

# Os Lasers em espectroscopia

M. ALVES MARQUES

Departamento de Física do Instituto Superior Técnico  
Centro de Física da Matéria Condensada das Universidades de Lisboa (INIC)

O espectro do radiamento electromagnético vai desde os baixos valores das frequências — de centenas de Hertz — característicos das ondas radioelétricas que asseguram as telecomunicações até aos valores de  $10^{20}$  Hertz, as frequências dos raios cósmicos. A nossa percepção da existência destes radiamentos consegue-se por meio de detectores de que em dois ou três exemplos procuraremos mostrar a diversidade. As ondas radioelétricas, na região espectral de 10 MHz até aos valores mais baixos utilizados nas radiocomunicações, podem ser estudadas em circuitos eléctricos projectados e construídos pelos engenheiros electrotécnicos. O radiamento infravermelho, na região espectral que vai de  $1 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$ , bem conhecida pelas suas propriedades coloríficas, é medida por intermédio de fenómenos de fotocondutividade. Os raios X, no intervalo de frequências compreendido entre  $10^{18}$  e  $10^{20}$  Hz, podem detectar-se pela luminosidade que excitam em substâncias como o platino-cianeto de bário que os radiologistas ainda usam. Os nossos olhos só conseguem aperceber-se dos radiamentos de frequências compreendidas num estreito intervalo espectral em torno de  $10^{15}$  Hz (os comprimentos de onda, no vácuo, dos radiamentos visíveis vão de 4.000 a 7.000 Å, do violeta ao vermelho).

Os «objectos» a que hoje se chama *raios* — de luz ou doutro radiamento electromagnético — não podem, geralmente, ser rodados em torno de si próprios mantendo-se invariantes as suas condições de detecção; não são objectos de revolução em torno dum eixo com a direcção do raio, mas são *polarizados*. A polarização linear dos raios solares reflectidos na superfície horizontal das águas tranquilas pode ser posta em evidência se os obrigarmos a atravessar, obliquamente, uma pilha de lâminas planoparalelas transparentes antes de atingirem os nossos olhos (Fig. 1). Um pequeno receptor

de rádio portátil funciona com maior ou menor intensidade quando a sua orientação no espaço se modifica — as condições de recepção modi-

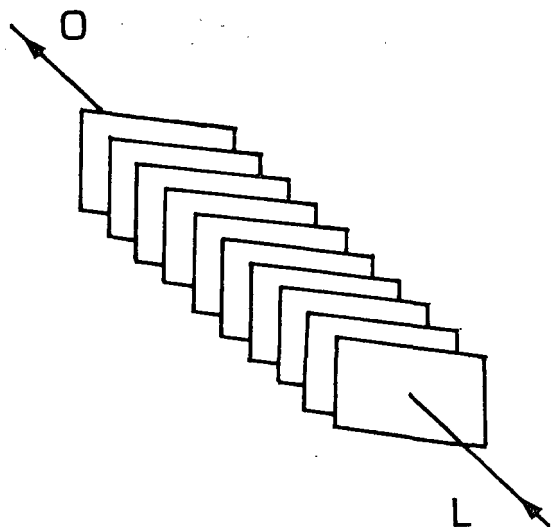


Fig. 1 — Um raio solar (L) depois de reflectido numa superfície horizontal atravessa obliquamente uma série de lâminas de vidro, paralelas entre si antes de ser observado (em O). A intensidade em O varia nitidamente quando se roda o conjunto das lâminas transparentes em torno do raio luminoso, tomado como eixo, e mantendo o ângulo de incidência.

ficam-se. Estas e outras experiências semelhantes feitas com ondas electromagnéticas sugerem que o radiamento electromagnético seja descrito por um raio rectilíneo dirigido do emissor para o receptor ao qual é associado um campo electromagnético que vibra numa direcção perpendicular, chamada direcção de polarização (linear) da onda; esta onda é tanto mais intensa quanto maior é a amplitude do campo electromagnético que se propaga.

Os geradores de campo electromagnético são de dois tipos: os circuitos oscilantes (osciladores) que criam o campo electromagnético utilizado nas telecomunicações e os osciladores atómicos e nucleares, que são os átomos (ou os núcleos atómicos) que no curso das suas reestruturações internas libertam quantidades

apreciáveis de energia. Os primeiros funcionam no intervalo espectral que vai desde as baixas frequências até valores que atingem  $10^{10}$  Hz (microondas). No intervalo espectral que vai de  $10^{12}$  Hz até aos valores mais elevados, são os átomos e os núcleos atômicos que produzem o radiamento. A grande diferença no funcionamento destes dois tipos de geradores, os únicos que existiam até ao advento dos «lasers», está na maior ou menor possibilidade de estabelecer relações de fase e de amplitude (coerência) entre os radiamentos emitidos por dois geradores distintos do mesmo tipo: entre osciladores eléctricos, os que funcionam no intervalo espectral que vai até aos  $10^{10}$  Hz, é possível estabelecer relações de fase e de amplitude; entre osciladores atômicos, usados «ao natural», sem qualquer artifício, é praticamente impossível.

