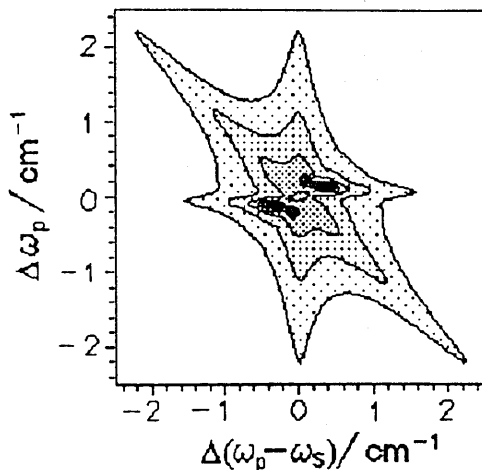


Figura 2.13.b - Gráfico de em escala logarítmica para $|\Omega_{21}| = |\Omega_{32}| = |\Omega_{43}| = 1 \text{ cm}^{-1}$.

Capítulo 3

Método Experimental

3.1 Introdução

O sistema experimental utilizado neste trabalho é um aperfeiçoamento da montagem de CARS, desenvolvida para análise de colisões inelásticas¹², onde mudanças foram introduzidas para aumentar a sensibilidade do experimento e melhorar a estabilidade das condições experimentais no caso de estudo de gases degradáveis, como o para-H₂, e sistemas reativos.

Neste sistema CARS, foram empregados dois lasers de corantes sintonizáveis, ao contrário da montagem mais comum que utiliza um comprimento de onda fixo do laser denominado *pump*. A utilização de dois lasers de corante sintonizáveis permite, nessa montagem, uma flexibilidade na escolha da região espectral para a transmissão dos lasers e do sinal anti-Stokes, assim como o aproveitamento de ressonâncias eletrônicas adicionais, possibilitando o estudo do comportamento dos perfis de linha de MQO ressonante. Essas ressonâncias resultam em uma amplificação do sinal em várias ordens de grandeza que, associada à alta resolução espectral, espacial e temporal, amplia a potencialidade da técnica de CARS. Essa técnica permite assim analisar a dinâmica de reações através da espectroscopia dos produtos intermediários.

Para a excitação do sódio atômico, foram utilizados, alternativamente, dois lasers de corante com pulsos de diferentes tempos de duração. A utilização de lasers sintonizáveis permite a obtenção do espectro de excitação dos produtos através da varredura das ressonâncias atômicas. Com o laser *Stokes* do CARS sintonizado na transição $3p-6s$, foi possível também medir a ocupação do Na($3p$), monitorando-se o sinal integrado da fluorescência induzida da transição $4p-3s$, dado importante na análise da evolução dos componentes intermediários das reações.

3.2 Descrição geral

O esquema da montagem experimental é apresentado na figura 3.1. Nesse estão representadas as células de prova e referência contendo, a primeira, uma mistura de vapor de sódio e H_2 e, a segunda, Ar puro. Os lasers utilizados para a excitação do Na são lasers de corante, denominados a partir daqui laser de excitação como na figura. Os lasers *pump* e *Stokes* utilizados para a geração do CARS são também lasers de corante e ambos são bombeados pelo mesmo laser de excímero. A superposição espacial dos lasers de CARS e o laser de excitação do sódio é mostrada na parte ampliada da célula de prova. O retardo temporal entre o laser de excitação e os de análise é gerado na unidade programável Δt , monitorado por um computador pessoal tipo IBM-compatível. Esse computador também controla a aquisição dos sinais de CARS, detectados nas fotomultiplicadoras (FM), assim como o conjunto dos filtros de densidade neutra (FDN).

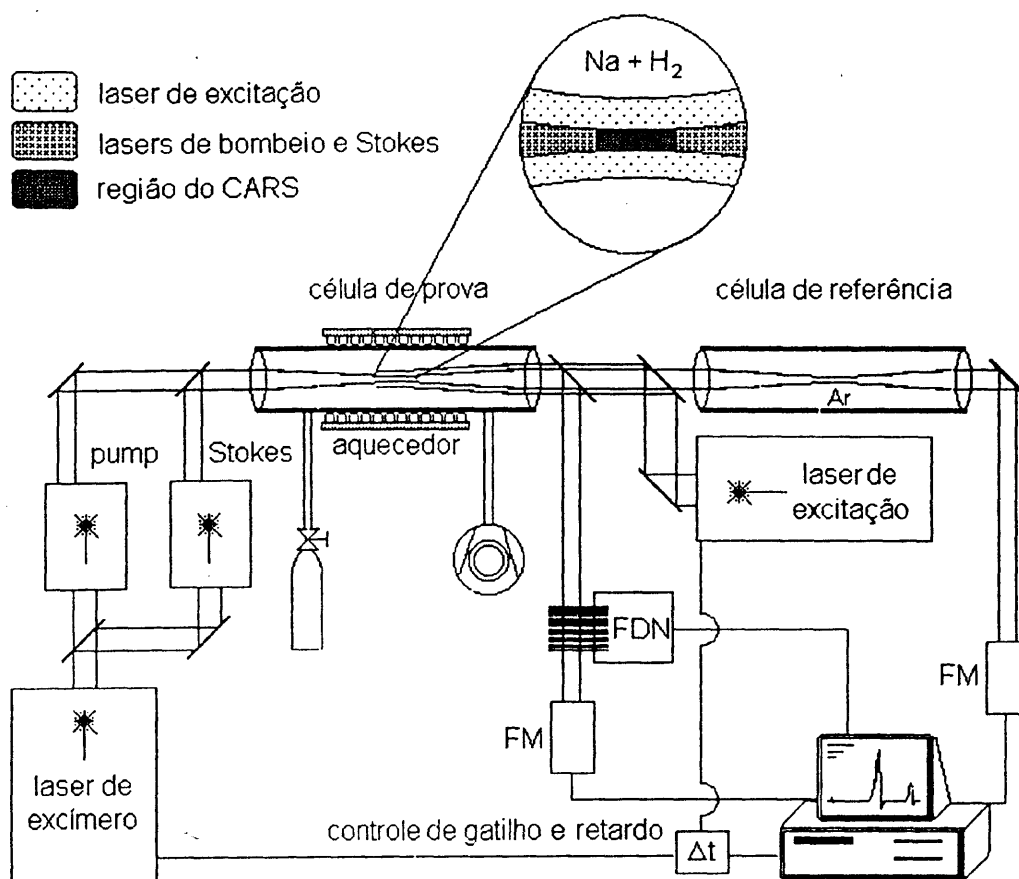


Figura 3.1- Diagrama da montagem experimental

3.2.1 O Forno do tipo "Heat-Pipe"

A mistura gasosa de Na + H₂ foi obtida num forno de aço inoxidável do tipo *heat pipe* (HP), similar ao construído por Vidal e Cooper⁵³. Esse possui 400 mm de comprimento, 21 mm de diâmetro interno e as extremidades do tubo, próximo às janelas, são resfriadas externamente por câmaras de água circulante.

A parte central do tubo é aquecida e o metal no interior desse é evaporado. O vapor formado se difunde em direção à região fria do tubo, arrastando consigo impurezas e o gás residual. Nessa parte o vapor se condensa e uma malha fina de aço, colocada junto à parede interior do tubo, permite o retorno, por capilaridade, do vapor condensado à região quente do tubo, garantindo assim o funcionamento contínuo do HP. Uma descrição detalhada do funcionamento do HP pode ser encontrado no trabalho de Scheingraber e Vidal⁵⁴.

O HP mostrou-se muito útil no estudo espectroscópico de vapores metálicos⁵⁵. A coluna de vapor nele gerada é extremamente homogênea, pura e bem definida, onde o gás inerte impede o percurso do vapor metálico até as janelas, evitando a sua contaminação. Quando a pressão do gás tampão é igual pressão de vapor do metal, o HP opera no regime denominado crítico. Nesse regime, uma região pura de vapor metálico bem definida e homogênea é formada, cuja pressão e temperatura são reguladas pela pressão do gás tampão. Neste experimento o HP não é operado criticamente, sendo no entanto obtida uma mistura também homogênea e bem definida do vapor de sódio e hidrogênio na região limitada pelo aquecedor.

O HP está conectado a um sistema de alto vácuo e a uma linha de gás que fornece Ar, H₂ ou para-H₂. O para-H₂ é extraído do gás sublimado do hidrogênio líquido (Linde GmbH) e mantido em uma garrafa de alumínio, que ajuda a preservar o gás nesta modificação. Esta montagem permite também um fluxo constante do gás, controlado por válvulas de agulha. A pressão de hidrogênio na célula pode ser ajustada de 1 a 1000 mbar, monitorada por um medidor de pressão baratron MKS.

Uma célula de referência exatamente igual a do forno é preenchida com 2 bar de argônio e mantida à temperatura ambiente. O sinal de MQO não ressonante, produzido

nessa célula, tem o mesmo comprimento de onda e dependência de potência dos lasers do sinal do CARS, corrigindo assim as variações da intensidade dos lasers e transmissão dos filtros e outros componentes ópticos, durante a sintonia de algum dos lasers. As células são fechadas nas extremidades por lentes de quartzo ($f = 200$ mm, cobertas com filme antirefletor, $R < 1\%$ entre 370 e 590 nm), cuja função é focalizar os lasers no centro da célula, garantindo a superposição das cinturas dos lasers de CARS com o laser de excitação do sódio, como mostrada na parte ampliada do HP na figura 3.1, recolhendo-os na saída.

3.2.2 Lasers de excitação do Na

Em todos os experimentos, a excitação eletrônica do sódio foi obtida através de lasers de corantes pulsados, utilizando R6G. Esses lasers podem ser sintonizados sobre os comprimentos de onda de excitação das transições do sódio $3^2S_{1/2}-3^2P_{3/2}$ (589 nm) e $3^2S_{1/2}-3^2P_{1/2}$ (589,6 nm) com um fóton e $3^2S_{1/2}-4^2D_{5/2,3/2}$ (578.7 nm) e $3^2S_{1/2}-5^2S_{1/2}$ (602.2 nm) com dois fótons. Para a determinação da ressonância de dois fótons, monitora-se a emissão coerente da transição $4p - 3s$ (330 nm), correspondente a um processo paramétrico, gerado a partir da absorção de dois fótons, quando a frequência do laser corresponde à, exatamente, metade da frequência das respectivas transições⁵⁷.

No experimento foram utilizados, alternativamente, um laser de corante bombeado por uma lâmpada de flash e um laser de corante bombeado por um laser de excímero, dependendo do tipo de medida a ser realizada. A diferença principal quanto à utilização desses lasers é a duração do pulso, uma vez que ambos têm potência para saturar a transição $3s-3p$. O pulso do primeiro é aproximadamente 100 vezes mais longo que o do segundo, o que permite intensidades muito maiores do sinal de CARS, de hidrogênio vibracionalmente excitado ou hidretos produzidos durante o tempo de excitação do sódio, enquanto o laser bombeado por excímero, com uma duração de 10 ns, é mais apropriado para estudos de evolução temporal.

No caso do laser de corante bombeado por lâmpada de flash (Candela LFDL-7), o comprimento de onda pode ser fixado dentro de um limite de 0.1 nm, sendo esta flutuação do comprimento de onda devida à instabilidade de temperatura. O outro laser de corante

(Lambda-Physik FL 2002) é bombeado por um laser de excímero de XeCl em 308 nm, com 15 ns de duração de pulso e 400 mJ de energia (Lambda-Physik EMG 200). As características principais desses lasers estão descritas na tabela 3.1.

características dos lasers de excitação	FL 2002	LFDL-7
energia por pulso com R6G a 4 Hz	30 mJ	50 mJ
divergência do feixe	0.5 mrad	0.5 mrad
diâmetro do feixe	3 mm	6 mm
largura de linha	0.2 cm ⁻¹	5 cm ⁻¹
duração do pulso	15 ns	1.5 μs
erro de sincronia	< ± 5 ns	± 10 ns

Tabela 3.1 - Especificações técnicas dos lasers de excitação do sódio

3.2.3 Lasers do CARS

Para produzir o sinal de CARS são usados dois lasers de corantes (Lambda-Physik FL 2002), descritos na tab. 3.2. Um laser de excímero XeCl em 308 nm (Lambda-Physik LPX 302i) é usado para o bombeio óptico desses lasers. Esse laser de excímero emite pulsos de 700 mJ, com 20 ns de duração e com uma taxa de repetição de 8 Hz. O feixe desse laser é dividido em dois, com metade da energia cada, para o bombeio dos lasers de corante. A distribuição da potência, entregue a cada laser, foi definida para satisfazer o limite de entrada de 400 mJ por pulso dos lasers de corante, otimizando o funcionamento desses lasers.

características dos lasers do CARS	<i>pump</i>	<i>Stokes</i>
corante	Coumarin 2	Coumarin 307
energia por pulso a 8 Hz	45 mJ	25 mJ
divergência do feixe	0.5 mrad	0.5 mrad
diâmetro do feixe	1.5 mm	1.5 mm
largura de linha	0.2 cm ⁻¹	0.2 cm ⁻¹
duração do pulso	20 ns	20 ns

Tabela 3.2 - Especificações técnicas dos *lasers* de CARS

3.2.4 Óptica

Para o alinhamento do laser de excitação do sódio (excímero/flash) dentro da célula, utiliza-se dois espelhos dielétricos com refletividade máxima entre 550 - 650 nm e um espelho dicróico, posicionado entre as células, que ao mesmo tempo transmite ambos lasers do CARS na direção da célula de referência. A intensidade do laser de excitação do Na é monitorada através da pequena porção do feixe transmitido por um dos espelhos dielétricos.

O laser *pump* é guiado até o plano da mesa óptica por dois prismas Pellin-Broca que também eliminam a superfluorescência colinear desse laser de corante. Esse e o laser *Stokes* são alinhados por espelhos dielétricos adequados e combinados colinearmente, com ajuda de um espelho dicróico a 45°, com transparência máxima entre 375 e 455 nm e máximo de refletividade entre 510 e 580 nm, para serem enviados coaxialmente através das células. Os caminhos ópticos são ajustados para garantir a superposição temporal dos pulsos no centro da célula.

Após as lentes de saída, mais um espelho dicróico é posicionado para refletir lateralmente o sinal do CARS e transmitir todos os lasers. O sinal do CARS é posteriormente focalizado por uma lente de quartzo de $f = 200$ mm em uma fibra quartzo de 1 mm de núcleo. —

Para remover o restante dos feixes dos lasers, espalhados com o sinal anti-Stokes, é utilizado um conjunto de espelhos dicróicos, com banda passante abaixo de 380 nm, associado a um filtro de cor de banda passante entre 300 - 400 nm (Schott UG 11). Adicionalmente, um filtro de cor (Schott WG 340), com banda passante acima de 340 nm, é usado quando se deseja eliminar a emissão coerente da transição $\text{Na}(4p-3s)$ (330 nm) originada de processos paramétricos observados quando Na é excitado com 2 fótons nos níveis $4d$ ou $5s$.

3.2.5 *Controle dos lasers, detecção e processamento do sinal*

Os disparos dos lasers de excitação do sódio e do CARS podem ser controlados individualmente e o retardo entre esses variado, em passos de 10 ns, através de um gerador de pulsos programável, Sension 1351, com um erro de sincronia menor que 5 ns, permitindo monitorar a evolução temporal do sistema.

