

# **Espectroscopia óptica**

**Sérgio Carlos Zilio  
IFSC/USP**

**<https://fotonica.ifsc.usp.br/pagina/home>**

**Curso ministrado no IFSC em 2022**

# Roteiro

## 1. Conceitos básicos

## 2. Interação luz-matéria: tratamento clássico

Modelo do oscilador harmônico, Dispersão cromática do índice de refração, Absorção, Espalhamento

## 3. Interação luz-matéria: tratamento semi-clássico

Introdução, Emissões espontânea e estimulada, A susceptibilidade atômica, Os coeficientes A e B de Einstein, O coeficiente de ganho, Alargamentos homogêneo e não homogêneo

## 4. O laser

Introdução, Ondas gaussianas, Propagação do feixe gaussiano, Cavidades ópticas, Condição de limiar, Ação laser, Potência de saída do laser, Regimes de operação de um laser

# Roteiro

## 5. Instrumentação

- i) Fontes de luz
- ii) Espectrômetros dispersivos e Interferômetros
- iii) Detectores

## 6. Espectroscopia de Absorção e Emissão

- i) Espectroscopia de absorção convencional
- ii) Espectroscopia fotoacústica
- iii) Espectroscopia de fluorescência estática
- iv) Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo
- v) Pump and probe
- vi) Espectroscopia Raman
- vii) Light induced breakdown spectroscopy (LIBS)
- viii) Espectroscopia de absorção de dois fótons (2PA)

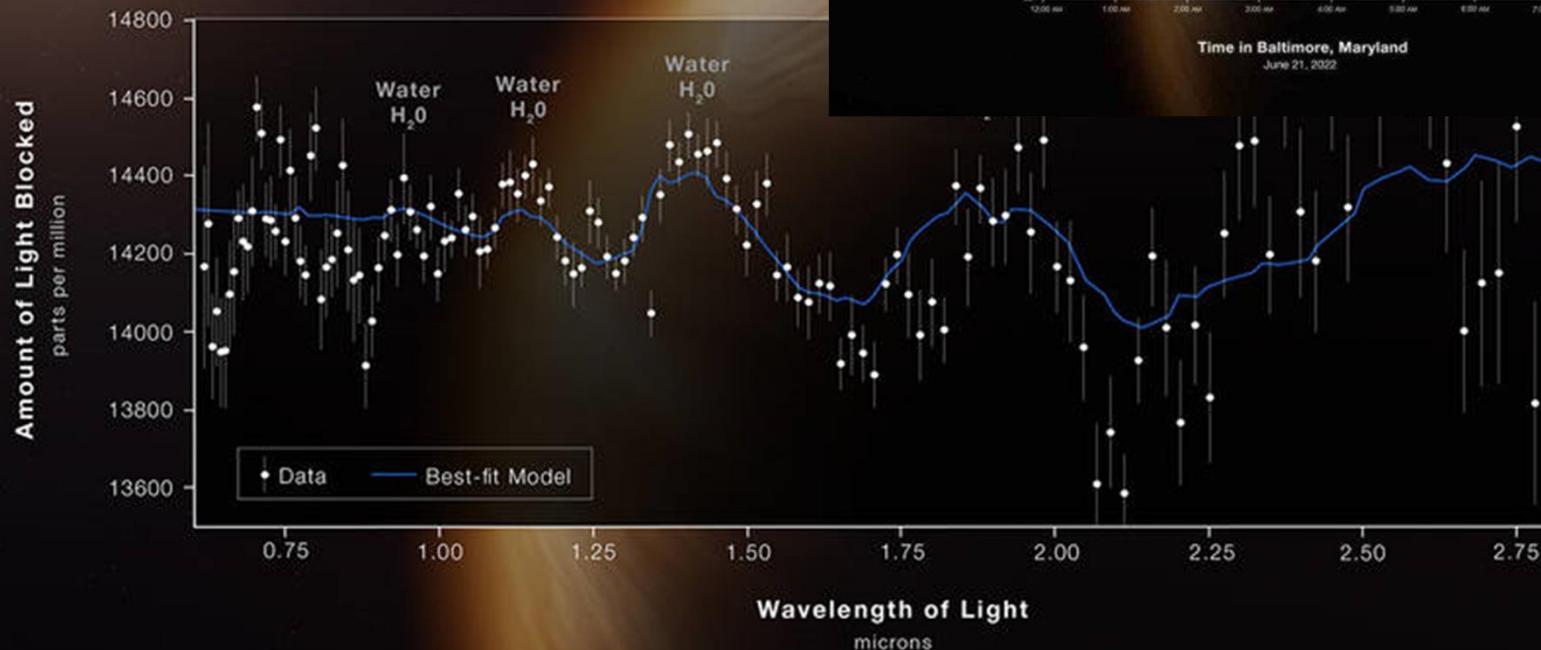
# 1. Conceitos básicos

## 1.1 O que é espectroscopia óptica?

- Óptica  $\Rightarrow$  luz  $\Rightarrow$  comprimento de onda ( $\lambda$ )
- Espectro: gráfico intensidade de luz (medida por um detetor único ou array) contra comprimento de onda ou algo relacionado
- Abscissa pode ter unidades de: comprimento ( $\text{\AA}$ , nm,  $\mu\text{m}$ , mm), número de onda  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou energia (eV)  $\Rightarrow E(\text{eV}) = 1.24/\lambda(\mu\text{m})$
- Ordenada: intensidade (de uma fonte de luz) ou porcentagem (de luz transmitida por um objeto, refletida ou absorvida)