Entre dois lasers que criam radiamento à custa da emissão induzida dos átomos que constituem o seu meio activo já é possível obter coerência durante cerca de 0,001 seg.

No que se segue procurarão mostrar-se algumas das larguíssimas perspectivas que os «lasers» oferecem à espectroscopia molecular e à espectroscopia atômica — não se fará referência à espectroscopia nuclear — dando alguns exemplos. Para melhor conhecimento destas perspectivas sugere-se [1] e a consulta dos «abstracts» das reuniões internacionais sobre espectroscopia do efeito de Raman [2]. O efeito de Raman é um fenómeno de difusão molecular da luz. Quando um meio transparente é iluminado por um feixe intenso de radiamento monocromático de frequência  $\nu$  as moléculas da substância passam a rodar ou a vibrar com mais energia, e desta interacção resulta uma difusão (de radiamento) em que pode observar-se, além do radiamento monocromático de frequência  $\nu$ , outros radiamentos de frequências  $\nu - \nu_k$  em que  $\nu_k$  são os valores das frequências próprias (características) de rotação ou de vibração das moléculas que foram excitadas (Figs. 2 e 3). Podem encontrar-se também entre os radiamentos difundidos, radiamentos de frequência  $\nu + \nu_k$  emitidos por moléculas que se encontravam já em estados de rotação ou de vibração de energia superior à do estado fundamental.

Antes de ter sido possível dispor dos geradores de laser, a energia do radiamento incidente era sempre muito inferior à energia média

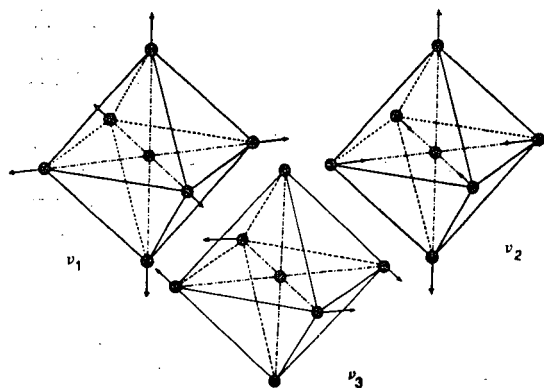


Fig. 2 — Vibrações activas no efeito de Raman numa molécula com sete átomos, um no centro e os outros seis, idênticos entre si, nos vértices dum octaedro regular.

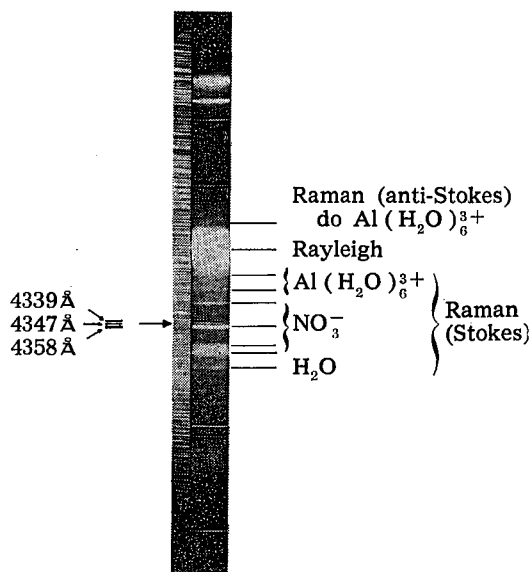


Fig. 3 — Espectro de Raman numa solução aquosa concentrada de nitrato de alumínio obtido com um arco de mercúrio. As bandas de Raman assinaladas são devidas, umas às vibrações internas do anião  $\text{NO}_3^-$ , outras às vibrações internas do agregado molecular  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e ainda outras às vibrações internas da molécula  $\text{H}_2\text{O}$ . Vê-se que uma das bandas de Raman do anião  $\text{NO}_3^-$  foi excitada não só pelo radiamento mais intenso do arco de mercúrio ( $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ) mas também por outros radiamentos menos intensos ( $\lambda_1 = 4339 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 4347 \text{ \AA}$ ); este inconveniente não existe quando se usa como fonte de excitação um laser. O espectro de riscas que se justapõe (à esquerda) do espectro de Raman destina-se a calibrar, o espectro de Raman; é o espectro de emissão do Fe (ferro).

da agitação térmica do meio difusor e o seu equilíbrio termodinâmico não era alterado na difusão — *difusão espontânea*. Conseguem-se com os lasers radiações tão intensas que o equilíbrio termodinâmico se altera consideravelmente e pode observar-se um largo leque de efeitos de *difusão estimulada do radiação* desconhecidos até então: efeito de Raman estimulado, efeito de Brillouin estimulado, efeito de Rayleigh estimulado, etc. Outro efeito dos radiações intensas dos lasers é o de poderem desencadear modificações da estrutura atômica e molecular que não podem ser interpretadas quantitativamente considerando, nos cálculos, somente termos de desenvolvimentos em série proporcionais à amplitude do campo electromagnético interveniente. São os *efeitos não lineares*. Um terceiro exemplo doutra possibilidade de investigação que os lasers nos fornecem: utilizando valores muito elevados da amplitude do campo electromagnético podem obter-se *trens de ondas de muito curta duração da ordem de grandeza de  $10^{-12}$  segundo*, em que é posta em jogo a quantidade de energia necessária para intervir em determinadas evoluções da estrutura dos átomos ou das moléculas. Por ser a interacção com o impulso de campo electromagnético de muito curta duração podem obter-se informações acerca da evolução de processos atômicos ou moleculares antes que estes atinjam o regime estacionário característico do sistema (efeitos transitórios).