Para detecção do sinal de CARS, utiliza-se duas fotomultiplicadoras (FM, figura 3.1) com fotocátodos bialcalinos (K2CsSb), tipo RCA 1P28B. As saídas dessas FM são enviadas para um pré-amplificador rápido de quatro canais SRS 440, operando em modo cascata, com dois estágios para o sinal de cada FM. As FM e o pré-amplificador estão blindados, em uma caixa metálica, contra o ruído elétrico. Cada um dos sinais amplificados é enviado para módulos idênticos de um integrador tipo *boxcar* SRS 265, terminando em uma impedância de entrada de 50Ω cada. O integrador é operado em modo de amostragem e contenção e sincronizado com o sinal por um pulso de um fotodiodo que coleta parte do sinal do laser de excitação. As saídas dos integradores seguem para um conversor A/D (Bi-Ra 5301, 12 bits, 32 canais) conectado a uma entrada paralela do computador pessoal.

O sinal do fotodiodo, utilizado para monitorar a intensidade do laser de excitação do Na, é enviado, por uma linha de retardo, até um outro módulo do integrador. Sincronizado pelo sinal de disparo de uma fotocélula, que coleta parte da luz espalhada do laser, esse integrador é operado integrando 5 pulsos, sendo a sua saída direcionada para outro canal do conversor A/D. Esse sinal e o do CARS são armazenados pelo computador. O programa de aquisição de dados, além de monitorar a intensidade do sinal, controla um conjunto de seis

atenuadores (FDN) cobertos com alumínio. O sinal medido é corrigido pelas correspondentes atenuações, aumentando assim a resposta dinâmica da técnica para 10^7 .

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Espectro de CARS do H_2 e do NaH

Para a observação do espectro de CARS, tanto no hidrogênio como nos harmônicos do hidreto de sódio, o laser *pump* é sintonizado em um comprimento de onda fixo na sua região de maior eficiência, em torno de 447 nm, enquanto o laser *Stokes* é sintonizado na região verde do espectro (500 - 540 nm), permitindo observar espectros de CARS entre 2000 e 4500 cm^{-1} . O sinal anti-Stokes correspondente é gerado na região do ultra-violeta próximo, entre 370 e 410 nm. Nesses espectros, são utilizadas as linhas CARS do ramo vibracional O_{01} do H_2 até $J=5$, como referência, resultando numa precisão de 0.1 cm^{-1} , na localização das linhas Raman do espectro de CARS.

Com o objetivo de discriminar as linhas originadas de processos envolvendo, ou não, o sódio excitado nos espectros observados, os lasers do CARS podem ser disparados com o dobro da taxa de repetição do laser de excitação do Na, medindo-se alternadamente sob as mesmas condições os sinais do CARS, com e sem o sódio excitado.

I. Observação do espectro do para- H_2

Os espectros de CARS dos níveis vibracionais $v=0$ e $v=3$ são medidos à 523 K, para pressões de para-hidrogênio decrescentes, de 200 até 10 mbar. Nessas condições, não observa-se a presença de linhas dos harmônicos ou duplas P e R anti-Stokes do NaH, nestas regiões espectrais, possibilitando a medida do espectro puro do H_2 . O disparo dos lasers de CARS é ajustado com um retardo fixo de 300 ns após o máximo do pulso do laser de excitação do sódio, quando o sinal no nível $v=3$ é máximo.

Um fluxo de aproximadamente 1.2 mbar-l/s de para- H_2 é empregado para que não haja nenhuma mudança observável desta modificação, devida a conversões ocorridas entre dois pulsos, originadas nas colisões com as paredes quentes da célula. Esse valor foi ajustado para a temperatura de 523 K, observando-se as intensidades das linhas rotacionais

em $\nu = 0$ e $\nu = 3$. O fluxo utilizado não afeta a eficiência de detecção porque o volume de interação do $\text{Na}(3p)$ e para-H_2 é bem maior que o volume de detecção, como mostrado na região ampliada da figura 3.1.

II. Observação do espectro de NaH

Devido à configuração do sistema experimental (filtros e espelhos dicróicos), a observação das frequências fundamentais de vibração do NaH na região de 1100 cm^{-1} é impossibilitada.

Os sinais mais intensos das linhas CARS do NaH são obtidos para pressões de hidrogênio entre 50 e 100 mbar (figura 3.2) e a temperaturas entre 523 e 600 K. A produção do hidreto aumenta com a densidade de vapor de sódio e, portanto, com a temperatura. No entanto, para temperaturas acima de 600 K, o meio se torna atenuador para alguns dos lasers empregados, bem como pode ocorrer uma mudança drástica do índice de refração, comprometendo, deste modo, o casamento de fase na geração do CARS. O hidreto precipita-se na célula, abandonando a região de CARS em um tempo menor que $50 \mu\text{s}$, para estas condições de pressão e temperatura, encontrando-se esta região sem NaH antes do próximo pulso de excitação do Na.

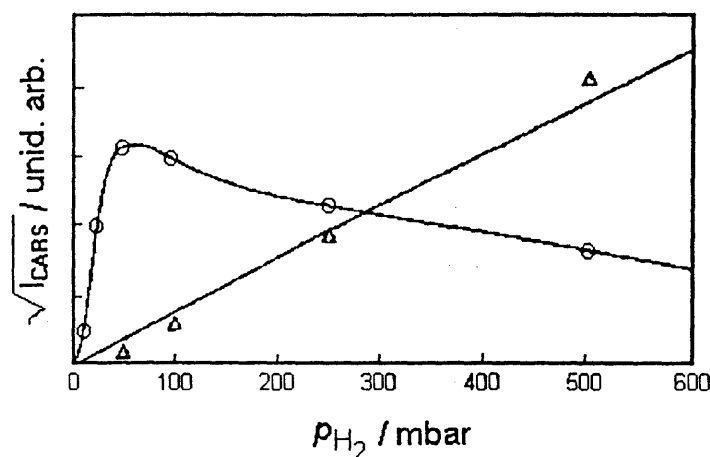


Figura 3.2 - Intensidade do sinal de CARS das linhas $Q_{3,4}(1)$ do H_2 [Δ] e $S_{03}(4)$ do NaH [O] em função da pressão do H_2 .

Após cada dois meses de trabalho com a célula, é necessária a limpeza do interior dessa, devido ao acúmulo do NaH sólido no seu interior. A formação deste depósito de NaH, na forma de chumaço no interior da célula, ocorre mais rapidamente quando o HP é

operado a temperaturas e pressões mais elevadas, ou ainda quando o laser de excitação do Na é o bombeado pela lâmpada flash devido à maior taxa de formação do hidreto.

3.3.2 *Espectros CARS do NaH com sintonização do laser "pump"*

O laser *pump* é sintonizado no azul (440-450 nm), próximo a uma ressonância, entre as primeiras bandas vibracionais ($v'' = 0$, $v' = 1$) da transição eletrônica $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do NaH. Após cada varredura do *Stokes*, a frequência do laser *pump* é deslocada de um pequeno valor, entre 0,1 e 0,5 cm^{-1} , na vizinhança de uma dessas ressonâncias eletrônicas, a fim de obter o espectro de ressonância bidimensional, tanto das linhas dos ramos O, Q e S dos harmônicos, como as das transições anti-Stokes P e R no NaH. Nestes espectros bidimensionais, as intensidades das linhas são representadas em função da frequência ω_p e da diferença de frequência $\omega_p - \omega_s$, como por exemplo nas figura 4.13.a e figura 4.14.a, medidos experimentalmente, a figura 4.13.b e figura 4.14.b, calculados.

3.3.3 *Espectro de excitação*

O laser de corante bombeado por excímero, utilizado para a excitação do sódio, permite a mesma sintonia controlada pelo computador. Nesta montagem, é possível medir o espectro de excitação do NaH, monitorando-se a intensidade das linhas CARS do hidreto. A frequência do laser de excitação é varrida sobre as linhas de transições atômicas de um e dois fótons do Na na região entre 570 - 610 nm. Estas medidas são realizadas para as mesmas condições de pressão, temperatura e retardo temporal para a observação do NaH.

3.3.4 *Medidas de resolução temporal*

I. Ocupação do Na(3p)

Como referência para determinação dos processos intermediários, é de interesse determinar diretamente o perfil temporal de ocupação do Na no estado 3p, possivelmente alterado pelos processos de *extinção*, devido às colisões inelásticas, e *aprisionamento de radiação*, devido à grande reabsorção da fluorescência com as densidades de vapor de sódio empregadas¹.

Com este propósito, é utilizado um processo baseado na observação da fluorescência ultravioleta correspondente à transição $4p - 3s$ (330 nm), que corresponde à mesma região de detecção do sinal do anti-Stokes CARS. Este sinal, complementar à radiação infravermelha da transição $6s - 4p$, é observado quando o laser *Stokes* é sintonizado na transição $3p - 6s$, após a excitação do $\text{Na}(3p)$ pelo laser de excitação (figura 3.3). Através da varredura do retardo entre os lasers em intervalos de 10 ns, o sinal integrado da fluorescência da transição $4p - 3s$ registra, indiretamente, a população do estado $3p$ no instante do disparo do laser *Stokes* (figura 3.3).

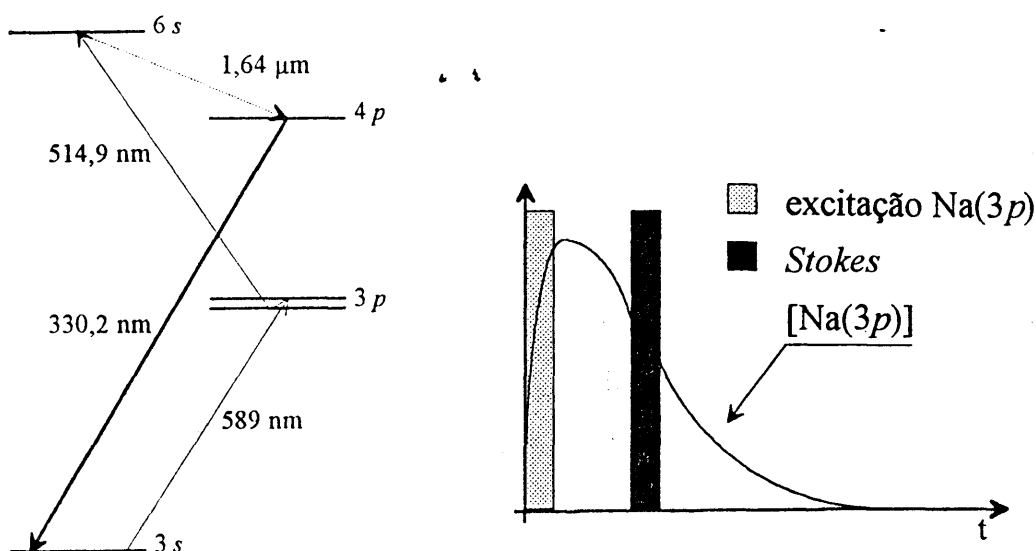


Figura 3.3 Medida de ocupação do nível $3p$ através da fluorescência ($4p-3s$) induzida pelo laser *Stokes*

II. Evolução temporal no processo de produção do NaH

Um estudo com resolução temporal das moléculas nascentes de NaH é realizado através da excitação direta do Na por um e dois fótons, objetivando revelar a importância dos processos intermediários de *combinação de energia* e *extinção* na produção de NaH. Sintonizando-se no máximo de uma das linhas de harmônicos ou das duplas P-R anti-Stokes do NaH, acompanha-se a evolução destes produtos, em passos de até 10 ns, através do retardo programável dos lasers de análise do CARS.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos com o sistema descrito anteriormente, juntamente com uma discussão desses resultados.

Como consequência da excitação óptica do vapor de sódio em sua linha D , foi obtido o espectro CARS rovibracional excitado da molécula de hidrogênio, resultante de colisões inelásticas do sistema $\text{Na}(3p) + \text{H}_2$. A análise desses espectros, obtidos para pressões decrescentes do gás, e o emprego de para- H_2 , permite chegar a algumas conclusões sobre a distribuição rotacional nascente no H_2 após a colisão com o sódio excitado, bem como sobre o processo de conversão entre as formas orto e para do hidrogênio molecular, o que constitui um teste para a conservação da estatística devido ao spin nuclear.

Às linhas Raman do H_2 , acrescenta-se um espectro muito rico procedente do NaH, que é produzido na célula, tanto pela excitação do $\text{Na}(3p)$, como pela excitação dos estados $5s$ e $4d$ em absorção de dois fótons. Quase todo o espectro foi identificado como harmônicos CARS e duplas P e R anti-Stokes, quase ressonantes com transições eletrônicas do NaH. A figura 4.1 mostra um desses espectros ($T = 523 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ mbar}$ e $\lambda_p = 447 \text{ nm}$), em uma visão geral, que inclui quase toda a região coberta pelo sistema experimental.

Sendo um processo não linear multi-ressonante, os espectros observados apresentam uma estrutura altamente complexa. As linhas observadas são extremamente sensíveis à intensidade e frequência dos campos, afetando fortemente o perfil, intensidade e posição das linhas nos espectros, o que dificulta a sua interpretação. Este fato nos levou a desenvolver a teoria apresentada na seção 2.3, para simular o perfil de linha observado, de modo a auxiliar sua interpretação.

A análise dos resultados da evolução temporal do sinal do NaH a partir da excitação do sódio em diferentes estados eletrônicos, bem como da densidade de Na($3p$), são também discutidos, objetivando evidenciar diferentes mecanismos da produção do hidreto.