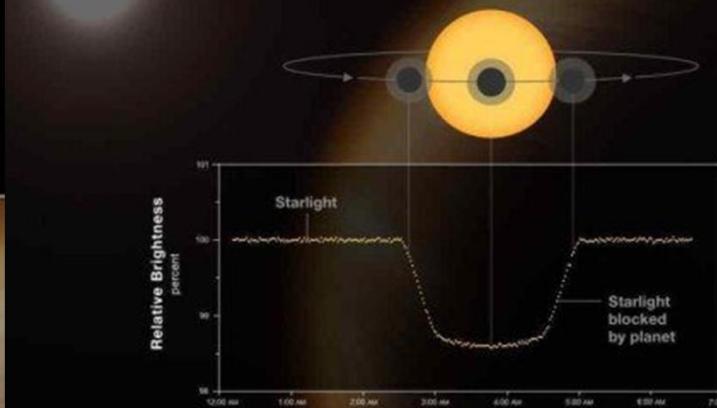
Espectro

# HOT GAS GIANT EXOPLANET WASP-96 b ATMOSPHERE COMPOSITION



## TRANSIT LIGHT CURVE

NIRISS | Single-Object Slitless Spectroscopy



WEBB  
SPACE TELESCOPE

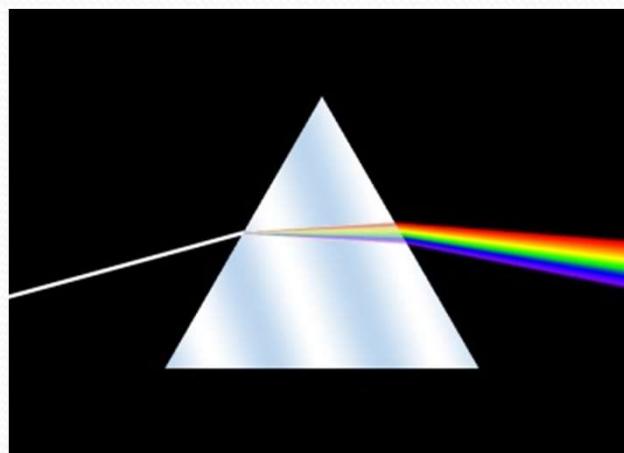
WEBB  
SPACE TELESCOPE

## ***1.2 Datas importantes***

Alhazém

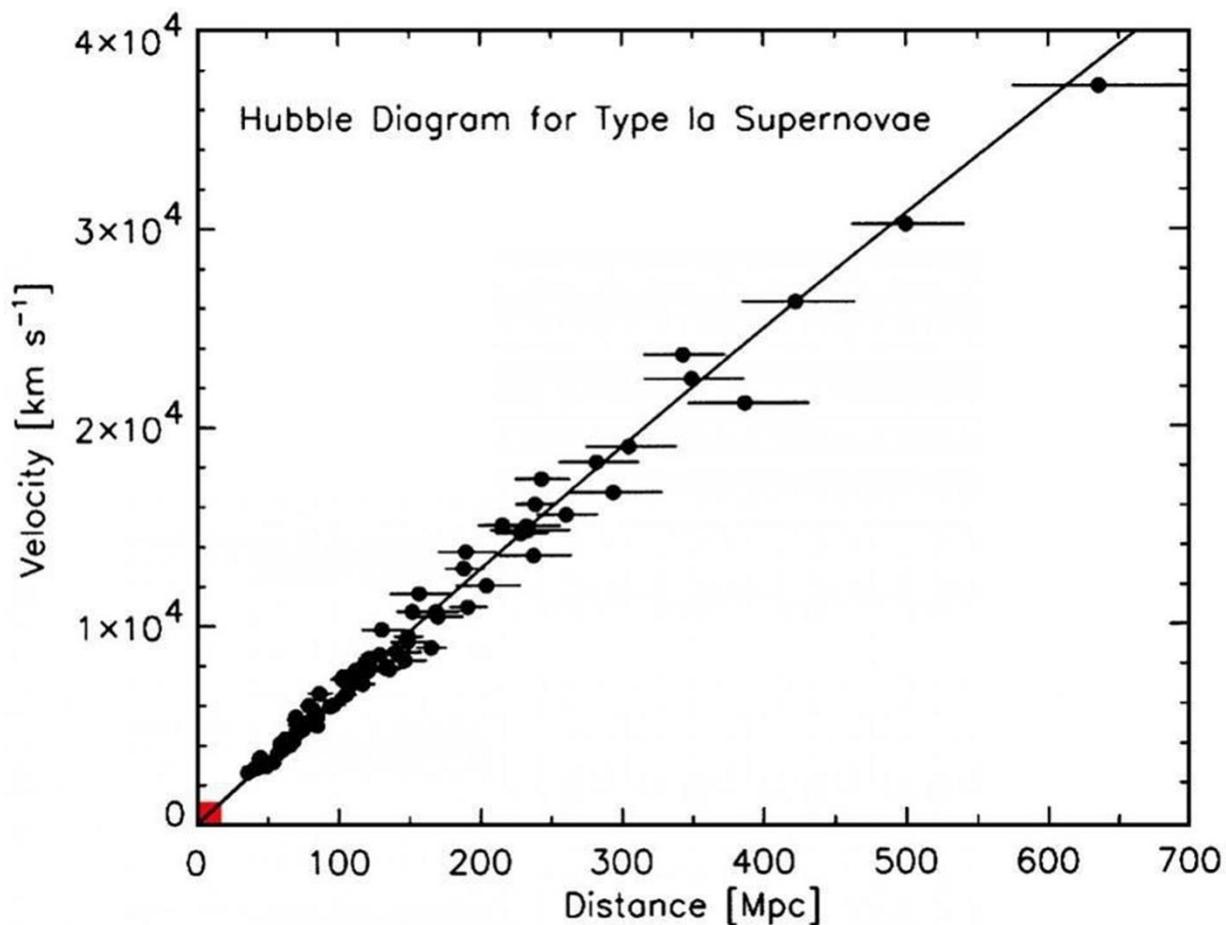


- 1665** - I. Newton: experiências de dispersão da luz (prisma)



## ***1.2 Datas importantes***

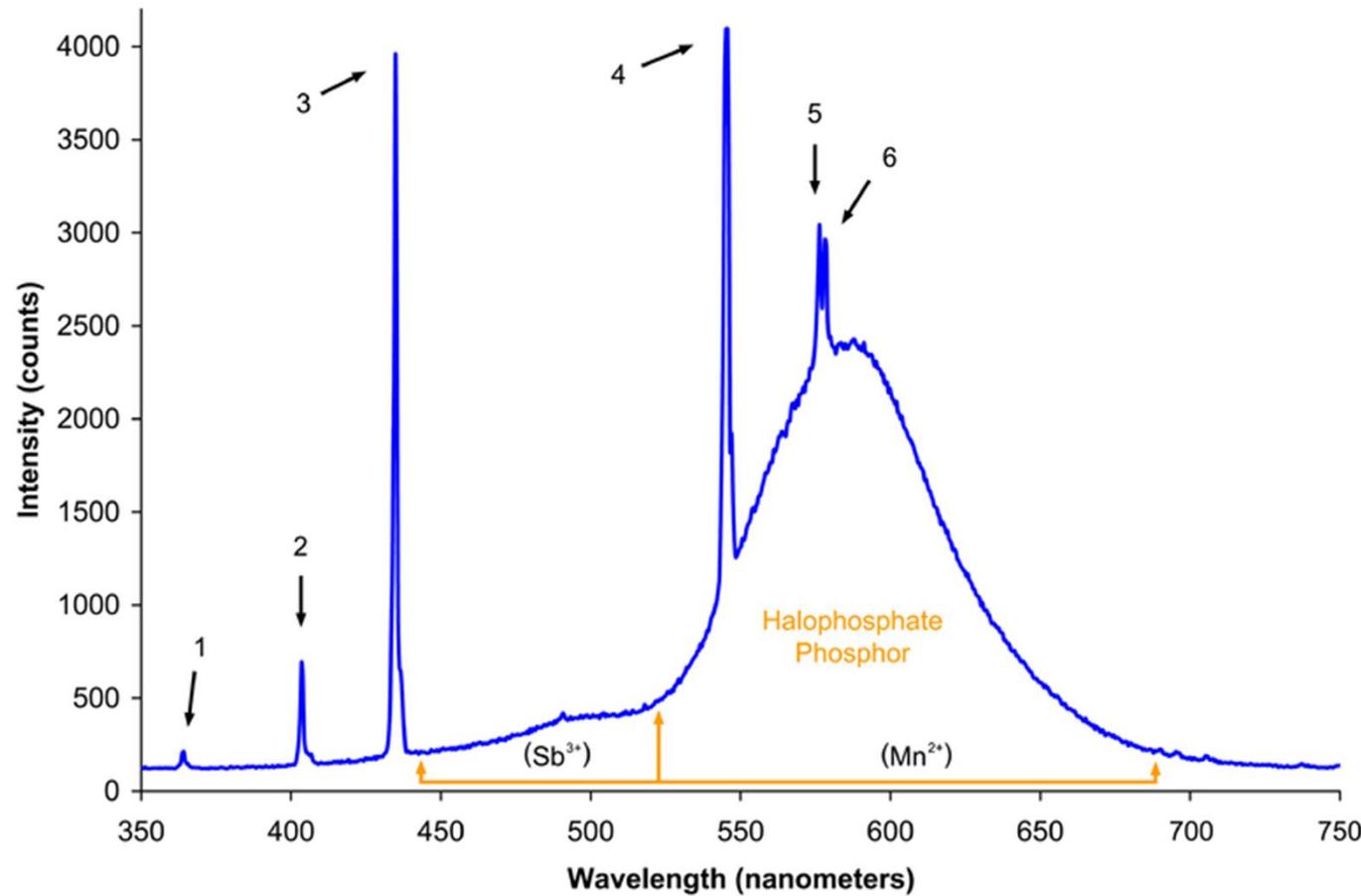
- **1729** - Bouguer: a graduação da luz (fotometria)
- **1752** - Th. Melvill: estuda a chama de sódio (espectro de emissão)
- **1777** - Scheele: reações químicas e espectro de radiação
- **1800** - W. Herschel: descobre a região espectral do infravermelho (IR)
- **1801** - J. W. Ritter: radiação ultravioleta (no AgCl)
- **1802** - Th. Young: fenômeno de interferência. Calculou os valores dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das cores reconhecidas por Newton
- **1802** - W. Wollaston: estudos da difração da luz (fenda)
- **1811** - Arago: fenômeno da polarização circular
- **1814** - J. Fraunhofer: observação de espectros de estrelas
- **1822** - J. Herschel: espectro visível de chamas
- **1834** - Talbot: identificação dos corpos mediante seus espectros
- **1836** - J. Herschel: dispositivo para medir brilhos estrelares
- **1842** - Doppler e Fizeau 1848: Variação do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para uma fonte em movimento



## ***1.2 Datas importantes***

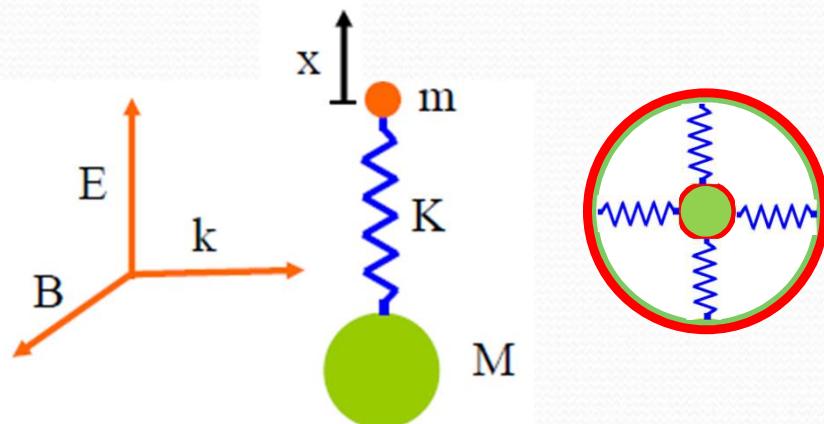
- **1849** - Foucault: [absorção ressonante](#) num meio emissor
- **1853** - A. Beer: relação entre absorção da luz e a concentração do meio
- **1856** - Meyerstein: primeiro espectroscópio moderno de prismas
- **1859** - [G.R. Kirchhoff](#) propõe a teoria de absorção e emissão da luz
- **1861** - [G.R. Kirchhoff e R. Bunsen](#): espectros de metais alcalinos
- **1861** - W. Crookes identifica o tálio (linha espectral verde); P.J.C. Janssen observa a linha amarela do espectro solar que N. Lockyer, E. Frankland atribuíram ao hélio
- **1862** - [G.G. Stokes](#): transparência do quartzo no UV
- **1863** - Mascart: absorção da radiação UV na atmosfera em 295 nm
- **1864** - W. Huggins e W. Miller: espectro de uma nebulosa
- **1868** - W. Huggins: mede o desvio para o vermelho da estrela Sirius; Jansen e Lockyer descobrem a linha do hélio no espectro solar
- **1870** - J. C. Maxwell