Acrescente-se que em numerosos domínios de investigação em que os lasers começaram a ser utilizados deixaram de poder ser usados os métodos de análise da espectroscopia pré-laser. As dificuldades inerentes à interpretação dos fenómenos observados originou então, nos primeiros anos na década de 1970 a 1980, uma certa moderação no crescimento do número de trabalhos de investigação iniciados por cientistas possuídos de justificado entusiasmo. No entanto este entusiasmo continua bem vivo apesar de todas as dificuldades e os lasers têm permitido enriquecer o conhecimento científico duma maneira que era imprevisível há vinte e cinco anos.

Diga-se finalmente, embora isto seja quase óbvio, que mesmo na espectroscopia que era

feita antes de existirem os lasers o aparecimento destes potentes geradores de radiação, pela sua elevada intensidade e pela sua notável pureza espectral tem permitido obter resultados experimentais mais numerosos e de melhor qualidade. Destas investigações daremos aqui alguns exemplos também.

### **A estrutura dum líquido ou de um gás muito denso e a difusão do radiação. Correlações de orientação moleculares**

Nos gases as moléculas movem-se quase independentemente umas das outras; é tanto maior a independência quanto mais baixa é a pressão a que se encontra o gás. Num líquido ou num gás submetido a alta pressão exercem-se apreciáveis interacções. Suponha-se que se faz atravessar o fluido por uma onda luminosa: o campo electromagnético provoca oscilações na nuvem de electrões que cerca o esqueleto molecular; estas oscilações modificam por sua vez o campo na vizinhança de cada molécula e, assim, o valor da intensidade do campo electromagnético a que esta é submetida dependerá do «horizonte» de moléculas vizinhas. Quando as moléculas são poliatômicas e não são esfericamente simétricas intervêm no processo de difusão do radiação as vibrações internas e as suas orientações mútuas: a evolução que cada molécula sofre quando se agita no seio do fluido condiciona o perfil dos radiações difundidos. E é então necessário que a duração dos trens de ondas do radiação incidente seja suficientemente longa, mais longa que a duração dos processos atômicos e moleculares que criam os próprios radiações, para que a observação das fases importantes da evolução dos movimentos moleculares não seja truncada pela interrupção da interacção radiação matéria. (A duração da coerência dum laser de gás pode atingir  $10^{-4}$  seg enquanto que a vida média dos estados de energia atômica ou moleculares é da ordem de  $10^{-9}$  seg).

Tratando-se dum gás de moléculas monoatómicas são, geralmente, as propriedades de polarização da difusão de Rayleigh que se relacionam com a simetria da vizinhança de

cada molécula. Importa em qualquer caso sugerir um modelo dessa vizinhança que conduza, por meio de cálculos adequados, a valores que estejam de acordo com o perfil espectral e com a polarização que se observa na luz difundida.

As investigações dos movimentos moleculares nos líquidos e nos gases comprimidos por meio da análise do perfil e do estado de polarização das bandas de Raman e das riscas de Rayleigh observadas no espectro destas substâncias contribuem hoje com cerca de 10% das comunicações apresentadas e discutidas nos congressos internacionais de espectroscopia molecular.

Estas experiências são feitas com lasers de funcionamento contínuo; o radiação tem uma intensidade de  $10^6 \text{ W.m}^{-2}$  o que significa que o equilíbrio termodinâmico não é alterado quando a luz incide sobre o meio transparente. (Como a secção eficaz é da ordem de grandeza de  $10^{-34} \text{ m}^2$  a energia que se transfere do radiação incidente para o meio é muito inferior à energia média de agitação térmica que nas condições normais de pressão e temperatura vale  $4.10^{-21} \text{ Joule/molécula}$ ).