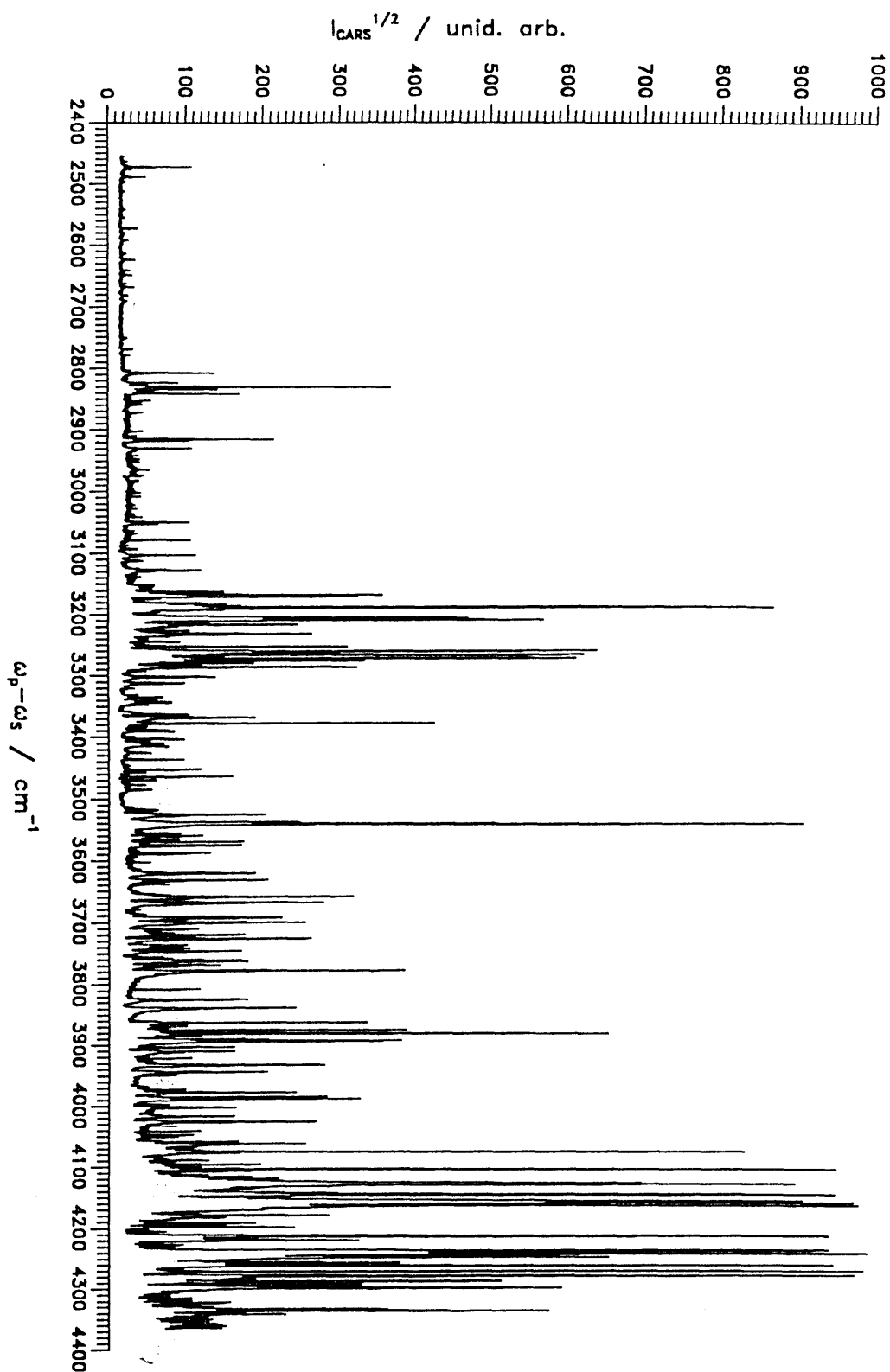


Figura 4.1 - Espectro da região Raman observável no experimento, contendo linhas CARS do H_2 e harmônicos e duplas P-R do NaH. $T = 523 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ mbar}$ e $\lambda_p = 447 \text{ nm}$.

4.2 Distribuição rotacional nascente do para- $H_2(v=3)$

A seguir são apresentados os resultados das medidas do para-hidrogênio vibracionalmente excitado, após a colisão com o $Na(3p)$, e a correspondente análise sobre a conservação de spin nuclear neste processo, bem como a distribuição rotacional nascente no nível $v = 3$ para pressões tão baixas quanto possíveis e respectivo processo de relaxação.

As figura 4.2.a e b mostram os espectros CARS do para- H_2 medidos a uma temperatura da célula de 523 K, onde foi utilizado o laser de corante excitado por flash como laser de excitação na linha D do sódio. Estas medidas foram obtidas a uma pressão de 100 mbar, sob o regime de fluxo do para- H_2 . No espectro para $v = 0$, figura 4.2.a, identifica-se o ramo Q do espectro CARS do H_2 . Observa-se aqui as linhas rotacionais intensas de J par (0, 2, 4), assim como as linhas da modificação orto, J ímpar (1, 3), porém com intensidades bem mais baixas ao invés da relação 3:1 de orto- e para-hidrogênio do H_2 comum. O espectro correspondente, medido para o para- H_2 a temperatura ambiente, mostra a mesma relação entre as populações orto e para, evidenciado o fluxo apropriado do gás a 523 K.

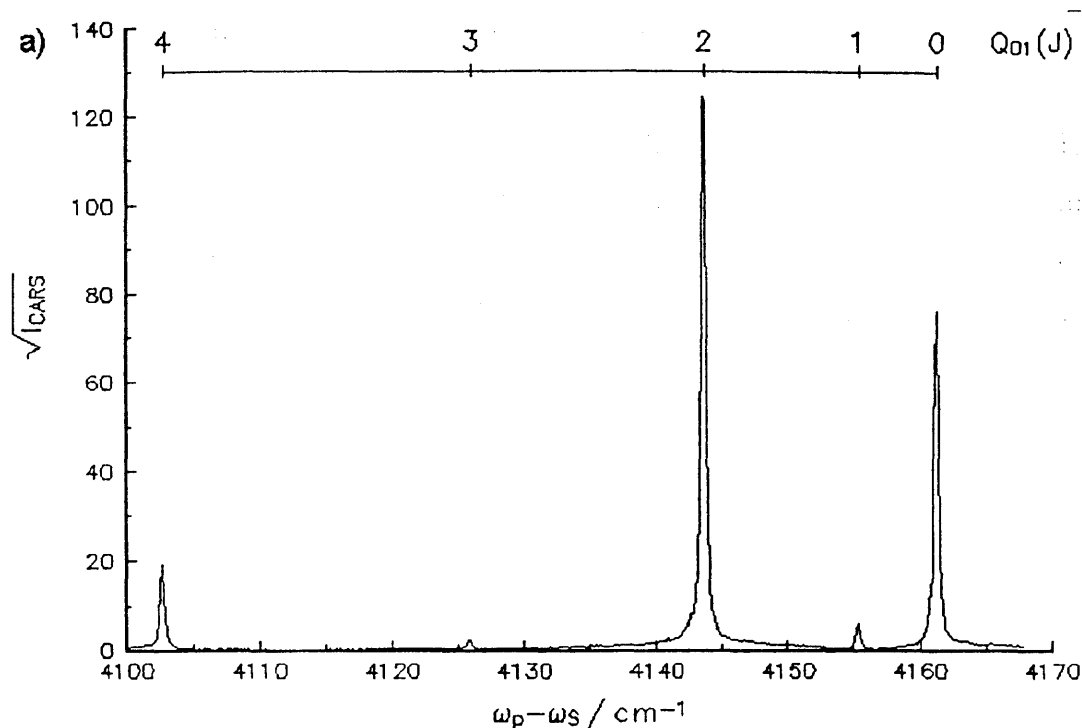
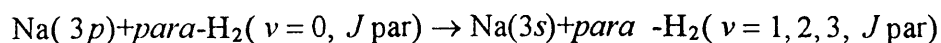


Figura 4.2.a - Espectro CARS do nível fundamental do para- H_2 , a 100 mbar e 523 K.

Sob as mesmas condições experimentais, no espectro do hidrogênio em $\nu = 3$, excitado pela colisão com o Na(3*p*), figura 4.2.b, observa-se somente as linhas de J par (0, 2, 4), correspondentes ao para-H₂, estando as linhas rotacionais orto imediatamente abaixo do limite de detecção.

Esses espectros mostram, dentro dos limites de sensibilidade da técnica utilizada e das condições experimentais, que no processo de colisão inelástica do Na(3*p*) com o H₂ não ocorre conversão entre as formas do para-hidrogênio e orto-hidrogênio, significando a conservação do spin nuclear da molécula durante esse processo. O mesmo tipo de conservação é observado durante o processo de relaxação do hidrogênio excitado, em colisões com outras moléculas de hidrogênio.



Isto é, durante a colisão, os três átomos interagem restritamente sobre uma para-superfície de energia potencial do estado excitado, não havendo a troca para a correspondente orto-superfície do estado fundamental. Este resultado constitui uma informação importante sobre a dinâmica dessa colisão que implica, possivelmente, que a interação entre o orbital atômico e o spin nuclear da molécula não é suficientemente intensa para produzir a conversão.

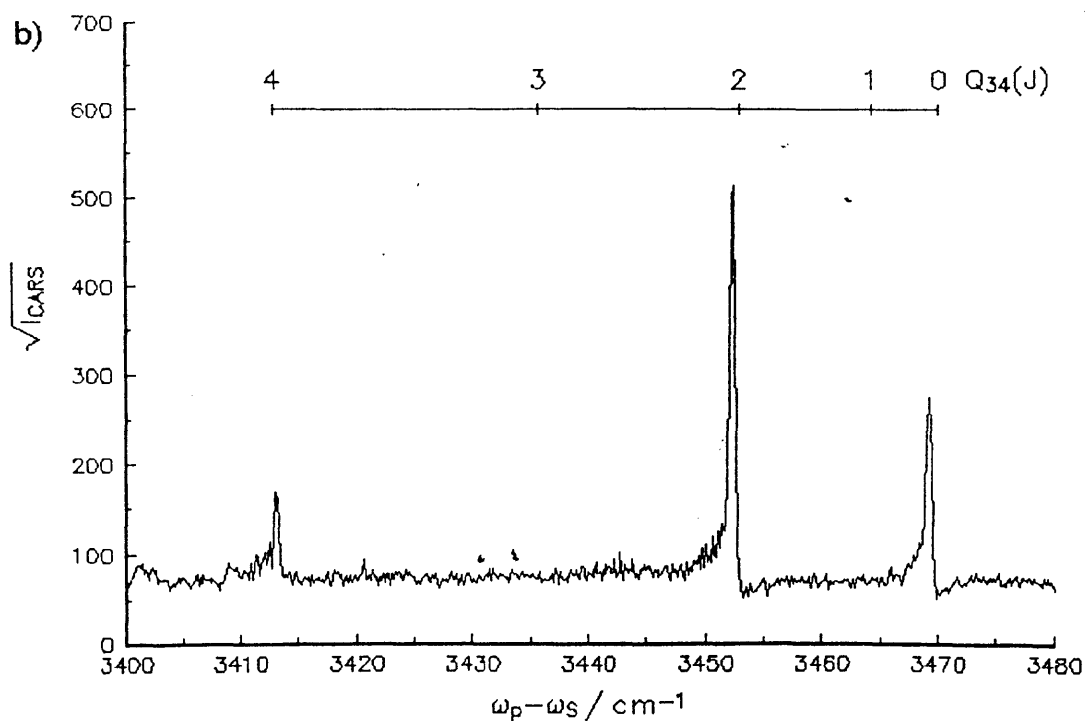


Figura 4.2.b - Espectro CARS do nível $v = 3$ do para- H_2 , resultante de colisão inelástica com o $Na(3p)$. $p_{H_2} = 100$ mbar e $T = 523$ K

Nas condições experimentais dos espectros medidos anteriormente (figura 4.2.b), a distribuição rotacional das linhas da molécula vibracionalmente excitada encontra-se já termalizada. Com o propósito de observar a distribuição rotacional nascente, foram realizadas medidas similares para valores de pressão sucessivamente mais baixos, até a pressão de 10 mbar. Estas medidas foram realizadas utilizando o laser de excitação bombeado pela lâmpada flash, com um retardo de 300 ns após seu disparo, para uma temperatura da célula de 523 K. Para as diferentes pressões, a razão entre as linhas $Q(0)/Q(2)$ e $Q(4)/Q(2)$ foram colocadas no gráfico da figura 4.3. Para pressões abaixo de 50 mbar, fica evidenciada a distribuição rotacional diferente da distribuição térmica da temperatura da célula. Nestas pressões, o número médio de colisões, 150, dentro do retardo de 300 ns, é menor do que as estimadas 300 colisões necessárias para a completa relaxação rotacional⁵⁸. Do mesmo gráfico, podemos inferir para o limite de baixas pressões um deslocamento da distribuição para valores de J maiores, conforme previsto teóricamente⁸.

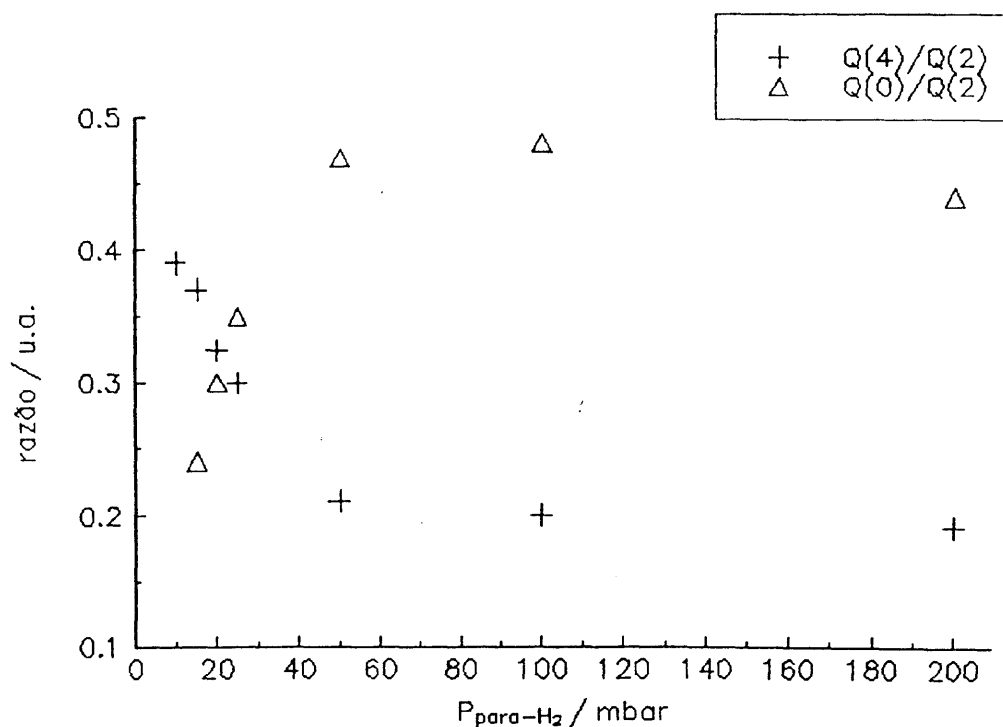


Figura 4.3 - As razões de $Q(0)/Q(2)$ e $Q(4)/Q(2)$ marcadas em função da pressão de para- H_2 . $T = 523$ K.

Os resultados da figura 4.3 mostram ainda que, para pressões de H_2 maiores que 50 mbar, a termalização rotacional do hidrogênio vibracionalmente excitado é completa. A ausência de linhas de orto- H_2 a pressões elevadas confirma o resultado, bem conhecido, de que a relaxação rotacional induzida por colisões inelásticas conserva a estatística de spin nuclear⁵⁸. Nessas colisões as transições rotacionais ocorrem separadamente para as diferentes modificações, com a mesma regra de seleção $\Delta J = \pm 2$ no orto- e para- H_2 .

4.3 Espectros CARS de harmônicos no NaH

Tanto os espectros CARS ressonantes nos harmônicos do NaH, como os espectros de duplas P-R anti-Stokes, são observados quando átomos de sódio são excitados no estado $3p$ por absorção de um fóton, ou nos estados $5s$ e $4d$ por absorção de dois fótons. Na figura 4.4 é mostrado um espectro de excitação feito com o CARS sintonizado na linha $O_{0,3}(1)$ do NaH, enquanto o laser de corante bombeado por excímero foi varrido entre 586 e 603 nm. Para a transição de dois fótons $3s - 5s$ (como para a transição $3s - 4d$ não mostrada na

figura), não se observa alargamento, enquanto que para as linhas D_1 e D_2 do Na, o espectro exibe um forte efeito de alargamento, devido principalmente a colisões e potência.