# Espectro de uma lâmpada fluorescente



## 2) Interação luz-matéria: tratamento clássico

### 2.1 Modelo do oscilador harmônico



$$p = -ex \quad P = -Nex$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + mb \frac{dx}{dt} + Kx = -eE$$

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$$

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$$

$$(-m\omega^2 - i\omega mb + K)x_0 = -eE_0$$

$$P = \frac{Ne^2}{-m\omega^2 - i\omega mb + K} E_0$$

$$E_0 = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$$

$$P = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b} E \quad \omega_0 = \sqrt{K/m - Ne^2 / 3m\epsilon_0}$$

## 2.2 Dispersão cromática do índice de refração

$$P = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b} E$$

$$P = \epsilon_0 \tilde{\chi} E = (\tilde{\epsilon} - \epsilon_0)E$$

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2 / m \epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b}$$

$$\tilde{\epsilon} / \epsilon_0 = k_e = \tilde{n}^2 = 1 + \tilde{\chi}$$

$$\tilde{n} = \sqrt{(1 + \tilde{\chi})} \approx 1 + \frac{1}{2} \tilde{\chi} + \dots = n + i \kappa$$

$$\tilde{k} = \omega/v = \tilde{n} \omega/c = (n + i\kappa)\omega/c$$

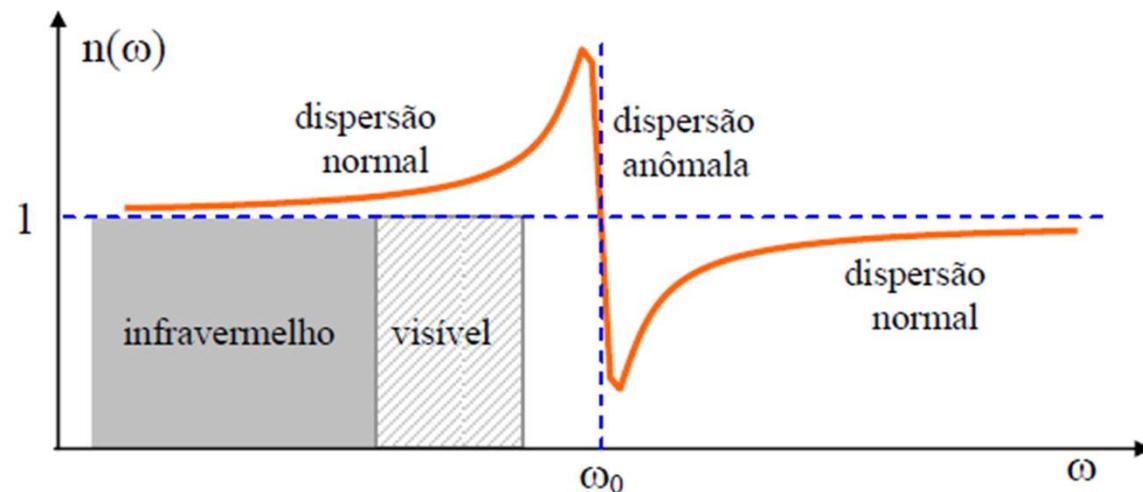
$$E = E_0 \exp\{i[\tilde{k}z - \omega t]\} = E_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}\alpha z\right\} \exp\{i[kz - \omega t]\}$$

## 2.2 Dispersão cromática do índice de refração

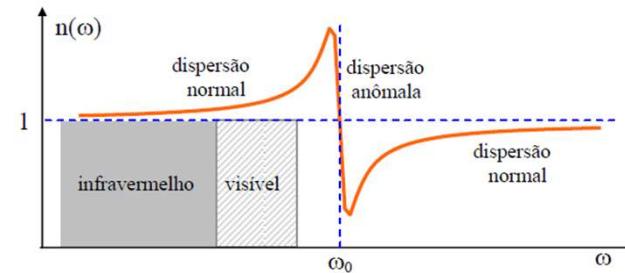
$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b}$$

$$\tilde{n} = \sqrt{(1 + \tilde{\chi})} \approx 1 + \frac{1}{2}\tilde{\chi} + \dots = n + i\kappa$$

$$n = 1 + \left( \frac{Ne^2}{2m\epsilon_0} \right) \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2}$$



equação de *Sellmeier*.



$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} + \dots = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}$$

Tabela 9.1 - Coeficientes de Sellmeier para o BK7.

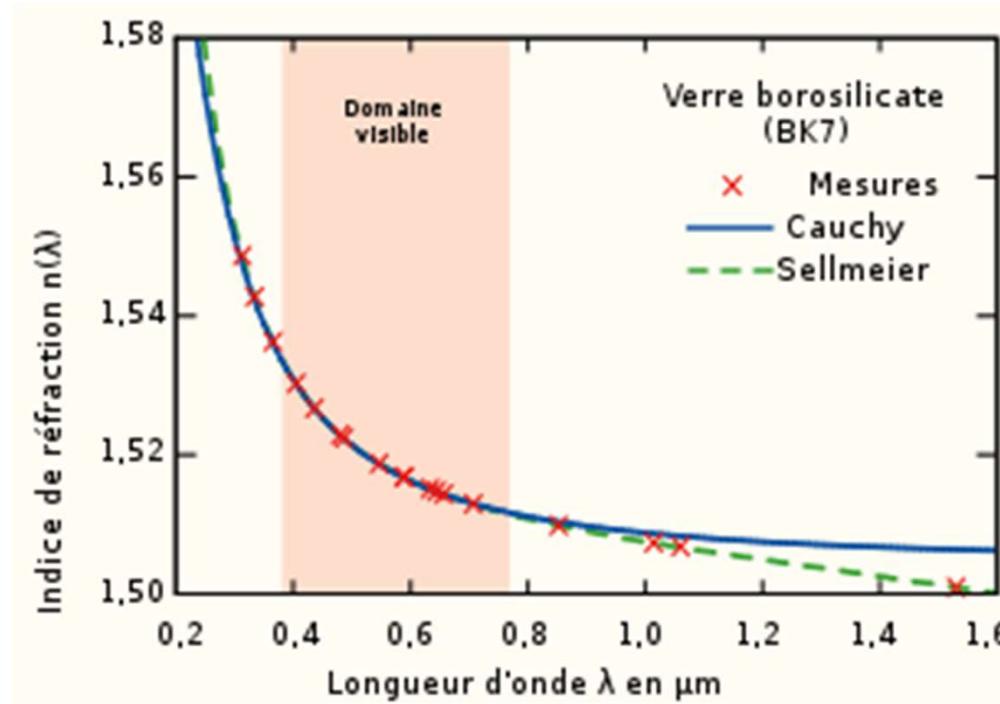
Coeficiente	Valor
$B_1$	1.03961212
$B_2$	$2.31792344 \times 10^{-1}$
$B_3$	1.01046945
$C_1$	$6.00069867 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$
$C_2$	$2.00179144 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$
$C_3$	$1.03560653 \times 10^2 \mu\text{m}^2$

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2}$$



## equação de Cauchy

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} \dots$$



## 2.3 Absorção

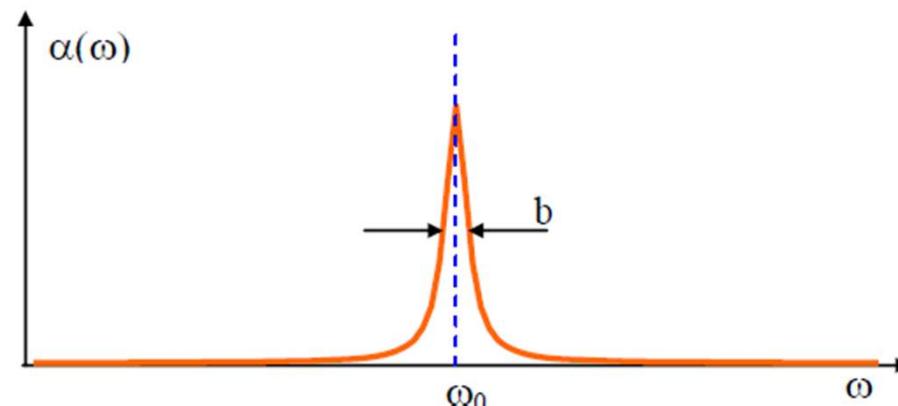
$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \tilde{\chi}} \approx 1 + \frac{1}{2} \tilde{\chi} + \dots = n + i\kappa$$

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b}$$

$$\tilde{k} = \omega/v = \tilde{n} \omega/c = (n + i\kappa)\omega/c,$$

$$E = E_0 \exp\left\{i[kz - \omega t]\right\} = E_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}\alpha z\right\} \exp\left\{i[kz - \omega t]\right\}$$

$$\alpha(\omega) = \left( \frac{Ne^2}{mc\epsilon_0} \right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2}$$