### A estrutura de um líquido submetido a alta pressão e a difusão de Raman

Considere-se um líquido, ou mais concretamente uma solução aquosa concentrada dum sal homogêneo dum catião metálico, em que existem agregados moleculares semelhantes aos que estão representados na Fig. 4. A coesão destes agregados moleculares é assegurada por forças que são na sua maior parte desconhecidas. As vibrações destes agregados relacionam-se com bandas de Raman — riscas muito largas que se vêem no espectro da solução aquosa. A intensidade das forças depende das distâncias intermoleculares que variam, umas mais outras menos, quando o líquido é submetido a uma pressão exterior dalguns milhares de atmosferas. Como as frequências das vibrações internas dos complexos moleculares de-

pendem da intensidade de duas forças internas destes agregados é de esperar que as bandas de Raman atribuídas a certas vibrações internas dos complexos mudem de frequência quando

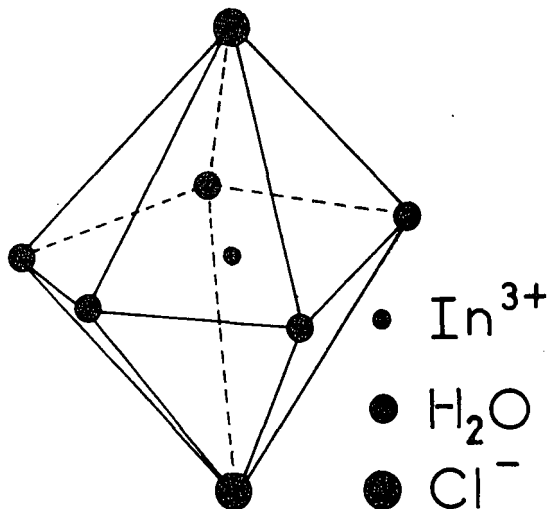


Fig. 4 — Agregado molecular existente numa solução aquosa concentrada de cloreto de índio.

o líquido é submetido a uma compressão importante (Fig. 5).

Descreve-se a título de exemplo uma montagem experimental [3]. A solução aquosa introduz-se numa pequena cuva cilíndrica de Pyrex com alguns milímetros de diâmetro interior. As paredes da cuva são rodadas ao longo de alguns centímetros para permitir deslizar livremente como um êmbolo a rolha transparente que é atravessada pelo feixe de laser. A cuva é encerrada no interior dum recinto de aço especial com duas janelas de Pyrex que tapam dois furos com três a quatro milímetros de diâmetro. Estas janelas, através das quais a luz penetra no recinto em que se faz a compressão, e por onde sai a luz difundida, têm de ser de muito pequenas dimensões para poderem resistir aos esforços, porque as modificações das frequências só são apreciáveis para compressões de alguns milhares de atmosferas. Exige-se obviamente um feixe de luz incidente de secção transversal muito reduzida e com uma divergência o menor possível, o que se consegue usando um feixe de laser.

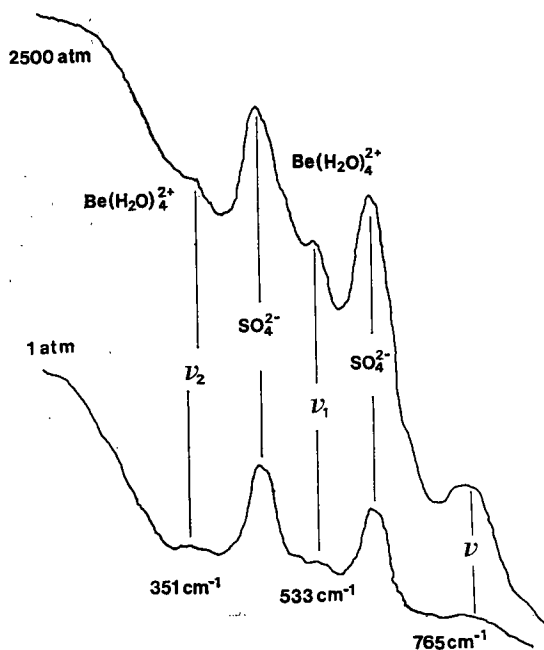


Fig. 5 — Espectros de Raman numa solução aquosa 4,3N de sulfato de berílio, um obtido nas condições normais de pressão e a 18°C e o outro a 30°C e à pressão de 2.500 atmosferas. A frequência da banda  $\nu_3$  aumenta visivelmente quando se aumenta a pressão, a frequência da banda  $\nu_1$  que se atribue à vibração totalmente simétrica do agregado  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  não varia. (O efeito devido à ligeira variação da temperatura é desprezável em face do efeito devido à pressão).

### A absorção não linear dum radiamento monocromático muito intenso e de curta duração. Transparência por indução própria (Self induced transparency)

A transparência por indução própria [4] observa-se num meio dieléctrico constituído de átomos que podem oscilar entre dois determinados níveis de energia,  $E_a$  e  $E_b$ , quando o meio é atravessado por um trem limitado de ondas electromagnéticas de frequência  $\nu$ , tal que  $E_a - E_b = h\nu$  ( $h$  é a constante Planck). Nestas condições o meio denomina-se (meio) *ressonante*. A transparência consiste, obviamente no facto de o trem de ondas electromagnéticas se propagar sem que a sua energia se dissipe. O fenómeno só se observa quando a amplitude da onda electromagnética excede um certo limiar que depende da sua duração. O amortecimento do meio em que se induz

este tipo de transparência é devido a ligeiras discordâncias entre as frequências de ressonância dos seus átomos, discordância que é superior à largura da risca espectral devida a colisões e a outras interações do átomo com o meio.