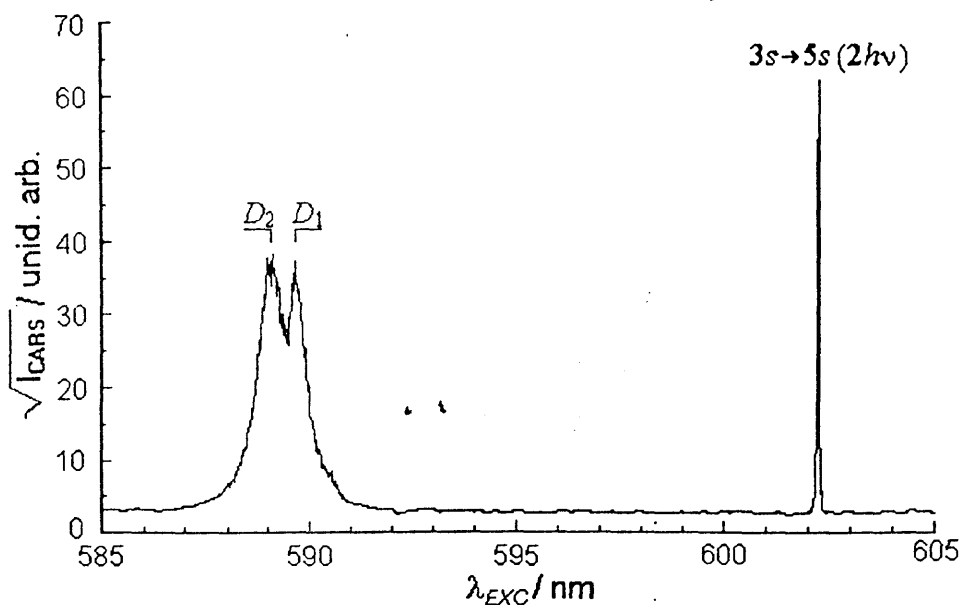


Figura 4.4 - Espectro de excitação da linha de CARS ressonante $Q_{03}(5)$ do NaH.

$T = 600$ K, $p_{H_2} = 100$ mbar, $\Delta t = 300$ ns.

Nas figura 4.13.a, b e c são mostrados parte do espectro em torno dos ramos O, Q e S do segundo harmônico e parte dos espectros das duplas P-R anti-Stokes do NaH, assim como a região do ramo $Q_{34}(J)$ do H_2 , quando o sódio é bombeado, respectivamente, nas transições $3s-3p$, de um fóton, e $3s-4d$ e $5s$, de dois fótons. Nessa figura, os três espectros são basicamente similares em sua forma, a menos de uma diferença de intensidade absoluta dos espectros, e da banda $Q_{34}(J)$, originária do processo de colisão inelástica, presente com alta intensidade apenas no espectro excitado por um fóton.

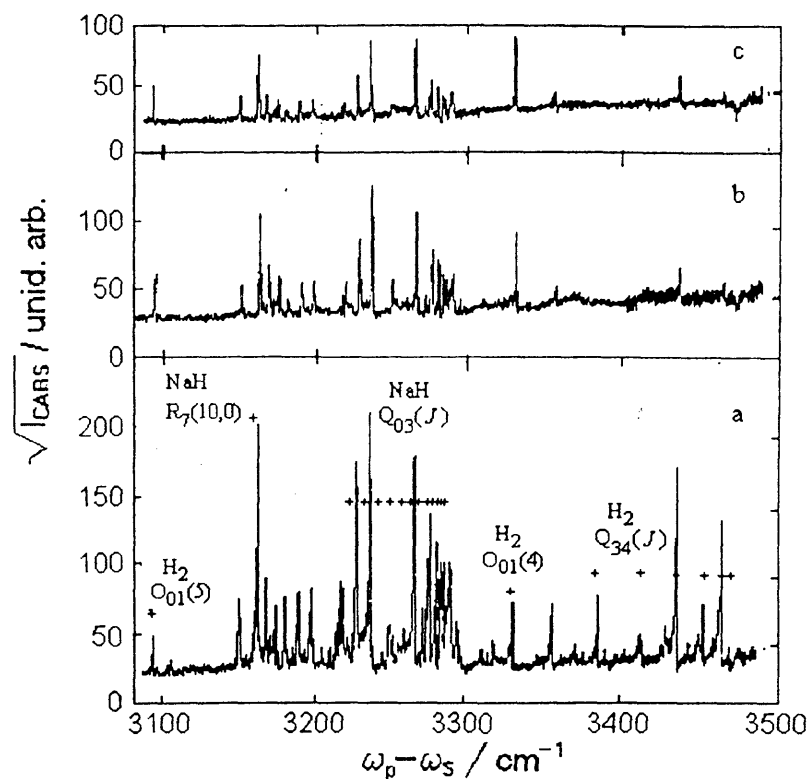


Figura 4.13 - Espectros de MQO do NaH, produzido através da excitação do sódio nos estados eletrônicos $3p$, $5s$ e $4d$.

A observação de espectros CARS em harmônicos do NaH é atribuída à quase ressonância de cada um dos fótons do laser *pump* com a transição eletrônica $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. A seguir são apresentados alguns dos espectros obtidos, assim como a identificação em termos das transições Raman do NaH.

Uma vez excitado o sódio no estado $3p$, observa-se os ramos Q do primeiro, segundo e terceiro harmônicos Raman, $\Delta v = 2, 3$ e 4 , do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$, assim como algumas das linhas mais intensas dos ramos O e S ($\Delta J = -2, 2$) para o segundo harmônico desse estado⁵⁶. As diferentes intensidades, observadas para os ramos Q dos diferentes harmônicos, podem ser atribuídas ao fator de Franck-Condon, à influência das ressonâncias e à eficiência do laser *Stokes*, para os respectivos comprimentos de onda. Nas figura 4.5.a, b e c são apresentadas, respectivamente, porções do primeiro, segundo e terceiro harmônicos do NaH. Os três espectros foram medidos com o laser *pump* em 444,13 nm, tendo sido o sódio, neste caso, excitado ao estado $3p$ com o laser de corante

bombeado por flash em 589 nm, a uma pressão do hidrogênio de 100 mbar e a temperatura de 523 K.

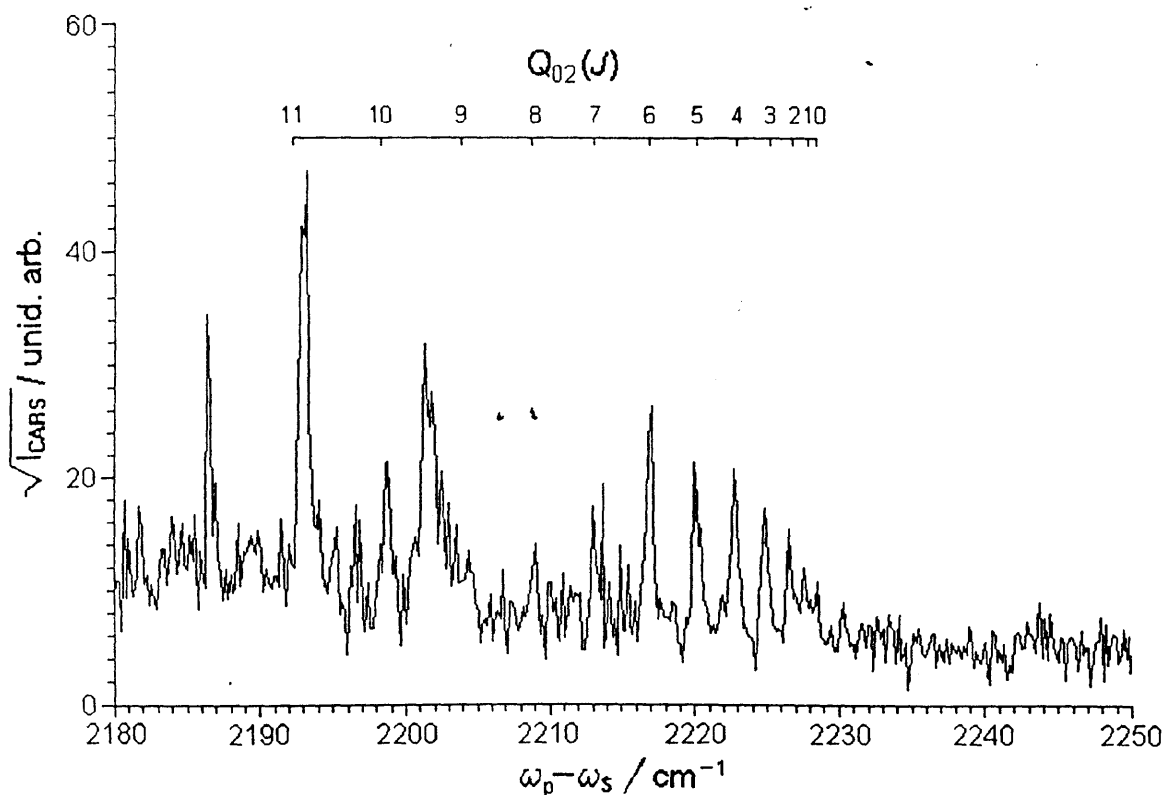


Figura 4.5.a - Espectro CARS do primeiro harmônico $Q_{02}(J)$ do NaH. $p_{H_2} = 100$ mbar e $T = 523$ K.

A figura 4.5.b mostra os ramos O, Q e S do segundo harmônico vibracional do NaH. Podemos observar linhas rotacionais do ramo Q até $J'' = 15$. Estas linhas foram identificadas com base nas posições calculadas através dos coeficientes de Dunham, para o estado $X^1\Sigma^+$, apresentados numa recente revisão sobre hidretos alcalinos feita por Stwaley *et al.*²⁷. Da mesma forma como é observado para o primeiro e o terceiro harmônicos, as posições das linhas apresentam uma discrepância crescente com as posições calculadas para valores de J maiores que $J'' = 6$. Foram encontrados valores em desacordo de até 4 cm^{-1} para a linha $Q_{03}(15)$, que encontra-se suficientemente afastada de uma ressonância eletrônica para apresentar efeitos de deslocamento devidos à mesma. Esse resultado sugere a necessidade de correção dos coeficientes de Dunham de ordem superior para o estado $X^1\Sigma^+$.

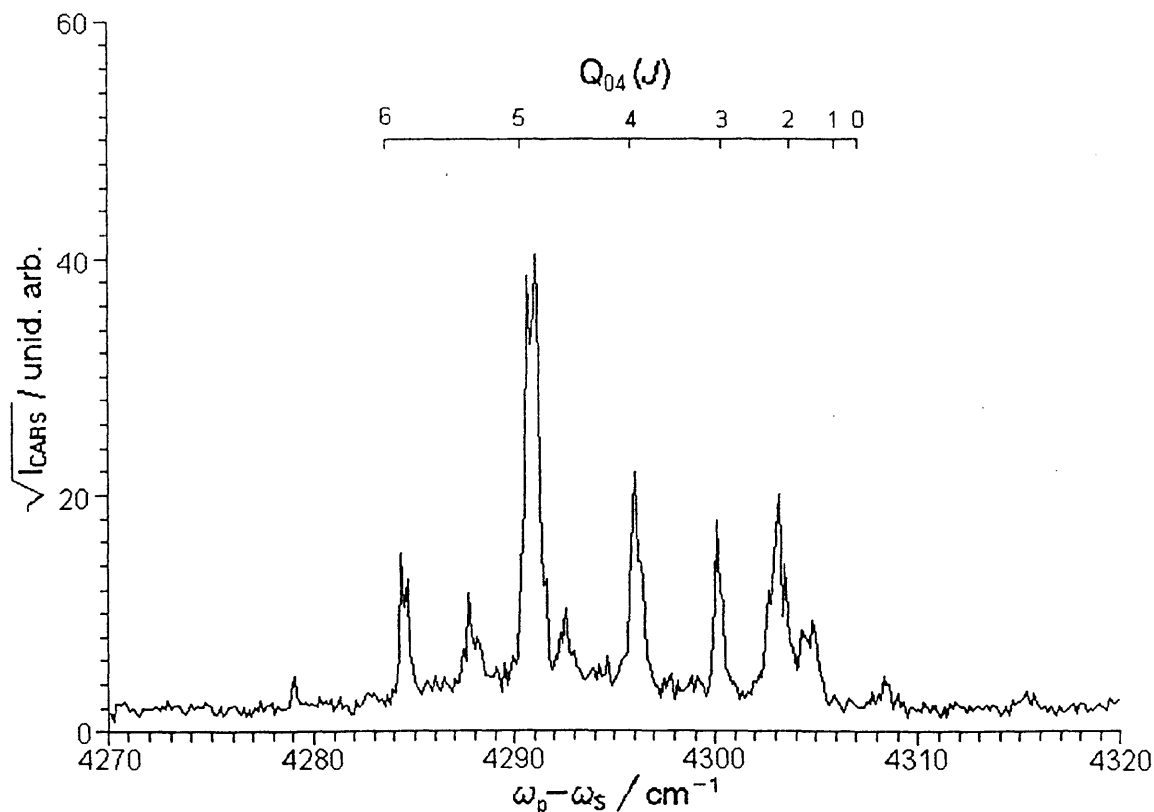


Figura 4.5.c - Espectro CARS do terceiro harmônico $Q_{04}(J)$.

4.4 Espectros de duplas P-R anti-Stokes da transição $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do NaH

Além das linhas CARS do H_2 e harmônicos do NaH, observa-se um grande número de outras linhas, agrupadas em duplas, em toda a região investigada ⁶¹ (2000 - 4500 cm^{-1}). Grande parte dessas linhas possuem intensidades que indicam a mesma dependência do sinal, linear com a intensidade do laser *Stokes* e quadrática com a do laser *pump*, como um sinal de mistura de quatro ondas. Entretanto, a posição destas linhas depende da frequência do laser *pump* na representação $\omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{Stokes}}$, mostrando que estas linhas não correspondem a transições Raman do NaH. Quando este laser é sintonizado para frequências maiores (menores) as linhas deslocam-se da mesma quantidade para valores menores (maiores). Observa-se ainda, que tais linhas aparecem agrupadas em duplas, como as P e R encontradas em espectros de fluorescência de dímeros.

As duplas P e R surgem do processo de MQO, onde o sinal anti-Stokes é ressonante com a transição eletrônica $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do NaH. Essas transições, observadas nesta região espectral do fóton anti-Stokes, envolvem níveis vibracionais elevados do estado eletrônico superior ($v' = 8 - 13$) e o primeiro nível vibracional $v'' = 0$ no estado fundamental. Assim como nas linhas dos harmônicos, duplas de linhas P e R com J'' até 15 foram identificadas para esta transição. A partir de valores calculados com os coeficientes recomendados²⁷, também disponíveis para o estado $A^1\Sigma^+$, identifica-se, como no caso dos harmônicos, discrepâncias progressivas das posições calculadas para valores crescentes de J . O diagrama da figura 4.6 ilustra que, para duas frequências distintas ω_p e ω'_p , estas linhas possuem a mesma frequência anti-Stokes, permanecendo estacionárias nas representações $2\omega_p - \omega_s / 2\omega'_p - \omega'_s$, mostrando ainda que na representação usual do CARS, $\omega_p - \omega_s / \omega'_p - \omega'_s$, elas encontram-se deslocadas pelo mesmo valor da sintonia do laser pump, $\omega'_p - \omega_p$.