## **2.4 Espalhamento**

$$\sigma(\omega) = \alpha(\omega)/N$$

$$\sigma(\omega) = \left( \frac{e^2}{mc\epsilon_0} \right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2}$$

$$\omega \ll \omega_0$$

$$\sigma(\omega) \approx \left( \frac{e^2}{mc\epsilon_0} \right) \frac{b\omega^2}{\omega_0^4}$$

$$\omega \approx \omega_0$$

$$\sigma(\omega) \approx \left( \frac{e^2}{mc\epsilon_0} \right) \frac{1}{b}$$

$$\omega \gg \omega_0$$

$$\sigma(\omega) \approx \left( \frac{e^2}{mc\epsilon_0} \right) \left( \frac{b}{\omega^2} \right)$$

**b = ?**

$$P = F_{at} v = -mbv^2$$

$$P = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} |a|^2 = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{3c^3} \omega^2 v^2$$

$$b = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{3mc^3} \omega^2$$

$$\sigma(\omega) = \left( \frac{e^2}{mc\varepsilon_0} \right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2}$$

Caso 1 -  $\omega \ll \omega_0$  - Espalhamento Rayleigh

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{6\pi\varepsilon_0^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^4 = 5 \times 10^{-25} \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^4$$

Caso 2 -  $\omega \approx \omega_0$  - Espalhamento ressonante

$$\sigma(\omega) = \frac{3}{2\pi} \lambda_0^2$$

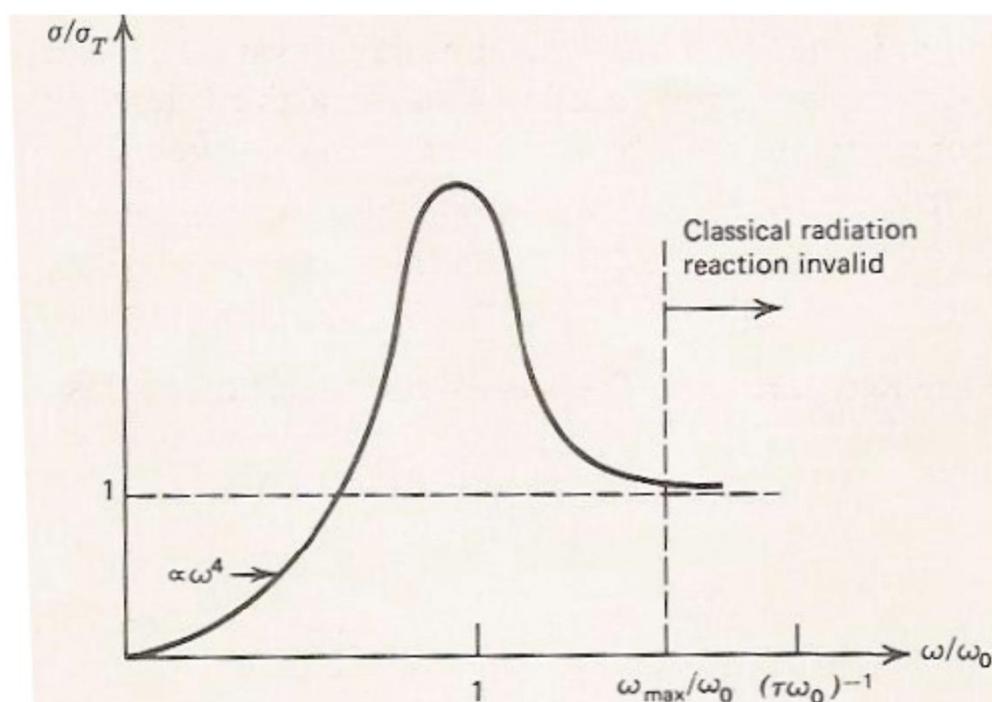
Caso 3 -  $\omega \gg \omega_0$  - Espalhamento Thompson

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{6\pi\varepsilon_0^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = 5 \times 10^{-25}$$

$$\sigma(\omega) = \left( \frac{e^2}{mc\varepsilon_0} \right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (ob)^2}$$

$$b = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{3mc^3} \omega^2$$

$$\sigma_s(\omega) = \sigma_T \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega_0^3 \tau_e)^2}$$

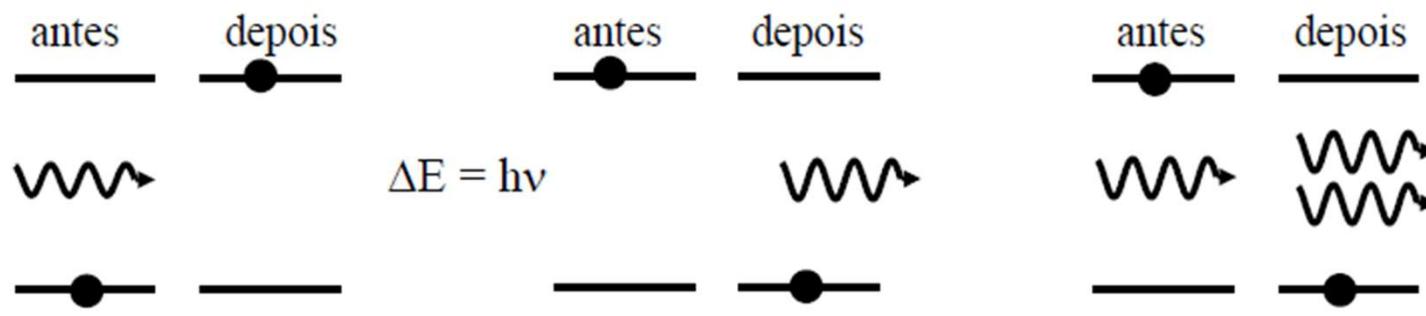


### 3) Interação luz-matéria: tratamento semi-clássico

#### 3.1 Introdução

#### 3.2 Emissões espontânea e estimulada

- Na descrição quântica, um átomo possui níveis discretos de energia.
- A emissão de luz espontânea e estimulada só ocorre se houver transições entre níveis de energia.
- É necessária uma inversão de população entre níveis de energia para que haja a amplificação da emissão estimulada de energia.



### **3.3 A susceptibilidade atômica**

Classicamente:

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b} \approx \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{2\omega_0(\omega_0 - \omega) - i\omega_0 b} \quad (\omega \approx \omega_0)$$

$$\chi' = \left( \frac{Ne^2 T}{2m\omega_0 \epsilon_0} \right) \frac{(\omega_0 - \omega)T}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T^2}$$

onde definimos:  $T = 2/b$

$$\chi'' = \left( \frac{Ne^2 T}{2m\omega_0 \epsilon_0} \right) \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T^2}$$

$$n = 1 + \frac{1}{2} \chi'$$

$$\alpha = \frac{1}{2} (\omega/c) \chi''$$

No formalismo semi-clássico,

$$\chi' = -\left(\frac{\mu^2 \Delta N_0 T_2}{\hbar \varepsilon_0}\right) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau} = -\frac{\mu^2 (\omega_0 - \omega) T_2}{2\hbar \varepsilon_0} \Delta N g(v)$$

$$\chi'' = -\left(\frac{\mu^2 \Delta N_0 T_2}{\hbar \varepsilon_0}\right) \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau} = -\frac{\mu^2}{2\hbar \varepsilon_0} \Delta N g(v)$$

A grandeza  $\bar{\Omega} = \mu E / 2\hbar$  é conhecida como *freqüência de Rabi*

$$\chi' = \left(\frac{Ne^2 T}{2m\omega_0 \varepsilon_0}\right) \frac{(\omega_0 - \omega) T}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T^2}$$

$$\Delta N = \Delta N_0 \left( \frac{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau} \right)$$

$$\chi'' = \left(\frac{Ne^2 T}{2m\omega_0 \varepsilon_0}\right) \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T^2}$$

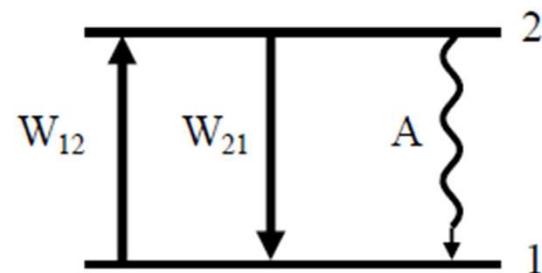
$$\Delta N_0 = (N_2 - N_1)_0$$

$$g(v) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2(v - v_0)^2 T_2^2} = \frac{(\Delta v / 2\pi)}{(v - v_0)^2 + (\Delta v / 2)^2}$$

$$\Delta v = (\pi T_2)^{-1} \quad \int g(v) dv = 1$$

$$\Delta v_{\text{sat}} = \Delta v \sqrt{1 + 4\Omega^2 T_2 \tau}$$

## 2.4 Os coeficientes A e B de Einstein



$$W_{21} = B_{21}\rho(v)$$

$$W_{12} = B_{12}\rho(v)$$

$$N_1 B_{12} \rho(v) = N_2 [B_{21} \rho(v) + A]$$

$$\rho(v) = \left( \frac{8\pi n^3 v^2}{c^3} \right) \left( e^{\frac{hv}{kT}} - 1 \right)^{-1} h v$$

$$N_1 B_{12} \frac{8\pi n^3 h v^3}{c^3} \left( e^{\frac{hv}{kT}} - 1 \right)^{-1} = N_2 \left[ B_{21} \frac{8\pi n^3 h v^3}{c^3} \left( e^{\frac{hv}{kT}} - 1 \right)^{-1} + A \right] \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{hv}{kT}}$$

$$\frac{A}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h v^3}{c^3}$$

$$\frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi n^3 h v^3}{c^3} B_{12} - A = \left( \frac{8\pi n^3 h v^3}{c^3} B_{21} - A \right) e^{-\frac{hv}{kT}}$$