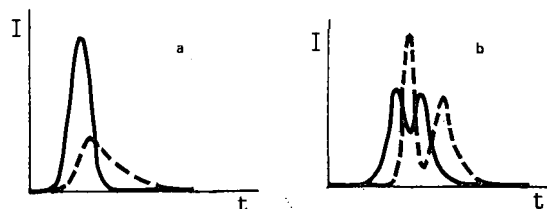


Fig. 6 — a: Impulso de campo electromagnético antes (—) e depois (---) de atravessar um meio ressonante quando não são satisfeitas as condições de indução da transparência. b: Outro impulso antes (—) e depois (---) de atravessar o meio suposto satisfeito o condicionamento mútuo entre a duração ( $t$ ) e a intensidade ( $I$ ) necessário à indução da transparência.

A transparência que se induz explica-se pela cooperação dum grande número de átomos na transferência da energia dum região para outra região contígua do meio; esta cooperação dum grande número de átomos, isto é, a sua participação em elevada percentagem está relacionada com a coerência que existe na sua excitação (e desexcitação), que se conserva ao longo do percurso do trem de ondas electromagnéticas.

O comportamento cooperativo dos átomos dum dieléctrico, designado *suprarradiância*, já tinha sido estudado por R. H. Dicke, em 1954 [5], que fora motivado por resultados obtidos em experiências de ressonância magnéticas. Mostrou então em que condições de excitação dum sistema de átomos se obtinha uma taxa de radiação espontânea proporcional ao quadrado do número de átomos (e não simplesmente proporcional ao número de átomos).

Parece-nos oportuno mencionar aqui que durante algum tempo se supôs que no interior dos lasers os diferentes átomos radiavam em concordância de fase, nas condições indicadas por R. H. Dicke, mas não é assim na maior

parte dos lasers [6, 7]. A superradiância exige sistemas atômicos densos e os lasers de gás, por exemplo, têm os seus átomos tão longes uns dos outros que as suas interações com o campo electromagnético podem ser encaradas como independentes [7].

O comportamento dieléctrico do meio transparente, quando é atravessado por estes impulsos de campo electromagnético que mantêm a sua energia sobre uma longa extensão do seu percurso, não pode ser encarado como linear. O interesse dos físicos por fenómenos não lineares relacionados com a propagação de impulsos (electromagnéticos ou não) que se não dissipam sugere há muito tempo a introdução do termo «solitão» [8, 9] ou «onda solitária», fenómeno que parece ter sido observado pela primeira vez em hidrodinâmica, por J. Scott-Russell [8], em 1844, de quem autores recentes fazem uma pitoresca citação [10]:

«...I was observing the motion of a boat which was rapidly drawn along a narrow channel by a pair of horses, when the boat suddenly stopped not so the mass of water in the channel which it had put in motion; it accumulated round the prow of the vessel in a state of violent agitation, then suddenly leaving

channel apparently without change of form or diminution of speed. I followed it on horseback, and overtook it still rolling on at a rate of some eight or nine miles an hour, preserving its original figure some thirty feet long and a foot to a foot and a half in height. Its height gradually diminished, and after a chase of one or two miles I lost it in the windings of the channel. Such, in the month of August 1834, was my first chance interview with that singular and beautiful phenomenon...».

As condições em que se pode dar, num meio, a indução da sua transparência têm sido e continuam a ser estudadas com grande interesse: tentar relacionar a estrutura atômica do meio com as suas propriedades espectrais [11], procurar aperfeiçoar e discutir o formalismo usado para a interpretação [12] são exemplos de temas de trabalhos recentes sobre a transparência self-induzida.

#### A difusão estimulada em espectroscopia

Os fenómenos de difusão *estimulada* não são obtidos, como os fenómenos de difusão *espontânea*, pela cooperação dum grande número de variadas contribuições que lhes garan-

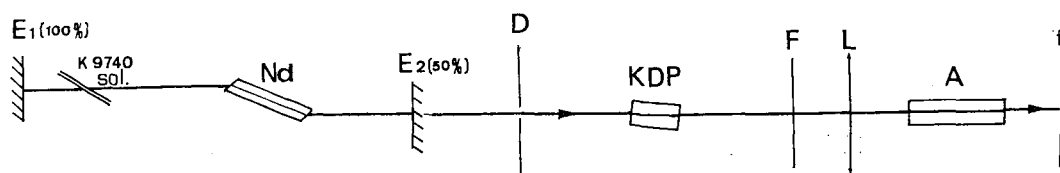


Fig. 7 — Montagem para a observação do efeito de Raman estimulado numa solução aquosa (A) contida numa cuva de vidro de faces paralelas. A fonte de radiação é um laser de neodímio que funciona entre os dois espelhos  $E_1$  e  $E_2$ . O condicionamento dos modos de oscilação e a acumulação de energia nalguns destes são promovidos por meio duma solução dum corante KODAK 9740 diluído em clorobenzeno. O radiamento criado por este laser ( $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ ) é convertido em radiamento visível ( $\lambda=0,53 \mu\text{m}$ ) por meio duma lâmina de difosfato de potássio (KDP) que gera a segunda harmónica quando o radiamento incidente é suficientemente intenso [13]. Um filtro  $F$  evita o radiamento infravermelho não convertido em radiamento  $\lambda=0,53 \mu\text{m}$  atinja o espécimen e perturbe as observações.  $f$  é a fenda de entrada do espectrógrafo,  $D$  indica um simples diafragma e  $L$  uma lente de focagem. Esta montagem é semelhante à que foi descrita em [17] e foi instalada no Instituto d'Electronique Fondamental de Orsay (Univ. de Paris).