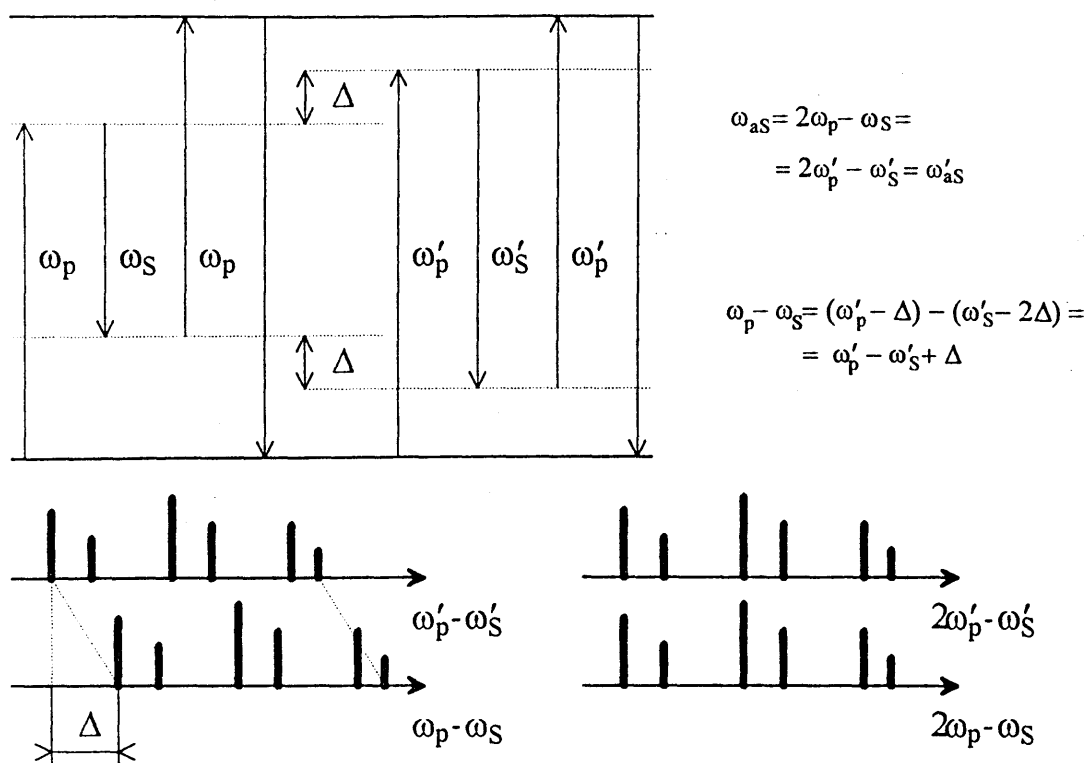


Figura 4.6 - Diagrama ilustrativo do deslocamento das duplas P e R anti-Stokes com a variação do comprimento de onda do laser *pump*.

4.5 Ressonâncias eletrônicas em MQO

Todos os espectros de MQO apresentados envolvem a presença de ressonâncias de pelos menos uma frequência dos campos integrantes com alguma transição eletrônica da molécula de NaH. Em verdade, a observação destes espectros somente foi possível devido a elevada amplificação de MQO, resultante destas ressonâncias. Sem a sua presença, não haveria os espectros MQO de duplas P e R anti-Stokes e o sinal CARS dos harmônicos do NaH não teria intensidade suficiente para ser observado. No entanto, o efeito dessas ressonâncias eletrônicas, ou quase ressonâncias, sobre os processos de MQO, como ilustrado na figura 4.7.a e b, torna estes espectros extremamente complexos, dificultando a sua interpretação. Com base inclusive em várias indicações experimentais, inicialmente partes destas linhas foram interpretadas como espectro CARS dos estados fracamente ligados do exciplexo $\text{Na}(3p)\text{H}_2$ 10

A primeira consequência da presença de ressonâncias eletrônicas no processo de MQO é a facilidade de se obter uma saturação no processo, em virtude da transferência de população entre alguns dos estados moleculares envolvidos. Quando pelo menos um dos campos é forte, vários outros efeitos são observados, como: efeito Stark, interferências e ressonâncias extras induzidas. Em consequência desses efeitos, as linhas observadas apresentam um perfil extremamente complexo em sua forma, intensidade e posição, fortemente dependente da frequência e intensidade dos lasers. Alguns desses efeitos são mostrados a seguir, em alguns espectros medidos, tanto no caso de harmônicos como de duplas P-R anti-Stokes.

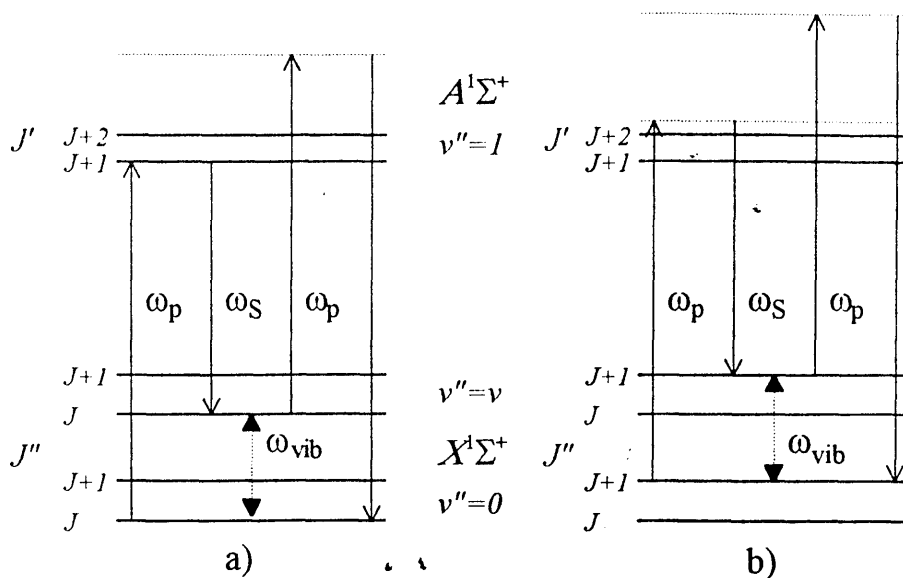


Figura 4.7. - Diagramas de energia do CARS em harmônicos do NaH para os casos de (a) ressonância e (b) proximidade de ressonância.

4.5.1 CARS ressonante em harmônicos

Na figura 4.8 apresenta-se espectros de CARS do ramo Q do segundo harmônico do NaH com cinco diferentes comprimentos de onda do laser *pump*, próximos a duas ressonâncias eletrônicas. Nesta figura, os comprimentos de onda do laser *pump* são os seguintes; a) 444,19 nm (ressonante com a transição eletrônica $R_6(1,0)$), b) 444,15 nm, c) 444,12 nm, d) 444,06 nm e e) 444,03 nm (ressonante com a transição eletrônica $P_5(2,0)$). Pode-se notar a amplificação e deformação do perfil da linha em a) da linha $Q_{03}(6)$ e em e) de $Q_{03}(5)$, devidas à proximidade das respectivas ressonâncias e pela superposição com a linha $R_{11}(11,0)$ que se move nesta representação (linha oblíqua). Além da amplificação das linhas, efeitos de saturação da transição Raman foram observados, de forma que foi necessário atenuar o laser *Stokes* por um fator 50 a fim de evitá-los.

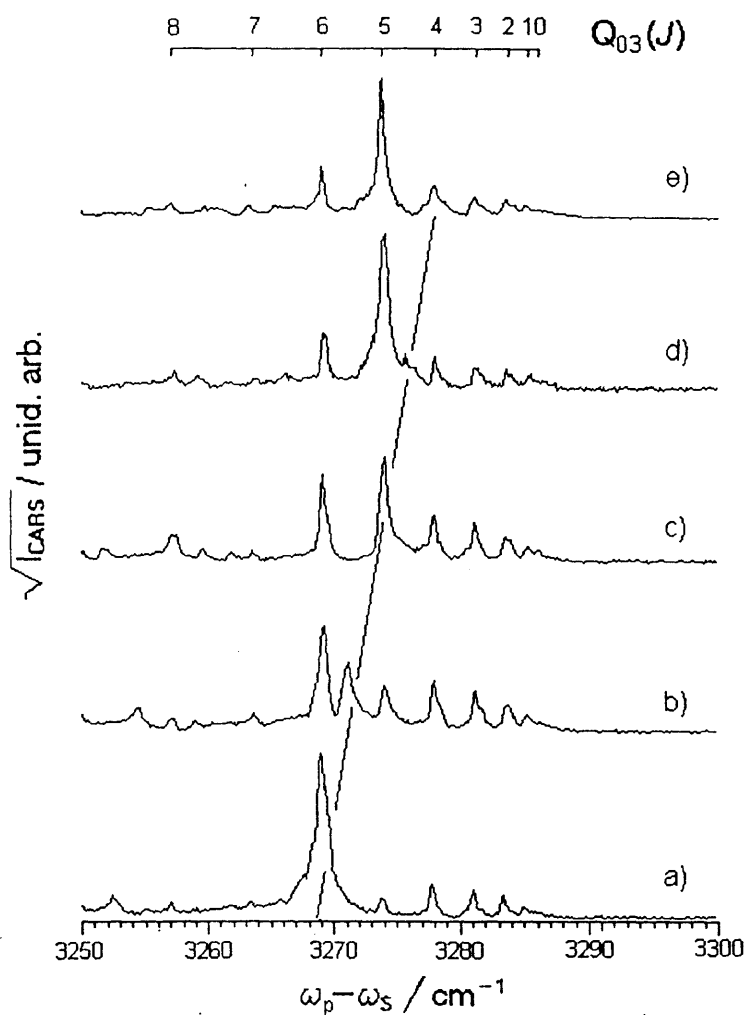


Figura 4.8 - Espectros CARS do ramo $Q_{03}(J)$ de $J = 0 - 8$ de harmônicos do NaH medidos para cinco comprimentos de onda diferentes do laser *pump* (ver detalhes no texto). A linha entre os espectros conecta as posições de uma linha anti-Stokes ressonante $R_{11}(11,0)$, que se move nessa representação. A temperatura da célula era de 600 K, $p_{H_2} = 100$ mbar e o retardo temporal entre o laser de excitação e os do CARS de 300 ns.

4.5.2 Duplas P-R anti-Stokes ressonates

As figura 4.9 e 4.10 mostram os espectros obtidos para as linhas anti-Stokes $P_5(9,0)$ e $R_7(9,0)$ da transição eletrônica $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ com dois comprimentos de ondas diferentes para o laser *pump*. Estes comprimentos de onda correspondem a excitações próximas às ressonâncias $P_5(1,0)$ (figura 4.9 - 444,18 nm) e $R_7(1,0)$ (fig. 4.10 - 444,7 nm). As posições calculadas pelos coeficientes de Dunham recomendados por Stwalley *et al.*²⁷ são indicadas na parte superior dos gráficos, onde observamos linhas com números quânticos rotacionais até $J'' = 11$. Os espectros apresentados mostram a grande amplificação (notar escala truncada) das duplas de números quânticos $J'' = 5$ e 7 nas figura 4.9 e 4.10 respectivamente, estando a diferença na amplificação ligada principalmente a um produto de fator de Franck-Condon mais favorável⁴⁴ e a diferentes proximidades da ressonância.

No espectro da figura 4.11 evidencia-se esta dependência do sinal de MQO com a ressonância do laser *pump*. Aqui o laser *pump* foi sintonizado sobre a ressonância da transição eletrônica $P_5(0,1)$ $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, enquanto a frequência do laser *Stokes* era varrida para obtenção do espectro de MQO. Ao variar-se o comprimento de onda do laser *pump*, observa-se a forte variação das intensidades das duplas P-R anti-Stokes, refletindo a influência destas ressonâncias eletrônicas extras, como no caso dos harmônicos.

O gráfico da figura 4.12 foi obtido medindo a área sob os picos das linhas $P_5(9,0)$ e $R_7(9,0)$ na figura 4.11, em um intervalo de 10 cm^{-1} em torno da frequência de sintonia. A forma destas linhas mostra que não apenas o sinal pode ser fortemente amplificado devido aos efeitos de ressonância, mas também pode alcançar formas de linhas complexas quando há saturação do laser *pump*.

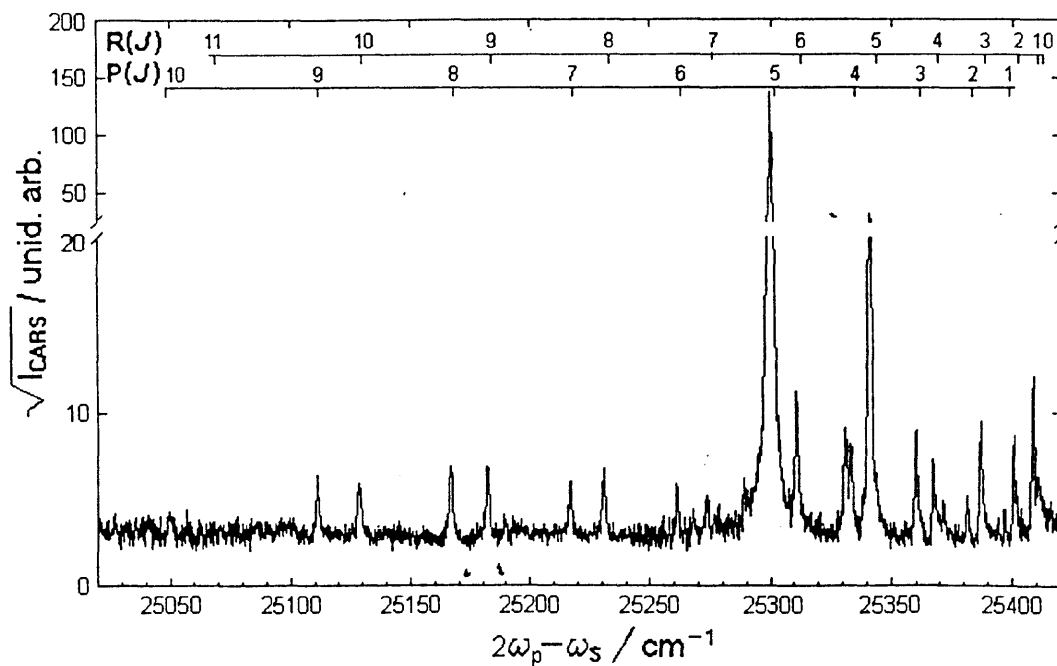


Figura 4.9 - Espectros de duplas P-R da transição $X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ ($v' = 0, v'' = 9$). O laser *pump* está sintonizado próximo à transição $P_5(1,0)$. A dupla ressonância eletrônica promove a amplificação das linhas $P_5(9,0)$ e $R_5(9,0)$.