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1}$$

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} = \left( \frac{c}{n} \right) \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 h v \tau_{esp}}$$

### **3.5 O coeficiente de ganho**

$$\frac{\text{Potência}}{\text{Volume}} = [N_2 W_{21} - N_1 W_{12}] h\nu = \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] \frac{\lambda^2 g(v)}{8\pi n^2 \tau_{\text{esp}}} I_v$$

$$I_v g(v) = (c/n) \rho(v) \quad \frac{dI_v(z)}{dz} = \frac{\text{Potência}}{\text{Volume}} = \gamma(v) I_v(z)$$

$$\gamma(v) = \Delta N \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{\text{esp}}} g(v)$$

$$\Delta N = \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right]$$

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \bar{E} + \bar{P} + \bar{P}_{\text{trans}} = \varepsilon \bar{E} + \varepsilon_0 \chi \bar{E} \quad \varepsilon' = \varepsilon(1 + \varepsilon_0 \chi / \varepsilon) \quad k' = \omega \sqrt{\mu \varepsilon'} \cong k(1 + \varepsilon_0 \chi / 2\varepsilon)$$

$$\alpha = k \chi''(v)/n^2 = -\gamma(v),$$

$$\tau_{\text{esp}} = \frac{\hbar \varepsilon_0 \lambda^3}{8\pi^2 \mu^2}$$

### 3.6 Alargamentos homogêneo e não homogêneo

- (i) Colisões inelásticas com outros átomos (ou moléculas) ou com fônonse o átomo estiver localizado numa matriz sólida;
- (ii) Transições radiativas ou não radiativas para a outros níveis;
- (iii) Colisões elásticas que destroem a fase do dipolo elétrico induzido no átomo e
- (iv) Alargamento por potência devido ao processo de saturação que ocorre na interação do átomo com o campo de radiação, cuja forma funcional, como já vimos é dada por:  $\Delta v_{\text{sat}} = \Delta v \sqrt{1 + 4\Omega^2 T_2 \tau}$ .

$$\frac{1}{T_2} = \sum \frac{1}{T_{2i}}$$

Para um gas (efeito Doppler):

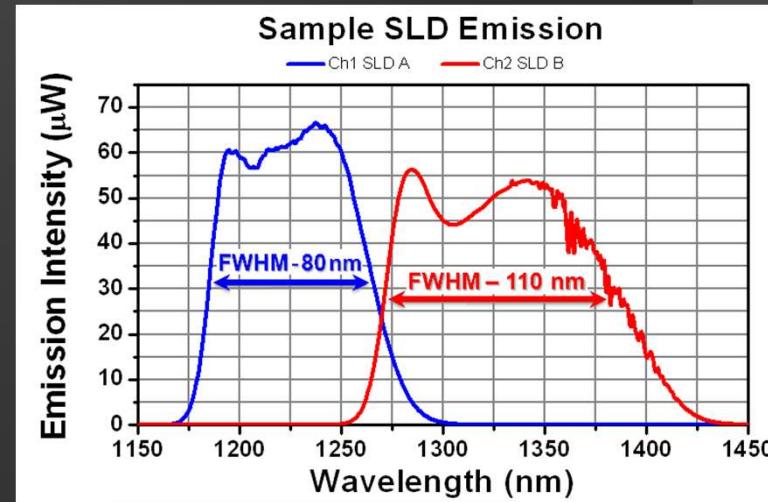
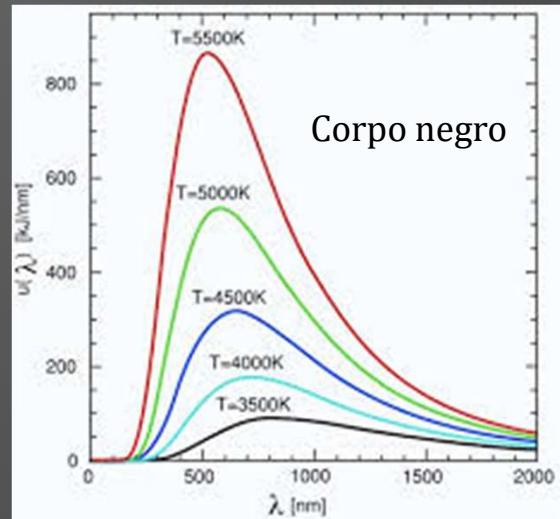
$$g(v) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta v_D} \exp \left[ -4\ln 2 \left( \frac{v - v_0}{\Delta v_D} \right)^2 \right] \quad \Delta v_D = 2v_0 \sqrt{2\ln 2} \sqrt{\frac{kT}{mc^2}}$$

## 5. Instrumentação

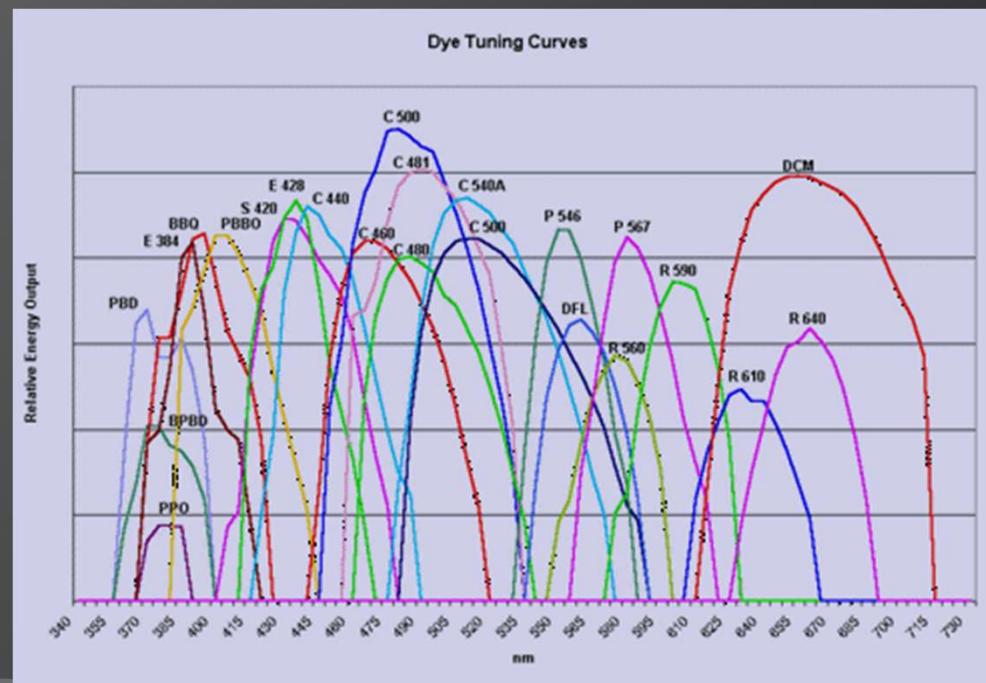
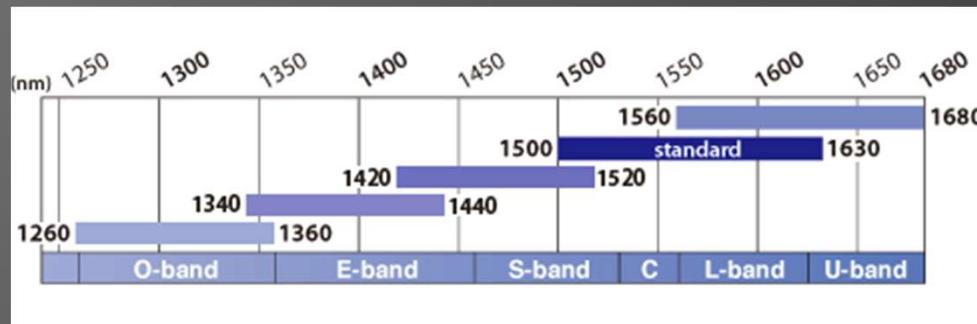
- i) Fontes de luz convencionais
- ii) Espectrômetros dispersivos e Interferômetros
- iii) Detectores