it behind, rolled forward with great velocity, assuming the form of a large solitary elevation, a rounded, smooth and welldefined heap of water, which continued its course along the

tam a regularidade que as populações numerosas conferem às leis estatísticas (Fig. 7). Quando um líquido difusor constituído de moléculas com diversas oscilações próprias,

umas mais activas outras menos activas em difusão de Raman, é submetido à acção dum feixe de «laser» muito intenso, são somente os radiamentos de Raman mais intensos que se produzem porque o próprio radiamento de Raman criado por umas moléculas intervem nos estímulos das outras. A escala dos valores das intensidades obtidas no espectro estimulado não reproduz de maneira alguma a escala dos valores numéricos que medem as actividades de Raman espontâneas das moléculas da substância considerada. Em certos casos no interior da substância estabelecem-se também «canais» de propagação privilegiada paralelos entre si e ao feixe do laser — filamentos — que se situam ora numa região ora noutra quando se fazem sucessivas experiências. Ao longo destes filamentos o radiamento incidente intensifica-se; acontece então que o limiar de criação de radiamento de laser é aparentemente variável de experiência para experiência porque o fenómeno de self-focalização apresenta irregularidades que não se podem prever. Esta self-focalização só se efectua ao fim dum certo percurso do feixe de laser no interior do meio transparente: dizia-se por isso, quando se observaram das primeiras vezes fenómenos de efeito de Raman estimulado, que este tipo de difusão só se produzia depois de o feixe incidente ter atingido uma certa profundidade no interior do líquido [14] tanto maior quanto menor era a intensidade do feixe de laser. Estas irregularidades e outras que não podemos enumerar aqui para alongar o texto dificultam na maior parte dos casos que se relacione de maneira uniforme a intensidade do radiamento difundido com a do feixe incidente.

O facto de se obter normalmente em difusão estimulada só um dos radiamentos de Raman  $\nu-\nu_k$  — o que corresponde à oscilação ( $k$ ) mais activa em efeito de Raman — em vez de se obter, como acontece na difusão espontânea, o cortejo de radiamentos de frequências  $\nu-\nu_i$  ( $i=1, 2, \dots, k, \dots, n$ ) que caracteriza as moléculas da substância — desencorajou a aplicação do efeito de Raman estimulado como método de análise, embora as duas caracterís-

ticas essenciais deste tipo de difusão tenham despertado o entusiasmo dos primeiros experimentadores: a intensidade do efeito de Raman estimulado é muitos milhares de vezes maior que a intensidade do efeito espontâneo e a coerência, portanto as suas propriedades direccionais permitem que a difusão seja encaminhada segundo o ângulo sólido pouco mais que estritamente necessário para o adequado sistema de detecção.

Entretanto conseguiu-se, utilizando simultaneamente dois lasers, uma difusão estimulada que possui as vantagens — a elevada intensidade e a coerência — dos fenómenos estimulados e permite obter indicações da existência de diversos radiamentos correspondentes aos diversos modos ( $i$ ) de oscilação das moléculas, em vez de obter somente a indicação do modo mais activo. É a difusão de Raman anti-Stokes coerente [15] (CARS... coherent anti-Stokes Raman Scattering) — a designação anti-Stokes significa que se observam na difusão em vez dos radiamentos  $\nu-\nu_i$  (riscas Stokes) os radiamentos de frequências  $\nu+\nu_i$  característicos das moléculas da substância analisada. Um dos lasers (Fig. 8) fornece radiamento de frequência  $\nu_L$  que favorece transições das moléculas do meio transparente desde o estado fundamental  $|a\rangle$  até um estado excitado  $|b\rangle$ , ao nível  $2h\nu_L$  acima do estado fundamental, e outro laser, que favorece uma desexcitação até ao nível  $|c\rangle$  que está  $h(\nu-\nu_i)$  abaixo do nível de  $|b\rangle$ . O declíneo das moléculas do estado  $|c\rangle$  ao estado fundamental liberta os quanta de energia  $h(\nu_L+\nu_i)$  que são os quanta do CARS. É então necessário, para poder observar toda a região espectral  $\nu_L+\nu_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) características das moléculas que querem investigar-se, dispor dum laser de frequência ajustável que possa fornecer os diferentes radiamentos  $\nu_L-\nu_i$ .

As contribuições de cientistas que utilizam o CARS nos seus trabalhos de investigação constituem cerca de 10 % do número total de comunicações dos congressos internacionais de espectroscopia de Raman; referem-se muitas delas ao estudo de combustões em que procura

averiguar-se a composição dos gases combustíveis e dos produtos da reacção em diferentes regiões e fases do processo.