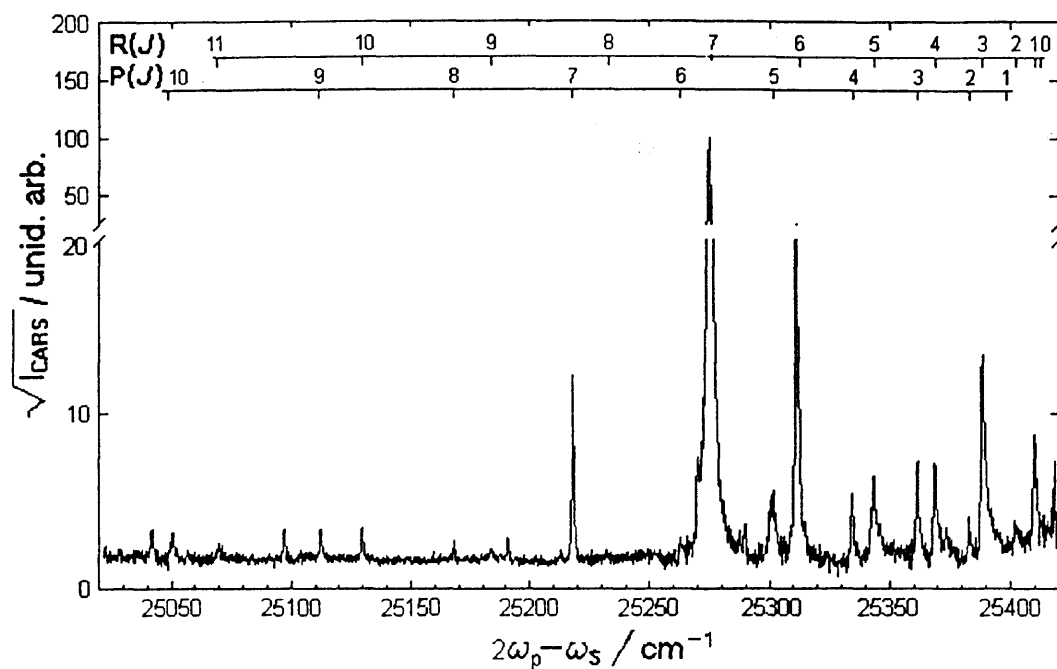


Figura 4.10 - Espectros de duplas P-R da transição $X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ ($v' = 0, v'' = 9$). O laser *pump* está sintonizado próximo à transição $R_7(1,0)$. A dupla ressonância eletrônica promove a amplificação das linhas $P_7(9,0)$ e $R_7(9,0)$.

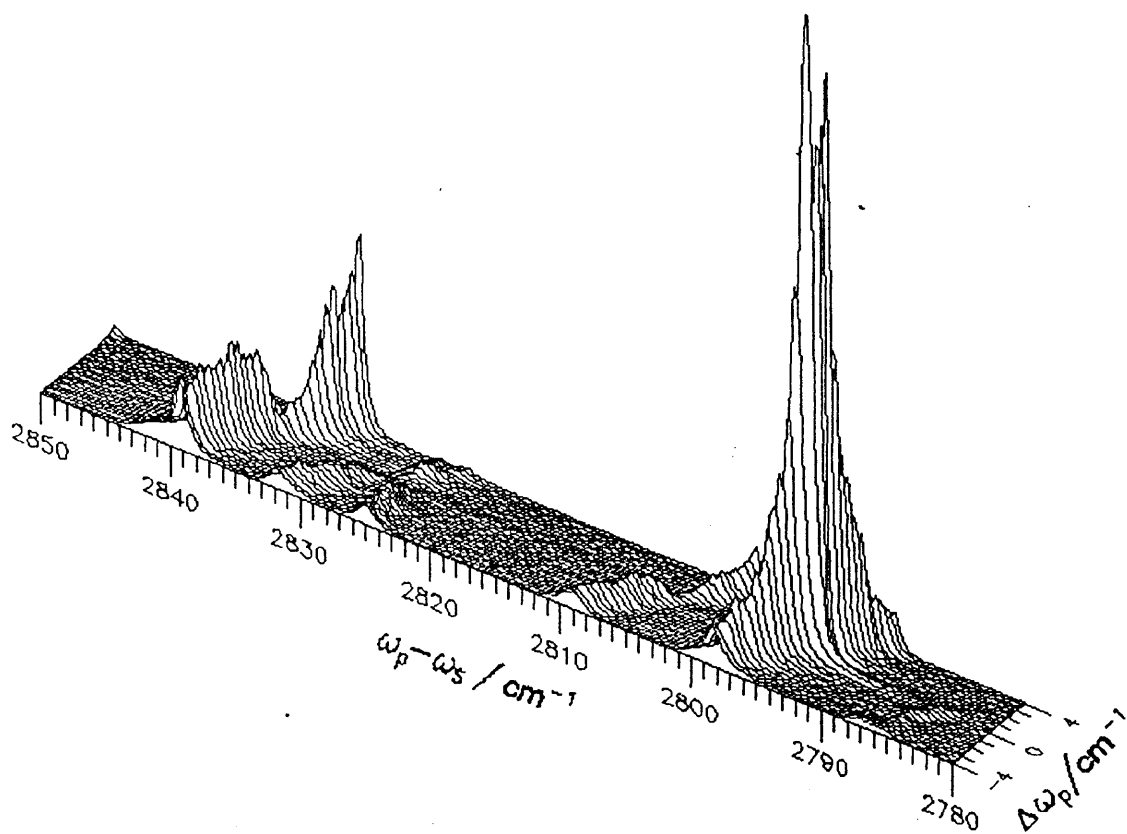


Figura 4.11 - Espectros na representação CARS em torno das linhas ressonantes anti-Stokes $P_3(9,0)$ e $R_3(9,0)$ para comprimentos de onda em torno da ressonância eletrônica $P_3(1,0)$ ⁵⁹.

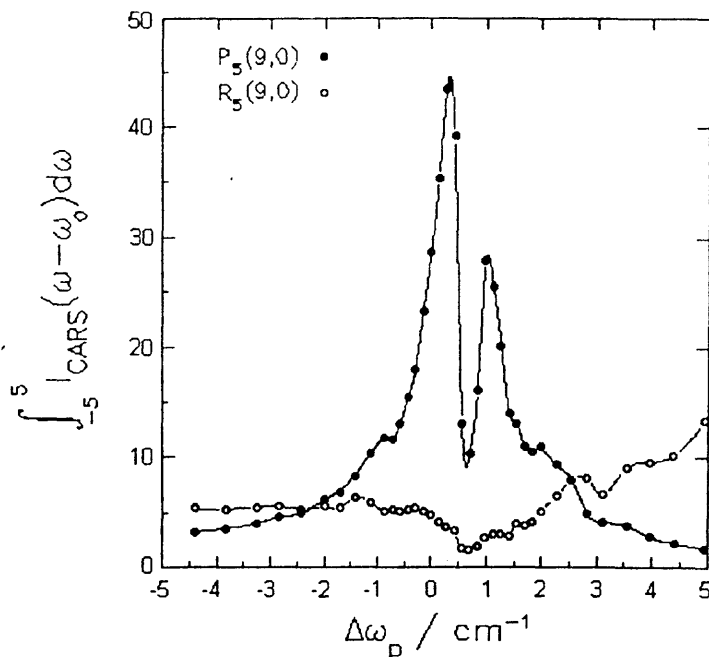


Figura 4.12 - Intensidade integrada do sinal de MQO das linhas $P_5(9,0)$ e $R_5(9,0)$ em função da sintonia do laser pump na transição $P_5(1,0)$.

4.5.3 Simulação do perfil ressonante das duplas P-R anti-Stokes

Uma simulação do perfil tridimensional destas linhas foi realizada à partir do módulo da expressão (2.36) para $\chi^{(3)}$ quando o campo do laser *pump*, correspondente à frequência de Rabi Ω_{21} , é forte e ressonante, enquanto o laser *Stokes* é fraco e não está em ressonância. Devido a limitações computacionais, o número de parâmetros a serem ajustados foi reduzido através da eliminação da realimentação, assumindo que $\gamma_{21} = \Gamma_2$, resultando na expressão:

$$\chi(\omega_4) = \frac{\mu_{21}\mu_{32}\mu_{43}\mu_{14}}{(2h)^3} \frac{[\Delta_{21}\Delta_{42} + 2\frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_2}|\Omega_{21}|^2]}{\Delta_{32}(\Delta_{41}\Delta_{42} - |\Omega_1|^2)[|\Delta_{21}|^2 + 4\frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_2}|\Omega_{21}|^2]} \quad (4.1)$$

A simulação foi realizada através de um algoritmo iterativo de Marquardt-Levenberg para o ajuste de funções não-lineares com até duas variáveis independentes. A simulação foi efetuada em um programa gráfico científico (SigmaPlot® versão 5.01, Jandel Scientific) em um computador pessoal. Foi permitido o ajuste livre das constantes de relaxação, frequências de Rabi e posições de ressonância para ambas as linhas observadas, exceto pela

inclusão da condição de contorno $\Gamma_{21} \geq \Gamma_2/2$. Além do desvio padrão dos valores encontrados para os parâmetros, o programa calcula a dependência do ajuste em relação a cada parâmetro (quanto mais próximo o valor 1, mais independente torna-se o ajuste da variação do parâmetro)

As porções correspondentes às linhas $P_5(9,0)$ e $R_5(9,0)$ da figura 4.11 estão representadas em gráficos de densidade, correspondentes à raiz quadrada do sinal de MQO, apresentada nas figura 4.13.a e figura 4.14.a, em função das sintonias da diferença de frequência e do laser *pump*. Os gráficos das figura 4.13.b e figura 4.14.b correspondem aos espectros simulados, cujos parâmetros estão listados na tabela 4.1 e tabela 4.2.

O espectro simulado na figura 4.13 reproduz as condições de saturação e alargamento em torno da ressonância, reproduzindo a depressão central em torno da ressonância, indicando ainda, para os valores encontrados na simulação, um efeito parcial de interferência. A independência encontrada, para a variação dos valores de Γ_2 e Γ_{21} , pode refletir a eliminação do parâmetro de realimentação.

	valor / cm^{-1}	dependência / %
Γ_2	0.12 ± 0.09	99,9
Γ_{21}	0.012 ± 0.004	99,9
Γ_{41}	0.19 ± 0.05	74
Γ_{42}	5 ± 2	59
$ \Omega_{21} $	0.7 ± 0.1	97

Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros moleculares e do campo utilizados para o ajuste do perfil ressonante da linha $P_5(9,0)$ (figura 4.13.a e b), através da equação.

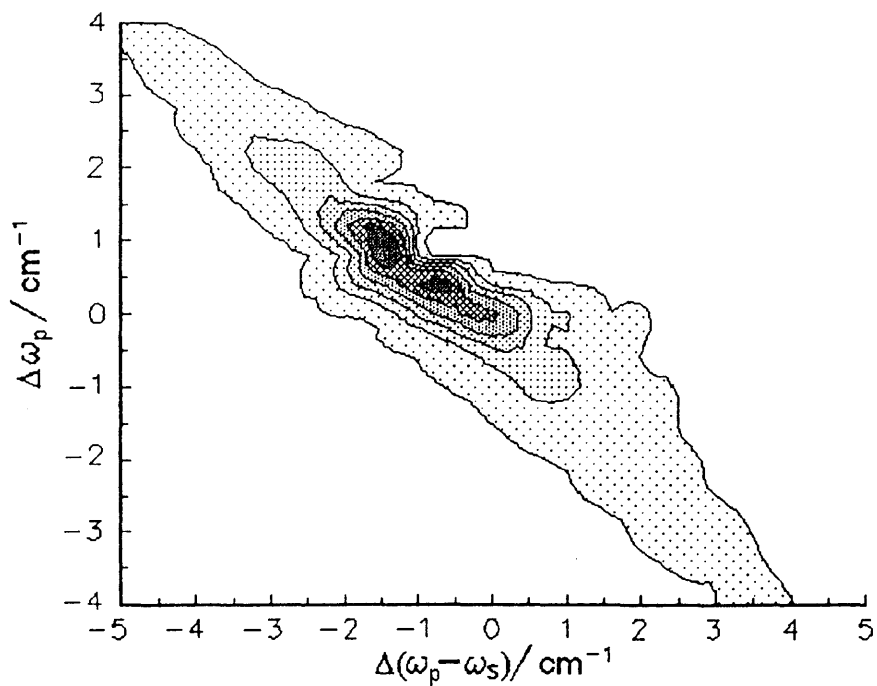


Figura 4.13.a - Gráfico de densidade da linha $P_5(9,0)$ correspondente ao sinal de MQO observados nos espectros da figura 4.11.

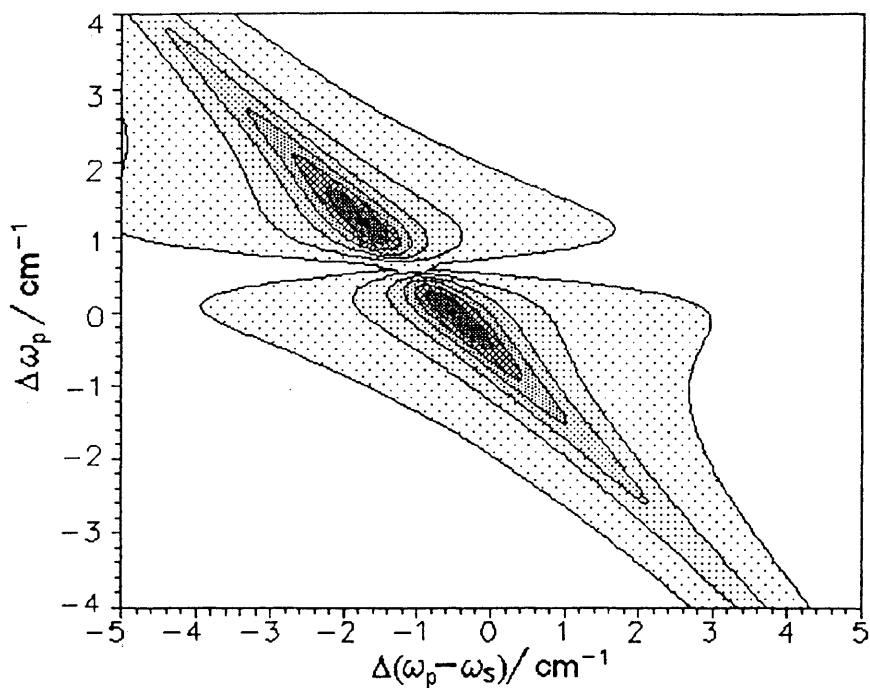


Figura 4.13.b - Gráfico de densidade do perfil ajustado para a linha $P_5(9,0)$ (figura 4.13.a).

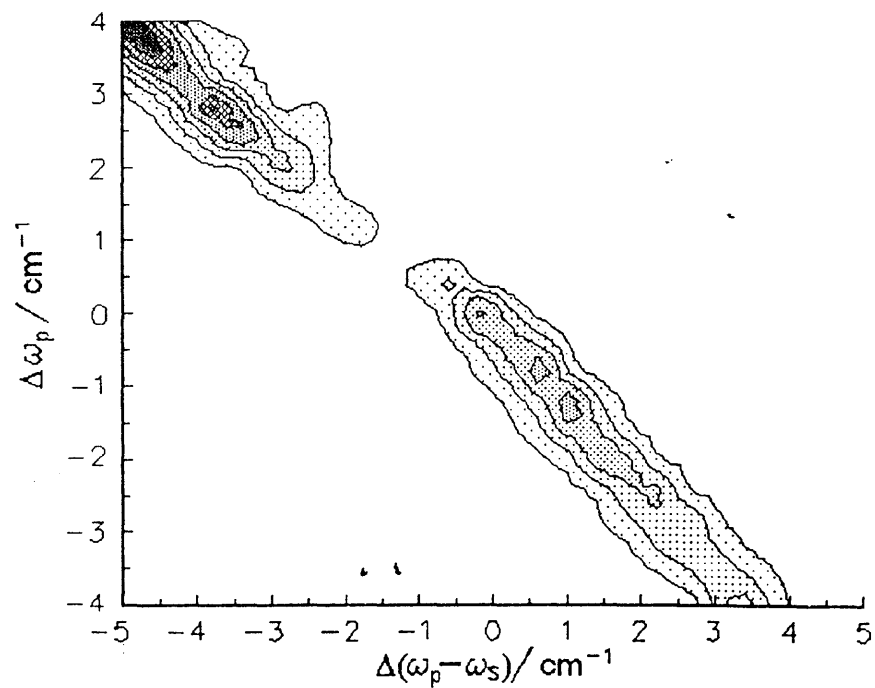


Figura 4.14.a - Gráfico de densidade da linha $R_s(9,0)$ correspondente ao sinal de MQO observados nos espectros da figura 4.11.