### i) Fontes de luz convencionais

#### a) Fontes de banda larga (baixa coerência)

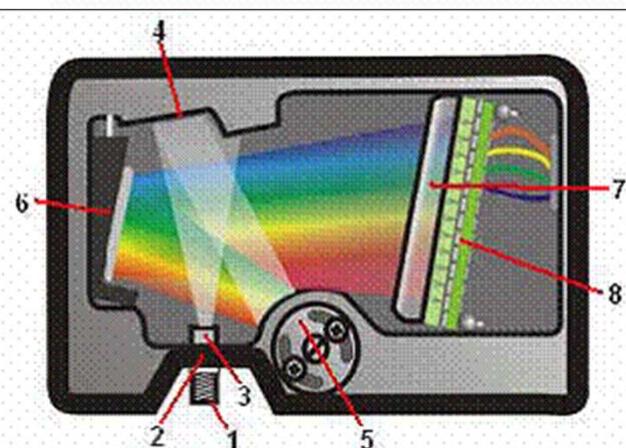
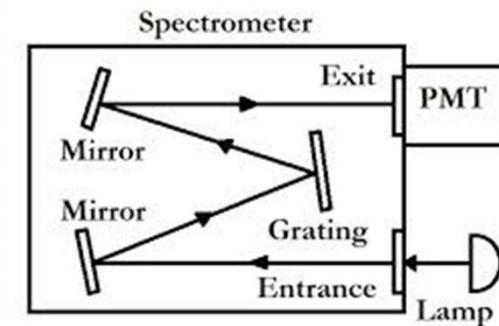
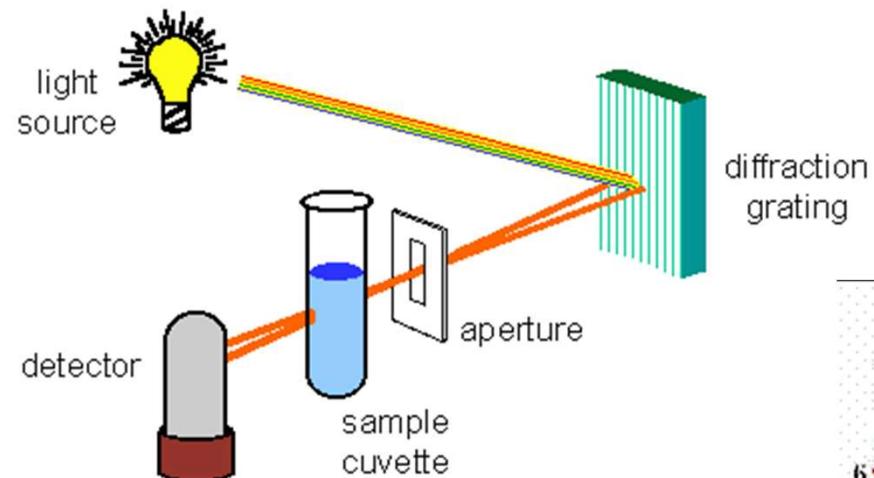


## b) Fontes de banda estreita (laser)



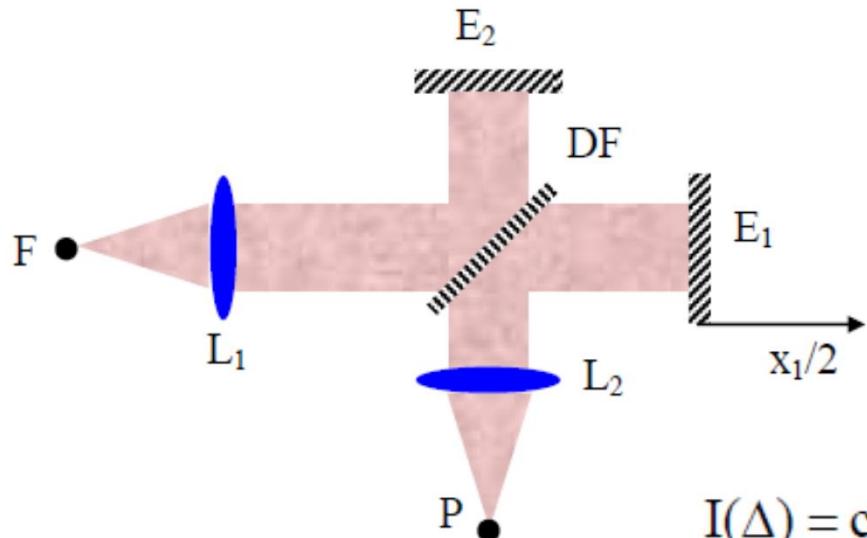
## ii) Espectrômetros dispersivos e Interferômetros

### a) Espectrômetros dispersivos



## ii) Espectrômetros e Interferômetros

### b) Interferômetros



$$I(\Delta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta\right)$$

$$I(\Delta) = c n \varepsilon_0 \left\{ \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 d\sigma + \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 \cos(2\pi\sigma\Delta) d\sigma \right\}$$

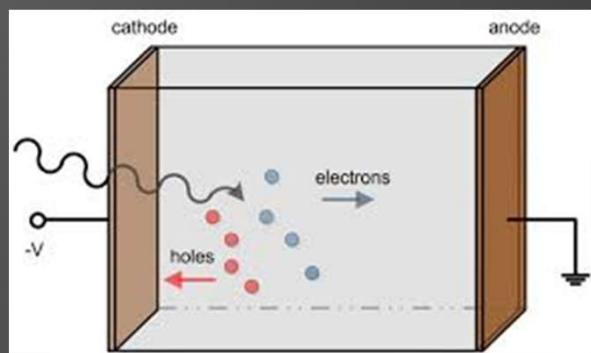
$$B(\sigma) = \frac{cn\varepsilon_0}{2} |E(\sigma)|^2 = (const) \int_0^{\infty} \left[ I(\Delta) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos(2\pi\sigma\Delta) d\Delta$$

### iii) Detetores

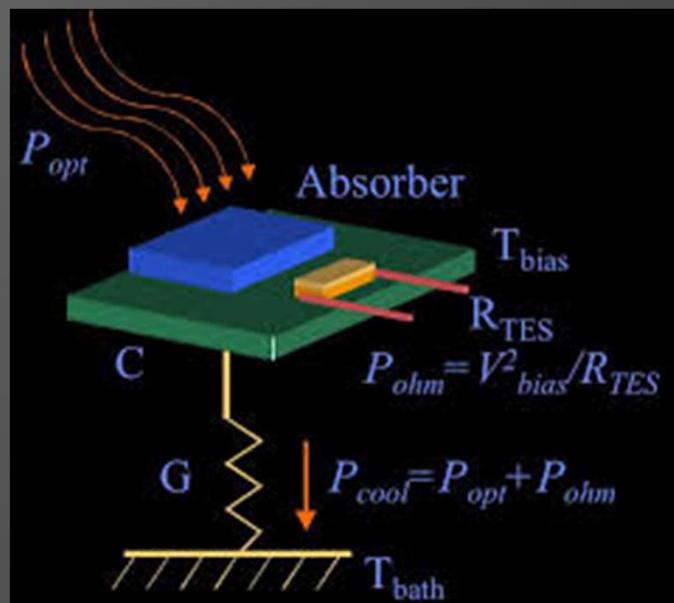
Objetivo: converter fôtons em sinal elétrico

Tipos de detetores: semicondutores, térmicos (bolômetros), fotomultiplicadoras, etc.

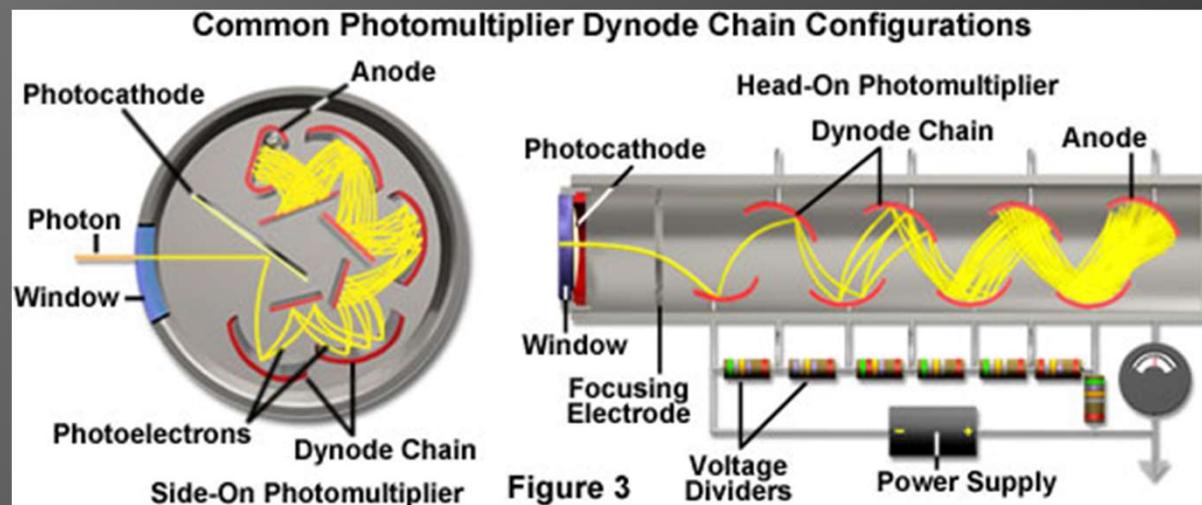
#### a) semicondutores



## b) térmicos (bolômetros)



### c) fotomultiplicadoras

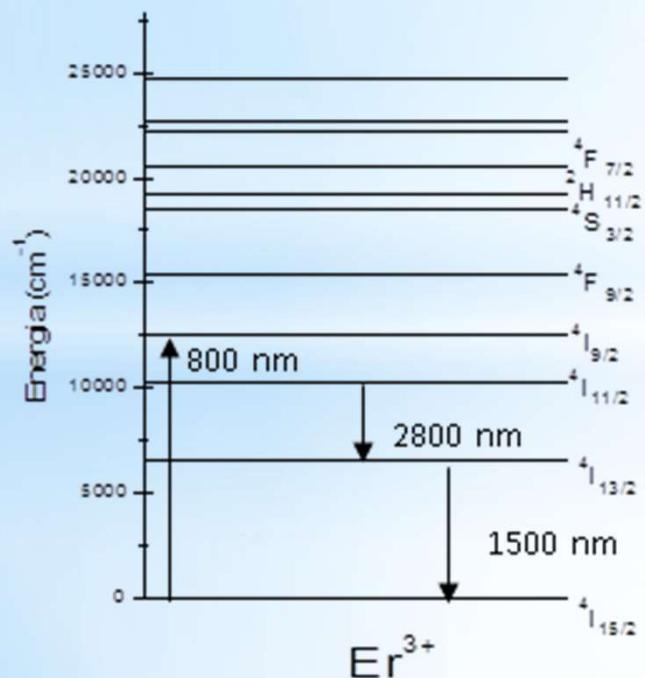


## 6. Espectroscopia de Absorção e Emissão

- i) Espectroscopia de absorção convencional
- ii) Espectroscopia fotoacústica
- iii) Espectroscopia de fluorescência estática
- iv) Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo
- v) Pump and probe
- vi) Espectroscopia Raman
- vii) Light induced breakdown spectroscopy (LIBS)
- viii) Espectroscopia de absorção de dois fótons (2PA)

## 6. Espectroscopia de absorção e emissão

Para que serve?