Os fenómenos de curta duração, da ordem de grandeza de  $10^{-12}$  s (picosegundo), que os lasers permitem observar, são o suporte da chamada *espectroscopia de difusão de Raman de picosegundo*, em que se utiliza o efeito de

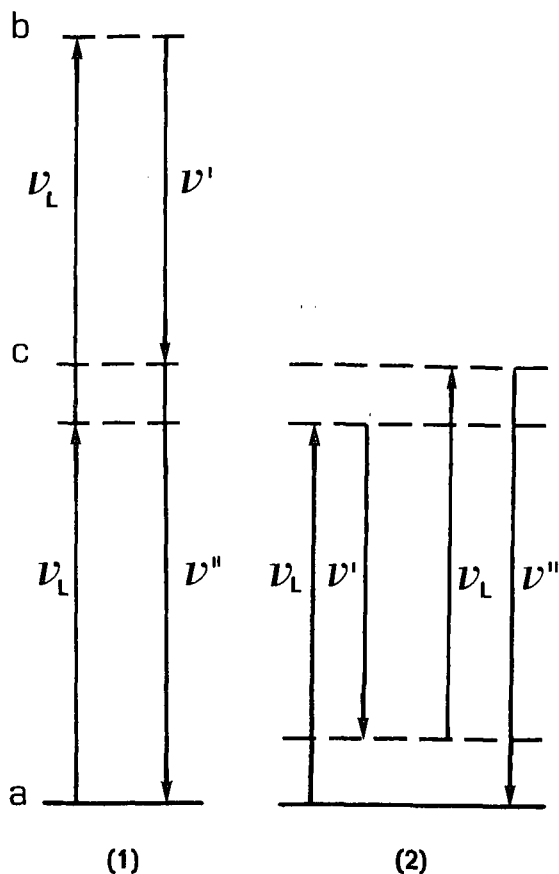


Fig. 8—Esquema dos níveis de energia das moléculas num estímulo de CARS. O esquema 1 é o que corresponde ao texto do artigo. O esquema 2 descreve uma evolução em que, de início, só intervém um dos quanta  $h\nu_L$  do radiamento do primeiro laser; depois da primeira desexcitação até ao nível  $\nu_1$  acima do estado fundamental intervém novamente um quanta  $h\nu_L$ .

Raman estimulado [16]. O número de comunicações sobre estas investigações é sempre muito elevado nas reuniões internacionais de espectroscopia de Raman (cerca de 10 %). Parece oportuno escrever uma palavra acerca de

conclusões [17] que elaboraram, no decorrer da primeira dezena de anos após a descoberta dos efeitos estimulados, cientistas excessivamente crentes nas possibilidades destes fenómenos de difusão estimulada, conclusões que a outros pareceram precipitadas [18].

É de há muito conhecido o interesse pela estrutura da água líquida muitas vezes descrita como constituída de mais que um componente. Procurando tirar partido do facto de serem mais estreitas as larguras espectrais das bandas de Raman estimulado que as correspondentes bandas de Raman espontâneas (Fig. 9) propuseram-se alguns investigadores distinguir no espectro de Raman estimulado da água líquida sinais da presença de duas estruturas distintas. Tentaram então ajustar as posições de presumíveis máximos das bandas de Raman que se sobrepõem mutuamente, e exibem um complicado perfil envolvente no espectro de Raman espontâneo da água líquida, a máximos observados no espectro de Raman estimulado da mesma água líquida. Ora este confronto das posições de bandas aparentemente homólogas é precário porque, sendo muito intenso no interior do líquido o campo eléctrico do laser utilizado para produzir o efeito de Raman estimulado, ele provoca normalmente, além doutros efeitos, disrupções do equilíbrio termodinâmico do meio líquido que está a ser investigado.

Para terminar citar-se-ão duas passagens do notável livro de Condon e Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, escrito antes de se terem construído os lasers mas reeditado (Dover, 1964) já depois das descobertas de Townes et al. [19], e de Maiman [20]. No Capítulo IV, *The Theory of Radiation*, os autores dizem (pág. 103):

«... All these phenomena (os fenómenos de difusão da luz), are connected with the oscillating moments induced in the atoms by the perturbing action of the fields of the incident light wave. When these are calculated by quantum mechanics it is found that they include some terms which oscillate with the same fre-



quences as the light wave. In addition there are terms which oscillate with frequencies  $\nu \pm \nu(A, B)$  where  $\nu(A, B)$  is the Bohr frequency associated with transition from level A to level B. The latter are responsible for Raman scattering; they are of different frequency and

excess of the mean do not interfere in regular fashion; ...»

Sem dúvida que os autores se sentiram fortemente solicitados, hoje, a comentar estes textos!