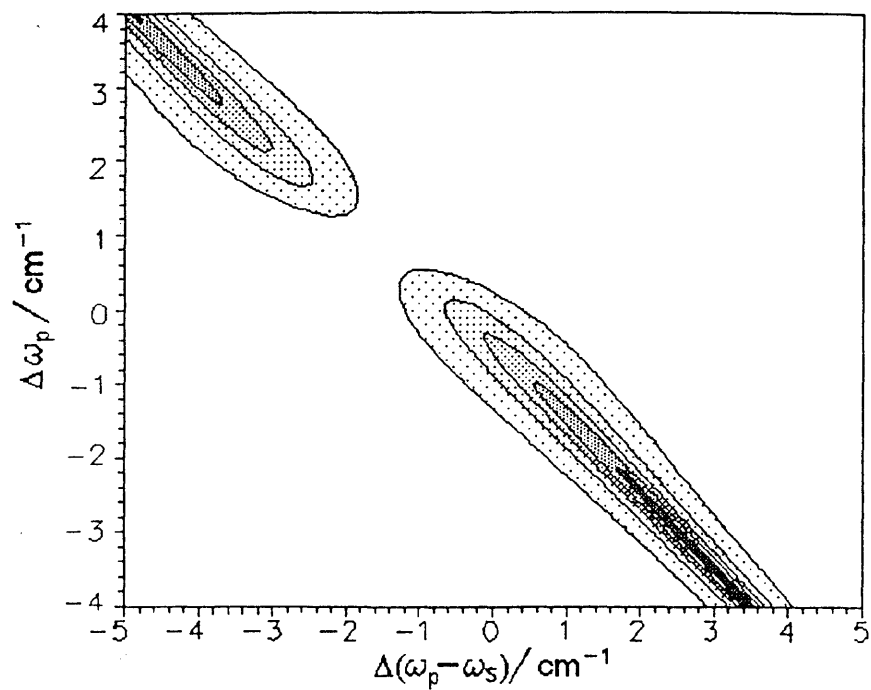


Figura 4.14.b - Gráfico de densidade do perfil ajustado para a linha $R_s(9,0)$ (figura 4.14.a).

	valor / cm^{-1}	dependência / %
Γ_2	0.43 ± 0.04	96
Γ_{21}	-0.22 ± 0.02	97
Γ_{41}	0.045 ± 0.009	87
Γ_{42}	2.2 ± 0.1	80
$ \Omega_{21} $	1.0 ± 0.1	96

Tabela 4.2 - Valores dos parâmetros moleculares e do campo utilizados para o ajuste (figura 4.14.b) do perfil ressonante da linha $R_5(9,0)$ (figura 4.14.a), através da equação .

Como no caso da linha $R_5(9,0)$, o espectro simulado na figura 4.14.b reproduz outro aspecto deste perfil, no caso, o efeito Stark causado pelo forte acoplamento do campo E_1 com a transição correspondente. Nota-se ainda a mesma independência que foi encontrada anteriormente para a variação dos valores de Γ_2 e Γ_{21} .

Outro fato importante foi que, mesmo através da escolha casual das transições e potências dos lasers, foi possível observar comportamentos marcantes, no caso das duplas P-R anti-Stokes ressonantes, da interação do campo do laser *pump* com a primeira transição deste sistema. Como foi anteriormente mencionado, o efeito de saturação, alargamento, interferência e Stark, puderam ser constatados através dos espectros medidos.

4.6 *Análise da evolução temporal*

Como discutido no capítulo 1, não se pode obter informação sobre o mecanismo de formação do NaH pela simples análise da dependência do sinal de MQO com a pressão de hidrogênio e densidade de vapor de sódio. No entanto, esta informação pode ser obtida através da análise da evolução temporal do $\text{Na}(3p)$, bem como da produção do NaH.

Primeiramente foi medida a evolução temporal da ocupação do estado $3p$ através da fluorescência induzida pelo laser *Stokes*, sintonizado na transição $3p-6s$, como descrito no capítulo 3. A evolução deste sinal, figura 4.15, mostra, após a deconvolução do pulso

Stokes, que a ocupação desse estado segue a forma do pulso de excitação saturada em torno do máximo. O $\text{Na}(3p)$ extingue-se rapidamente na célula devido ao forte processo de transferência de energia em colisões inelásticas com o H_2 . Esse fato leva à hipótese de que, tanto na excitação direta do sódio nos estados $4d$ e $5s$, como no suposto processo de combinação de energia para formação desses, as taxas de produção dos átomos altamente excitados são proporcionais ao quadrado da intensidade do laser de excitação. A partir da produção desses átomos, o processo de formação do hidreto é o mesmo, tornando equivalente a observação da forma da evolução temporal desse processo por excitação direta e a por combinação de energia de átomos de sódio no estado $3p$.

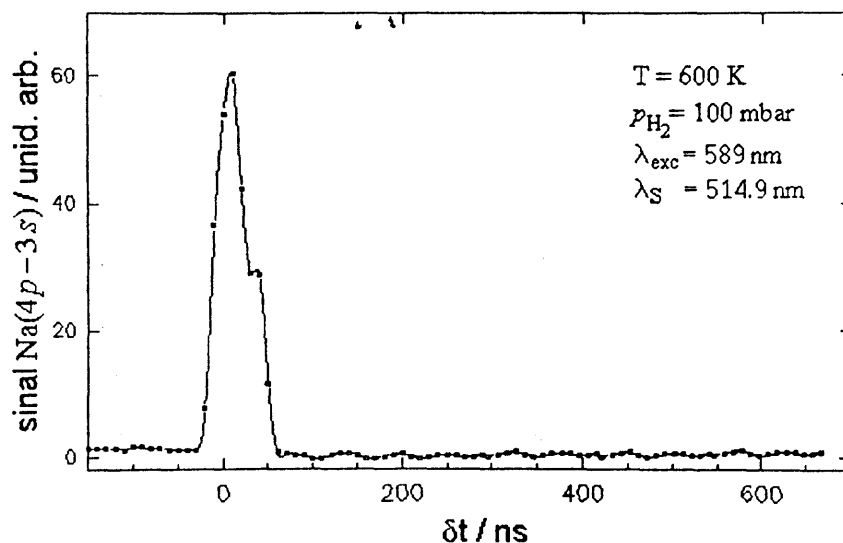


Figura 4.15 - Sinal de fluorescência da transição $4p-3s$ do sódio, em função do retardo entre o laser de excitação, sintonizado na linha D , e o laser *Stokes*, sintonizado na transição $3p-6s$.

A evolução temporal da produção de NaH foi monitorada através do sinal da linha $R_7(10,0)$, quando os átomos de sódio eram excitados nos estados $3p$, $4d$ e $5s$, a uma pressão de H_2 de 100 mbar, temperatura de 600 K e normalizados relativos ao máximo³⁴ (figura 4.16). Observa-se que os sinais medidos com a excitação nos estados $4d$ e $5s$, que possuem energia suficiente para produzir diretamente NaH , possuem uma forma diferenciada, na evolução temporal, daquela correspondente à excitação no estado $3p$.

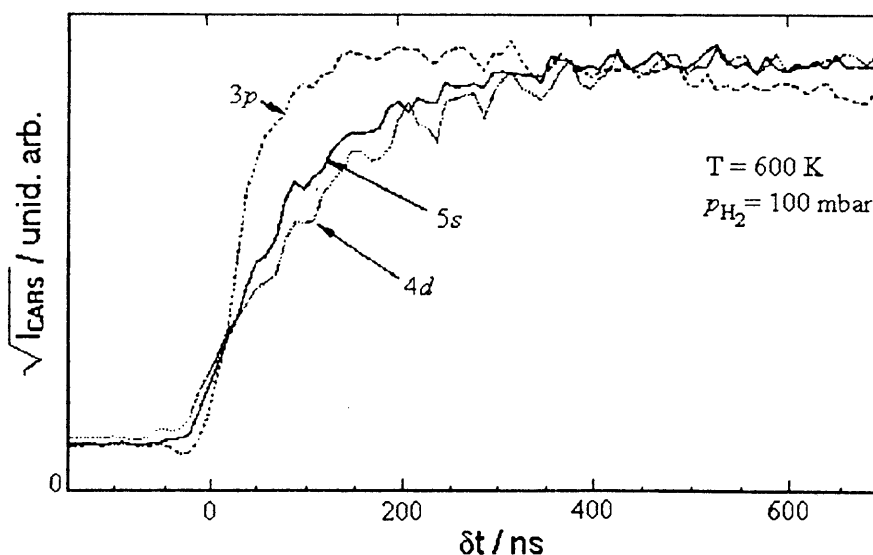


Figura 4.16 - Evolução temporal do sinal de MQO da linha $R_7(10,0)$ do NaH após a excitação do sódio nos níveis $3p$, $4d$ e $5s$.

Este comportamento evidencia um mecanismo intermediário alternativo, ao de combinação de energia, na formação do NaH. O mecanismo de combinação de energia de átomos $Na(3p)$ cessa posteriormente à produção de átomos de sódio altamente excitados por excitação direta com dois fótons. Somente a inclusão de outro processo de formação permite explicar o fato da inflexão do sinal observado para a excitação do $Na(3p)$ ser anterior à da observada para a excitação direta dos estados $5s$ e $4d$, uma vez que a partir da produção dos átomos altamente excitados a reação com o H_2 ocorre independente de seu processo de formação.

A justificativa para a maior duração no processo de formação de NaH, por absorção de dois fótons, excitando diretamente o estado $5s$ ou $4d$, encontra-se no fato que a reação de H_2 com átomos de Na, nestes estados, contém um excesso de energia suficiente para a produção de NaH em níveis vibracionais altos, ao contrário da reação do hidrogênio vibracionalmente excitado com $Na(3p)$ que irá formar predominantemente NaH nos níveis vibracionais mais baixos. Decorre daí que a maior duração da formação de NaH após a excitação de $Na(5s)$ ou $Na(4d)$ resulta do processo de relaxação vibracional do NaH nascente.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Um complexo espectro MQO é observado numa mistura de vapor de sódio e hidrogênio ao ser iluminado por um laser emitindo na linha D do Na. Além do espectro CARS do hidrogênio, excitado nos estados vibracionais $\nu'' = 1, 2$ e 3 , resultante da transferência eletrônica-vibracional entre o átomo de $\text{Na}(3p)$ e da molécula de H_2 , observa-se um rico espectro originado de processos CARS e MQO ressonantes em moléculas de NaH , originadas de uma reação fotoinduzida entre átomos de sódio e hidrogênio molecular⁵⁹.

Um sistema experimental de espectroscopia CARS foi especialmente implementado para o estudo destes espectros. A utilização, neste sistema, de dois lasers sintonizáveis na estimulação do processo CARS/MQO permite escolher as melhores janelas ópticas do sistema, importante quando se tem regiões de forte absorção, como neste caso. Do mesmo modo, a sintonização dos lasers permite explorar, amplamente, as propriedades originadas de ressonâncias eletrônicas, principalmente a grande amplificação do sinal, o que possibilitou a observação de linhas CARS em harmônicos do NaH , bem como linhas originárias de outros processos de MQO ressonantes.

Medidas empregando para- H_2 , foram realizadas com o objetivo de estudar a distribuição rotacional do hidrogênio nascente no processo de colisão inelástica com $\text{Na}(3p)$, bem como dos processos de relaxação que se seguem. Os espectros observados do nível vibracional $\nu = 3$, para pressões decrescentes, mostram uma distribuição de população rotacional diferente da distribuição térmica correspondente à temperatura da célula. Observa-se uma população relativamente maior para os níveis rotacionais mais altos¹⁷. A relação de população relativa, entre as modificações orto e para- H_2 , observada no nível vibracional $\nu = 3$, é a mesma encontrada originalmente na garrafa de para- H_2 , demonstrando, para o processo de colisão inelástica com átomos de sódio, a conservação da estatística introduzida pelo spin nuclear¹⁷. Este resultado é importante, tendo-se em vista que, no processo de colisão inelástica, a interação do orbital atômico paramagnético do

sódio com o orbital molecular do H_2 , impõe a questão sobre a possibilidade de ocorrer conversão entre as modificações orto e para do H_2 . Para as medidas envolvendo para- H_2 , foi importante a utilização de um fluxo contínuo, apropriado, do gás através da célula. Este foi de tal forma ajustado de modo a evitar a contribuição de colisões não conservativas com as paredes metálicas quente da célula e de modo a não comprometer a detecção através de instabilidades provocadas na coluna de vapor. A observação do processo de termalização rotacional, no nível $v = 3$, mostra também que esta ocorre inteiramente sobre as respectivas orto e para-superfícies de potencial, não havendo conversão entre as formas orto e para do hidrogênio molecular.

Se faz necessário ainda um aprofundamento deste estudo, realizando-se, por exemplo, experimentos resolvidos no tempo, a fim de obter-se mais informações sobre os processo de relaxação rotacional, como as constantes de taxas de relaxação, assim como a determinação da distribuição rotacional nascente com maior sensibilidade, que permita uma extrapolação dos resultados para pressão zero, bem como estudando-se a dependência desta com a sintonia do laser de excitação do sódio. Este estudo é importante para a compreensão da dinâmica deste processo de colisão.

A maior parte das linhas observadas, afóra as linhas do H_2 , foram identificadas, ou como linhas CARS ressonantes nos harmônicos do NaH, ou como duplas P-R anti-Stokes de um processo de MQO ressonante com a transição eletrônica $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do NaH 56⁶¹.

Todos os espectros MQO observados no NaH envolvem a presença de ressonâncias de pelo menos uma frequência dos campos interagentes com alguma transição eletrônica do NaH. A observação destes espectros somente foi possível devido a elevada amplificação, resultante dessas ressonâncias. Sem essas, não haveria os espectros MQO de duplas P-R anti-Stokes e o sinal CARS dos harmônicos não teriam intensidade suficiente para serem observados. Por outro lado, a presença dessas ressonâncias torna estes espectros complexos, dificultando a sua interpretação. As linhas observadas, nesses casos, apresentam um perfil extremamente complexo em sua forma, intensidade e posição, fortemente dependentes das frequências e intensidade dos lasers.

A posição das linhas, tanto nos espectros CARS dos harmônicos como os P-R anti-Stokes do NaH, apresenta um desvio que aumenta para os níveis rotacionais mais altos, quando comparado com os valores calculados a partir das melhores constantes espectroscópicas disponíveis na literatura⁵⁶. Esse resultado sugere uma necessidade de correções para essas constantes espectroscópicas. Certamente, para se obter a precisão necessária para essa revisão é fundamental uma perfeita compreensão da forma dos espectros obtidos nos processos de MQO ressonante, o que se procurou obter com a simulação do perfil de linha pela teoria desenvolvida.