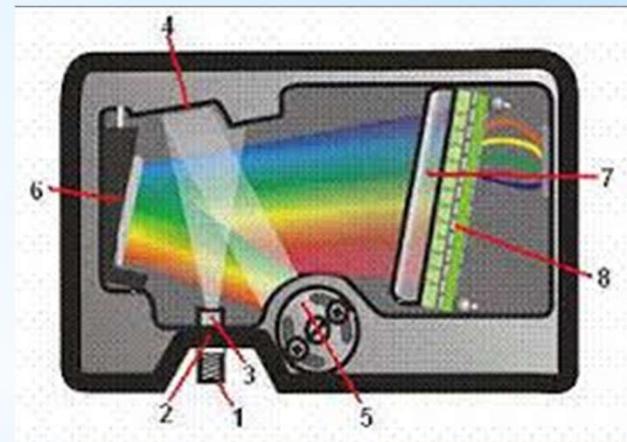
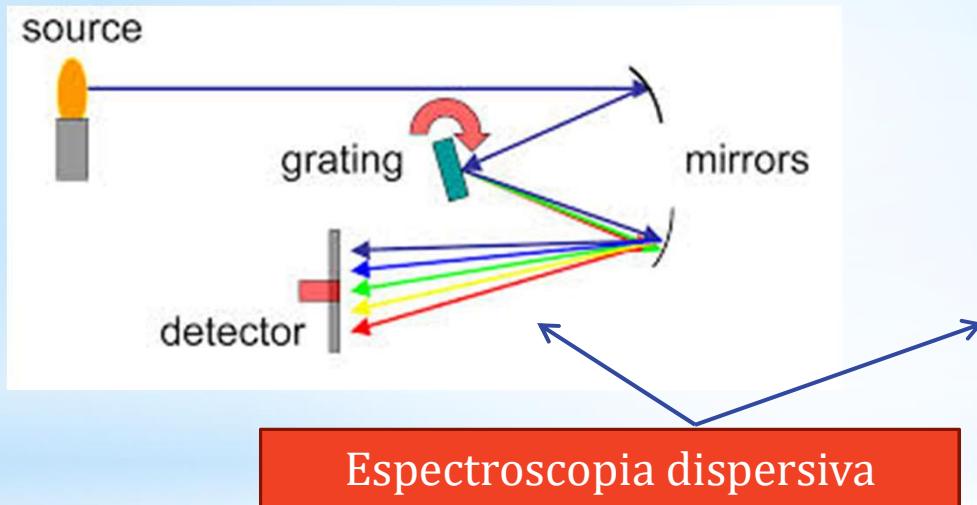


Deseja-se determinar a posição dos níveis de energia, seções de choque, largura de linha, tempos de relaxação, interações com agentes externos, etc.

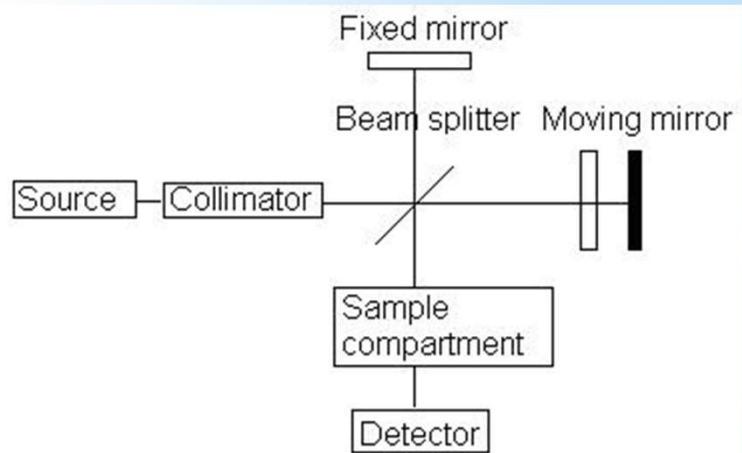
UV-Vis-NIR: transições eletrônicas  
NIR-MIR: transições vibracionais  
FIR (THz): transições rotacionais

Transmissão, absorção, reflexão  
 $A+T+R=1$

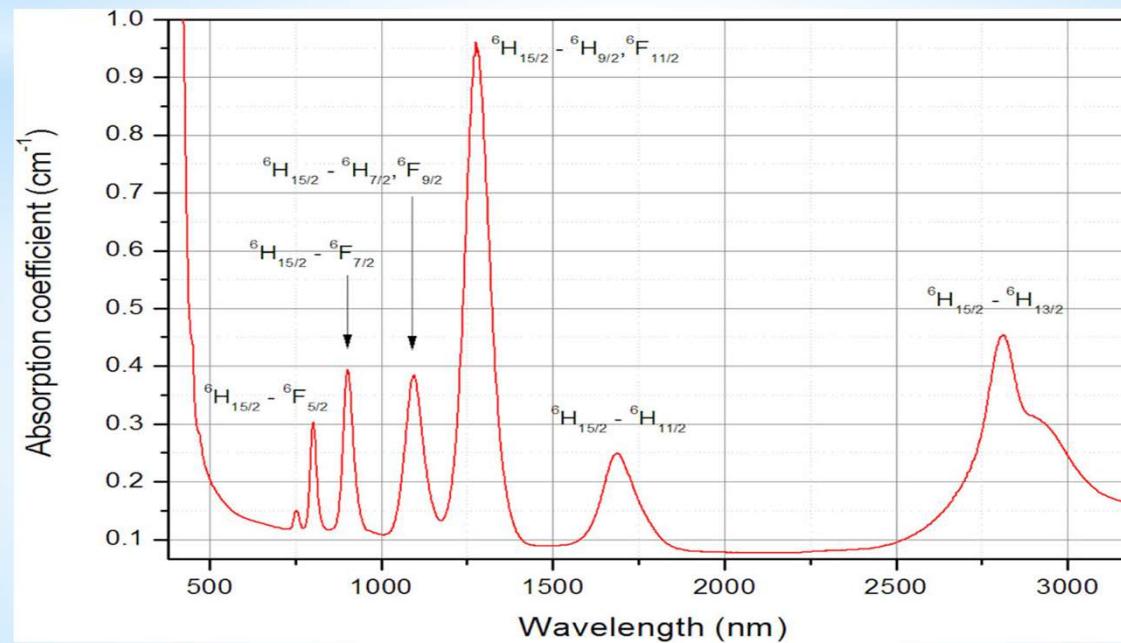
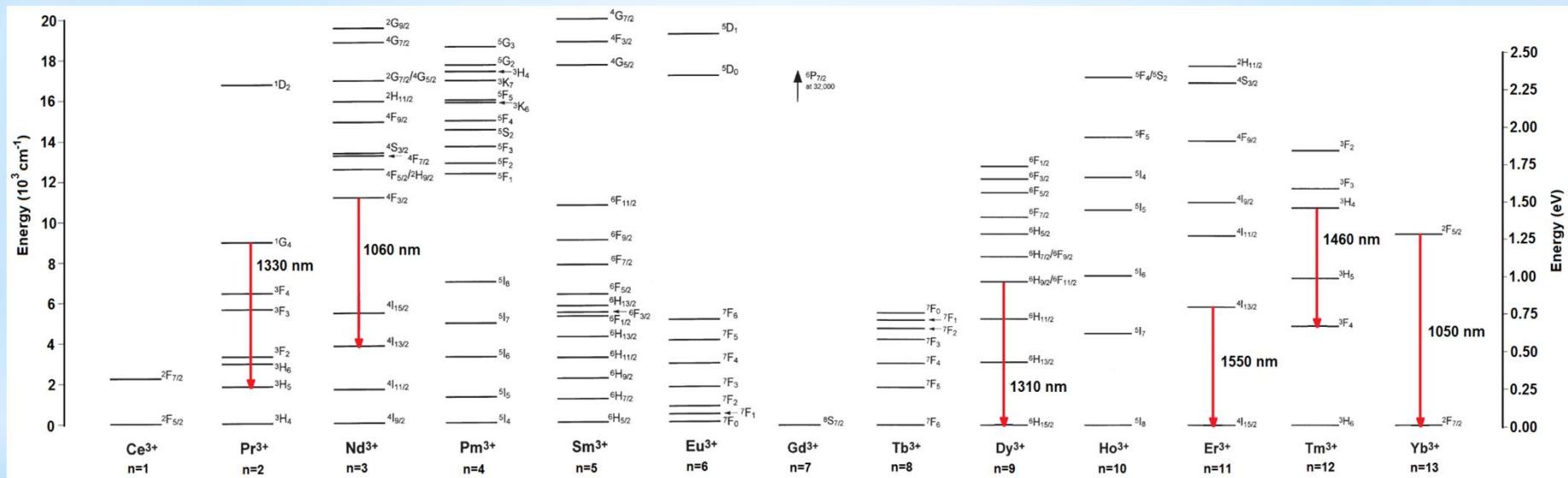
## i) Espectroscopia de absorção convencional