#### REFERÊNCIAS

- [1] *Frontiers in Laser Spectroscopy*, R. BALIAN, S. HAROCHE and S. LIBERMAN, ed. North-Holland Publ., Amsterdam (1977).
- [2] *Proceedings of the IX<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy*, Tokyo (1984).
- [3] M. A. MARQUES, B. OKSENGORN et B. VODAR — *Adv. Raman Spectroscopy*, ed. J. P. Mathieu, p. 585 Heyden & Son Ltd., London (1972).
- [4] S. L. MC. CALL and E. L. HAHN — *Phys. Rev. Letters*, **18**, 908 (1967); *Phys. Rev.*, **183**, 457
- [5] R. H. DICKE — *Phys. Rev.*, **93**, 99 (1954)
- [6] A. ALLEN and G. I. PETERS — *J. Phys. A: Gen. Phys.*, **4**, 377-564; (1971); citados em [7].
- [7] S. STENHOLM — *Phys Reports*, **6**, 1 (1973).
- [8] J. SCOTT-RUSSEL — *Proc. Roy. Soc. Edimburgh*, 319 (1844).
- [9] D. J. KORTEWEG and G. DE VRIES — *Phil. Mag.*, **39**, 422 (1985).
- [10] A. C. SCOTT, F. Y. F. CHU and D. W. MC. LAUGHLIN — *Proc. IEEE*, **61**, 1443 (1973).
- [11] G. T. ADAMASHVILI and M. D. ZVIADADZE — *Opt. & Spectrosc. (USA)*, **56**, 117 (0000).
- [12] F. T. HIOE — *Phys. Rev. A*, **30**, 2100-3 (1984).
- [13] J. P. VAN DER ZIEL and N. BLOEMBERGEN — *Phys. Rev. Letters*, **11**, 146 (1963).
- [14] G. G. BRET and M. M. DENARIEZ — *Phys. Letters*, **2**, 585 (0000).
- [15] W. M. TOLLES, J. W. NIBLER, J. R. MC. DONALD and A. B. HARVEY — *Appl. Spectrosc.*, **31**, 253 (1977).
- [16] A. LABERIAN and W. KAISER — *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 607 (1978).
- [17] M. J. COLLES, G. E. WALRAFEN and K. W. WECHT — *Chem. Phys. Letters*, **4**, 621 (1970); G. E. WALRAFEN — *Ad. Mol. Relaxation Processes*, **3**, 43 (1973).
- [18] M. SCEATS, S. A. RICE and J. E. BUTLER — *J. Chem. Phys.*, **63**, 5390 (1975).
- [19] A. L. SCHAWLOW and C. T. TOWNES — *Phys. Rev.*, **112**, 1940 (1958).
- [20] T. H. MAIMAN — *Nature*, **187**, 493 (1960).

Os artigos aqui indicados nem sempre são os primeiros que foram publicados sobre o assunto; sugerem-se nestes casos porque são artigos de revisão.

O autor agradece a Heyden & Son, Ltd. ter autorizado a reprodução da fig. 5, aos autores de [18] a da fig. 9 e à *Tecnica* a da fig. 3.

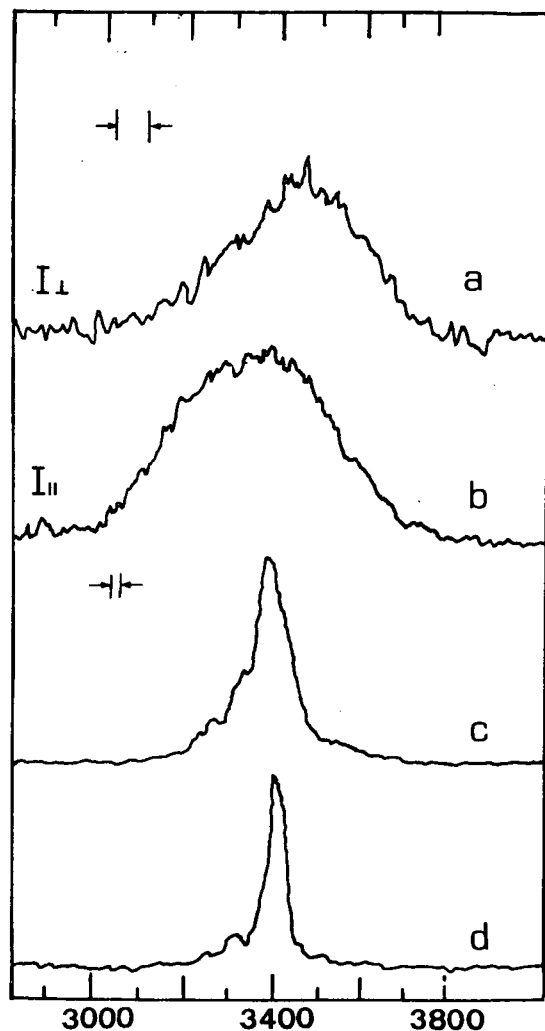


Fig. 9 — Bandas de Raman espontâneo (a, b) e estimulado (c, d) da água líquida, a 23°C, na região correspondente à vibração simétrica de alongamento-encurtamento da molécula H<sub>2</sub>O.

so cannot be coherent with the incident radiation...»

E mais adiante (pág. 105):

«... The waves scattered by the number of atoms in each volume element which is in