Com o objetivo de estudar os perfis das linhas observadas nesses espectros, e desse modo auxiliar a sua interpretação, foi feita uma implementação da teoria de Dick e Hochstrasse para campos fortes, o que permitiu a simulação do perfil de algumas das linhas observadas experimentalmente. Foi desenvolvido um método para obter a solução algébrica exata deste modelo, possibilitando o cálculo exato destes perfis, assim como a possibilidade de interpretação direta dos mesmos em cada caso particular⁵².

Nos espectros de MQO medidos, foram observadas linhas rotacionais com até $J = 15$, no nível vibracional fundamental do NaH. Algum sinal originário do nível vibracional $\nu = 1$ foi observado apenas para tempos de retardo muito curtos e em condições experimentais excepcionais⁵⁹. Resultados mais recentes feitos usando a técnica de MQOD mostraram a presença de NaH vibracionalmente excitado até os níveis $\nu = 3$. Este experimento, que está sendo desenvolvido como continuação do presente trabalho, poderá trazer com maior precisão o importante resultado da distribuição de população vibracional e rotacional no NaH nascente, originário do processo de colisão inelástica com átomos de sódio excitados em diferentes estados. Esses resultados são importantes na análise da dinâmica destas reações.

Neste trabalho foi obtido o importante resultado que responde a uma das primeiras e principais questões sobre formação de NaH através da reação de Na(3s) com hidrogênio molecular, tendo em vista que a reação direta $\text{Na}(3s) + \text{H}_2$ é endotérmica.

Foi demonstrado aqui, principalmente a partir das medidas de evolução temporal de linhas espectrais do NaH obtido pela excitação do sódio nos estados $3p$, $4d$, e $5s$, que a

hipótese apresentada por outros pesquisadores, explicando essa reação por um processo indireto de combinação de energia, formando sódio em estados de Rydberg altamente excitados, não pode constituir-se no principal mecanismo desta reação. Esses resultados sugerem, como principal mecanismo responsável pela reação $\text{Na}(3p)+\text{H}_2$ formando NaH , o processo de extinção da fluorescência do $\text{Na}(3p)$ que gera hidrogênio molecular vibracionalmente excitado nos níveis $\nu = 1, 2$ e 3 , além de um excesso de energia cinética³⁴.

Referências:

- [1] MITCHELL, A. C. G., ZEMANSKY, M. W., **Resonance Radiation and Excited Atoms**, 2ª edição. Cambridge: University Press, 1961.
- [2] STERN, O., VOLMER, M., *Decay of fluorescence*, **Phys. Zeitschr.** 20, (1919). p. 183.
- [3] HERTEL, I. V., *Progress in electronic-to-vibrational energy transfer*, **Dynamics of the Excited State**, ed. Lawley, K. P., New York: John Wiley & Sons, 1981. p. 475.
- [4] BOTSCHWINA, P. B., MEYER, W., HERTEL, I. V., REILAND, W., *Collisions of excited Na atoms with H₂ molecules. Ab initio potential energy surfaces and qualitative discussion of the quenching process*, **J. Chem. Phys.** 75 (1981). p. 5438.
- [5] CAMPBELL, E. E. B., SCHIMIDT, H., HERTEL, I. V., *Advances in Chemical Physics*, ed. I. Prigogine, S.A. Rice, vol. LXXII, New York: John Wiley, 1983. p. 37.
- [6] REILAND, W., *Untersuchung der Dynamik des nicht-adiabatischen molekularen Energietransfers zwischen Na* und zweiatomigen Molekülen*, **tese de doutoramento**, Freien Universität Berlin (1982).
- [7] BLAIS, N. C., THULAR, D. G., GARRET, B.C., *Improved parametrization of diatomics-in-molecules potential energy surface for: Na(3p²P)+H₂ → Na(3s²S)+H₂*, **J. Chem. Phys.** 78, (1983). p. 2956.
- [8] BLAIS, N. C., THULAR, D. G., *Trajectory-surface-hopping study of Na(3p²P)+H₂ → Na(3s²S)+H₂(v',J',θ)*, **J. Chem. Phys.** 79, (1983). p. 1334.
- [9] POPPE, D., PAPIEROWSKA-KAMINSKI, D., BONACIC-KOUTECKY, V., *The quenching of Na*(3p) in collisions with N₂: a classical trajectory study*, **J. Chem. Phys.** 75, (1987). p. 1334.
- [10] DEVIVIE-RIEDLE, R., HERING, P., KOMPA, K. L., *CARS spectroscopy of the NaH₂ collision complex: the nature of the Na(3p²P)H₂ exciplex - ab initio calculations and experimental results*, **Z. Phys. D** 17, (1990). p. 299.
- [11] HERTEL, I.V., HOFMAN, H., ROST, K. A., *Crossed beam (E-VRT) energy transfer experiment*, **J. Chem. Phys.** 71, (1979). p. 674.
- [12] CUNHA, S. L. S., *CARS Untersuchung von Energietransferprozessen am Na-H₂-System*, **tese de doutoramento**, Ludwig-Maximilian Universität, Munique, Agosto (1986).
- [13] CUNHA, S. L., HERING, P., KOMPA, K. L., *CARS studies of NaH₂ collision pairs*, **J. Chem. Phys.** 91, (1987). p. 5459.

- [14] DICK, B., HOCHSTRASSER, R.M., *Resonant non-linear spectroscopy in strong fields*, **Chem. Phys.** 75, (1983). p. 133.
- [15] YABUZAKI, T., SATO, T., OGAWA, T., *Laser-production of NaH crystalline particles*, **J. Chem. Phys.** 73, (1980). p. 2780.
- [16] POLANYI, J. C., SADOWSKY, C. M., *Reactions of sodium with active hydrogen*, **J. Chem. Phys.** 36, (1962). p. 2239.
- [17] CORREIA, R. R. B., PICHLER, G., CUNHA, S. L., HERING, P., *The role of nuclear spin in inelastic Na(3p)+H₂ collisions*, **Chem. Phys. Lett.** 175, (1990). p. 354.
- [18] QUACK, M., *Detailed symmetry selection rules for chemical reactions*, **Studies in Physical and Theoretical Chemistry**, 23 (1983). p. 355-378.
- [19] HERZBERG, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules**, 2^a-edição. New York: D. Van Nostrand, 1950. p. 139-40.
- [20] GERLICH, D., *Ortho-para transitions in reactive H⁺+H₂ collisions*, **J. Chem. Phys.** 92, (1990). p. 2377.
- [21] VEIRS, D. K., ROSENBLATT, G. M., VALENTINI, J. J., *Effect of J dependence of Raman cross sections on CARS product quantum state distributions for the H+D₂ → HD+D reaction*, **J. Chem. Phys.** 83, (1985). p. 1605.
- [22] AKER, P. M., GERMANN, G. J., VALENTINI, J. J., *State-to-state dynamics of H+HX collisions. I. The H+HX → H₂+X (X=Cl,Br,I) abstraction reactions at 1.6 eV collision energy*, **J. Chem. Phys.** 90, (1989). p. 4795.
- [23] KLINER, D. A. V., RINNEN, K. D., ZARE, R. N., *Effect of indistinguishable nuclei on product rotational distributions: D+DI → D₂+I*, **J. Chem. Phys.** 90, (1989). p. 4625.
- [24] RINNEN, K. D., KLINER, D. A., BUNTINE, V. M. A., ZARE, R.N., *Effect of indistinguishable nuclei on product rotational distributions: D+DI → D₂+I*, **Chem. Phys. Lett.** 169, (1990). p. 372.
- [25] SCHRAMM, B., BANFORD, D.J., MOORE, C. B., *Nuclear spin state conservation in photodissociation of formaldehyde*, **Chem. Phys. Lett.** 98, (1983). p. 305.
- [26] PELEAT, M., DEBARRE, D., MARIE, J.-M., TARAN, J.-P.E., TRAMER, A., MOORE, C.B., *CARS study of vibrationally excited H₂ produced in formaldehyde dissociation*, **Chem. Phys. Lett.** 98, (1983). p. 299.
- [27] STWALEY, W. C., ZEMKE, W. T., YANG, S. C., *Spectroscopy and structure of the alkali hydride diatomic molecules and their ions*, **J. Phys. Chem. Ref. Data** 20, (1991). p. 153.
- [28] TAM, A., MOE, G., HAPPER, W., *Particle formation by resonant laser light in alkali-metal vapor*, **Phys. Rev. Lett.** 35, (1975). p. 1630.

- [29] ALLEGRINI M., ALZETTA G., KOPYSTYNSKA A., MOI L., ORRIOLS G., *Electronic energy transfer induced by collision between two excited sodium atoms*, **Opt. Comm.** 19 (1975) p. 96.
- [30] HUENNEKENS, J., GALLAGHER, A., *Radiation diffusion and saturation in optically thick Na vapor*, **Phys. Rev.** A27, (1983). p. 771.
- [31] BILILIGN, S., KLEIBER, P., *Reaction dynamics of $\text{Na}^*(4^2P)+\text{H}_2$: Effect of reactant orbital alignment on reactivity and product rotational state distribution*, **Phys. Rev.** A42, (1990). p. 6938.
- [32] VISTICOT, J. P., FERREY, M., LOZINGOT, J., SAYER, B., *Investigation of various ways of forming CsH by irradiating a $\text{Cs}+\text{H}_2$ mixture with laser light*, **J. Chem. Phys.** 79, (1983). p. 2839.
- [33] DE VIVIE-RIEDLE, R., *informe particulier*.
- [34] PICHLER, G., MOTZKUS, M., CORREIA, R. R. B., CUNHA, S. L., KOMPA K. L., HERING, P., *CARS investigations of quenching and photochemical reactions in the $\text{Na}+\text{H}_2$ collision system*, **Il Nuovo Cimento**, 14 D (1992). p. 1065.
- [35] BLOEMBERGEN, N., *Optical Materials, Then and Now*, **Annu. Rev. Mater. Sci.** 22 (1993) p. 1-10.
- [36] DRUET, S. A. J., TARAN, J. P. E., *CARS spectroscopy*, **Progress in Quantum Electronics** 7 (1981). p. 1.
- [37] SHEN, Y. R., **The Principles of Nonlinear Optics**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [38] LEVENSON, M. D., **Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1981.
- [39] ROUSSOU, D. L. FRIEDMAN, J. M., WILLIAMS, P. F., *The Resonance Raman Effect*, **Raman Spectroscopy of Gases and Liquids**, Berlin: Springer-Verlag (1981). p. 203.
- [40] ATTAL-TRETOUT, B., BELERMONT, P., TARAN, J. P. E., *Tree-colour CARS spectroscopy of the OH radical at triple resonance*, **Mol. Phys.** 70, (1990). p. 1.
- [41] YARIV, A., **Quantum Electronics**, 3^a edição. New York: John Wiley & Sons (1989). cap. 3.
- [42] GUTHALS, D. M., GROSS, K. P., NIBLER, *Resonant CARS spectra of NO_2* , **Jour. Chem. Phys. Lett.** 86, (1982) p. 2393.
- [43] BECKMAN, A., FIETZ, H., BAIERL, P., KIEFER, WATTAL, B., *Observation of coherent anti-Stokes continuum resonance Raman scattering in iodine vapor*, **Chem. Phys. Lett.** 86, (1983) p. 140.

- [44] ATTAL, B., DÉBARRE, D., TARAN, J. P. E., MÜLLER-DETHLEFS, K., *Resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering in C₂*, **Rev. Phys Appl.** 18, (1983) p. 39.
- [45] CARLSON, R. J., WRIGHT, J. C., *Perturbative description of extra resonances in CARS*, **Chem. Phys. Lett.** 140, (1987). p. 101.
- [46] CARLSON, R. J., WRIGHT, J. C., *Diagrammatic calculation of resonant optical susceptibilities in the presence of excited-state populations and population feeding*, **Phys. Rev. A** 40, (1989). p. 5092.
- [47] CARLSON, R. J., *The origin of extra resonances in saturated, fully resonant, molecular spectroscopies*, **Chem. Phys.** 166,(1992). p. 177.
- [48] PRIOR, Y., BROGDAN, A. R., DAAGENAIS, M. BLOEMBERGEN, N., *Pressure-induced extra resonances in four-wave mixing*, **Phys. Rev.** A46, (1981). p. 111.
- [49] CHENCINSKI, N., SCHREIBER, W.M., LEVINE, A.M., PRIOR, Y., *Strong-field theory of four-wave mixing. II. Density-matrix treatment of extra resonances*, **Phys. Rev. A** 42, (1990). p. 2839.
- [50] DE OLIVEIRA, F. A. M., DE ARAÚJO, C. B., RIOS LEITE, J. R., *Intensity effects in resonant four-wave mixing*, **Phys. Rev. A** 25 (1982). p. 2430.
- [51] DE OLIVEIRA, F. A. M., DE ARAÚJO, C. B., RIOS LEITE, J. R., *Four-wave mixing in strongly driven four-level systems*, **Phys. Rev. A** 38 (1988). p. 5688.
- [52] CORREIA, R. R. B., CUNHA, *a ser publicado*.
- [53] VIDAL, C.R., COOPER, J., *Heat-pipe-oven: a new, well-defined metal vapor device for spectroscopic measurements*, **J. Appl. Phys.** 40 (1969). p. 3370.
- [54] SCHEINGRABER, H., VIDAL, C.R., *A modified concentric heat pipe oven of well-defined column density*, **Rev. Scient. Inst.** 52 (1981). p. 1010.
- [55] VIDAL, C.R., *Spectroscopic observations of subsonic and sonic vapor flow inside an open-ended heat pipe*, **J. Appl. Phys.** 44 (1973). p. 2225.
- [56] CORREIA, R. R. B., CUNHA, S. L., DE VIVIE-RIEDLE, R., Pichler, G., Kompa, K. L., HERING, P., *Resonance CARS overtones of NaH in a Na(3p)+H₂ gas mixture*, **Chem. Phys. Lett.**, 186 (1991). p. 531.
- [57] WYNNE, J. J., SOROKIN, P. P., *Optical Mixing in Atomic Vapor: Nonlinear Infrared Generation*, **Topics in Applied Physics**, 16. ed: Y.-R. Shen. Berlin: Springer-Verlag, 1977. p. 159.
- [58] LAMBERT, J. D., *Vibrational and rotational relaxation in gases*. Oxford: Clarendon Press, 1977. p. 119.

- [59] CORREIA, R. R. B., CUNHA, S. L. S., MOTZKUS, M., PICHLER, G., HERING, P., *Study of Nascent NaH in sodium-hydrogen mixture using resonant CARS and FWM processes*, **Braz. J. Phys.**, 22 (1992). p. 11.
- [60] MOTZKUS, M., PICHLER, G., DILLMANN, M., KOMPA, K. L., HERING, P., a ser publicado no **Appl. Phys. B**, (1993).
- [61] PICHLER, G., CORREIA, R. R. B., CUNHA, S. L., KOMPA, K. L., HERING, P., *P-R doublet enhanced CARS lines of NaH*, **Opt. Comm.**, 92, (1992). p. 346.