Espectroscopia de Fourier



# Espectroscopia de absorção: Átomos (ex.: terras-raras)



# Espectroscopia de absorção

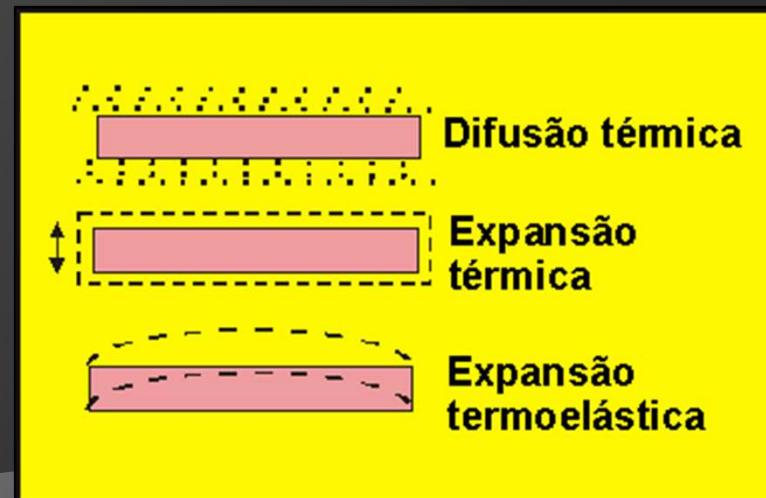
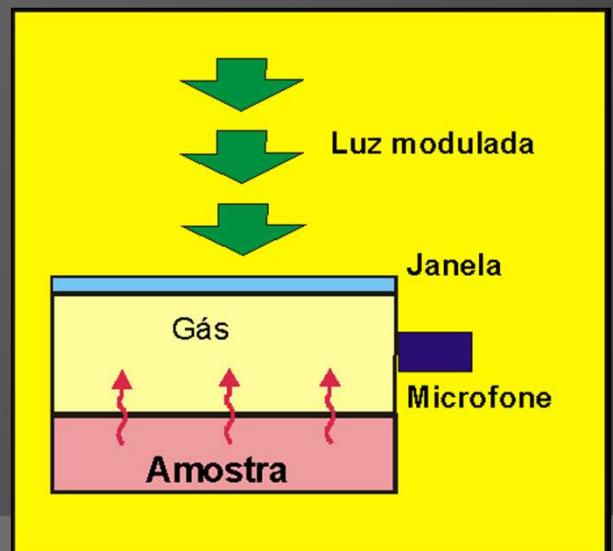
## Espectroscopia vibracional

[http://en.wikipedia.org/wiki/Rotational%20vibrational\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Rotational%20vibrational_spectroscopy)

E se a amostra for opaca?

ATR (solução) – Attenuated Total Reflection

ii) Espectroscopia fotoacústica



# Espectroscopia fotoacústica

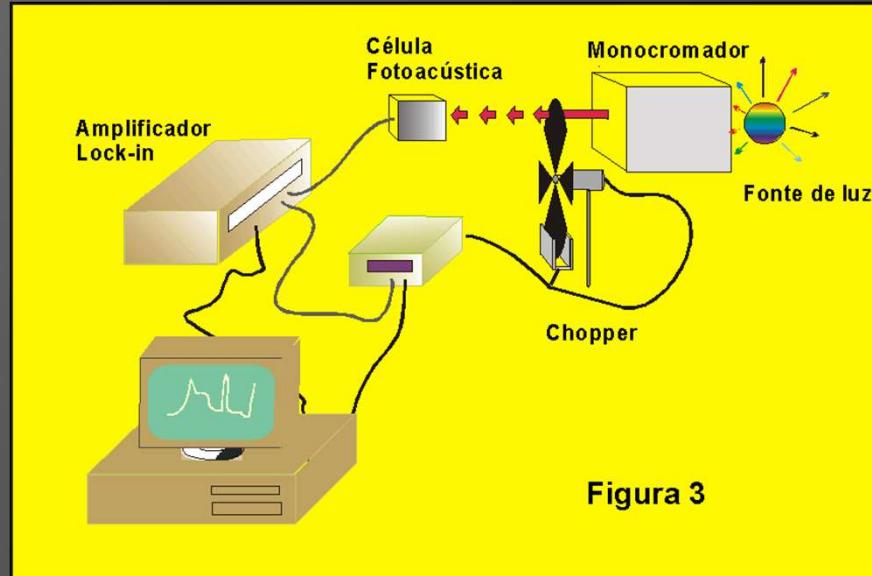
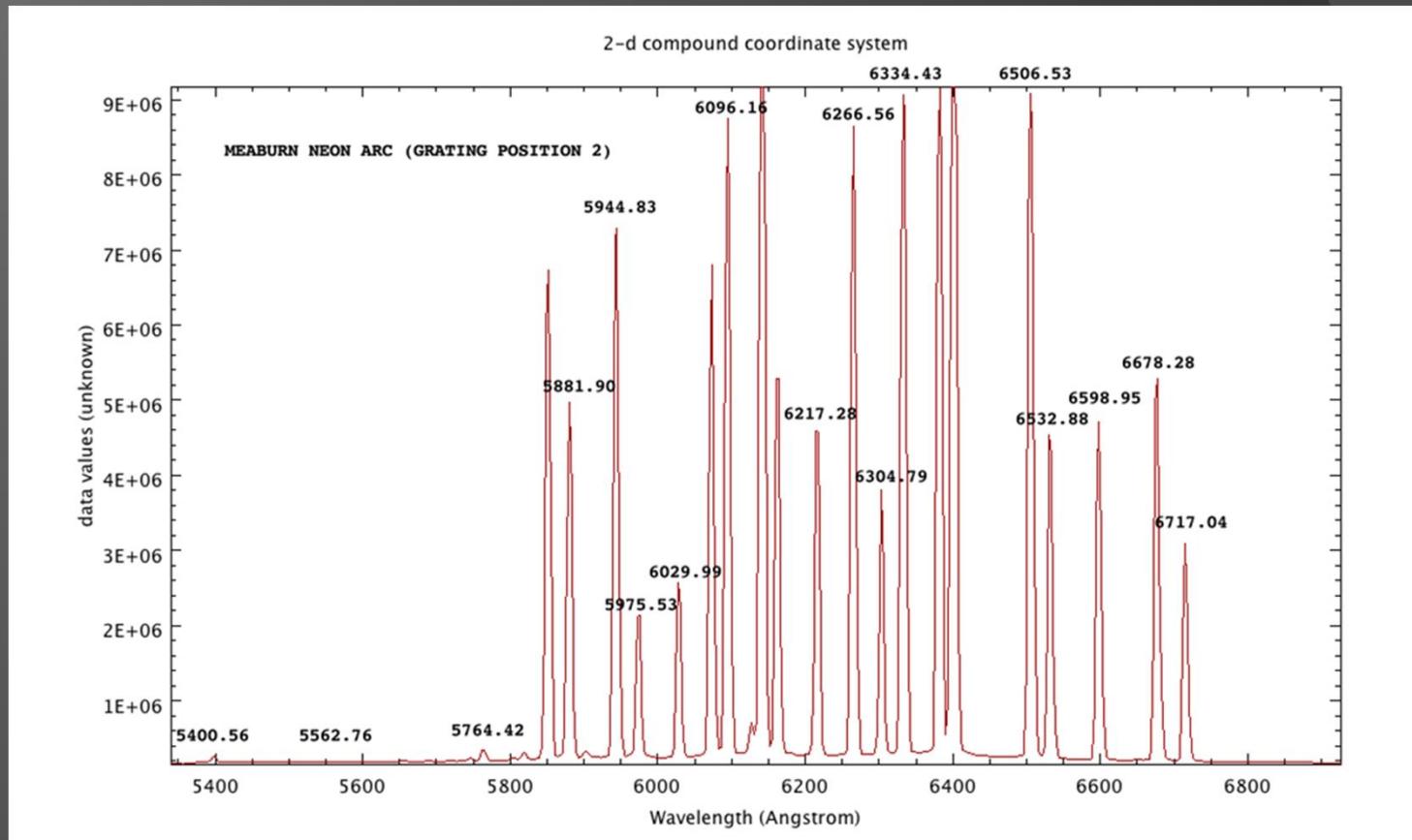


Figura 3

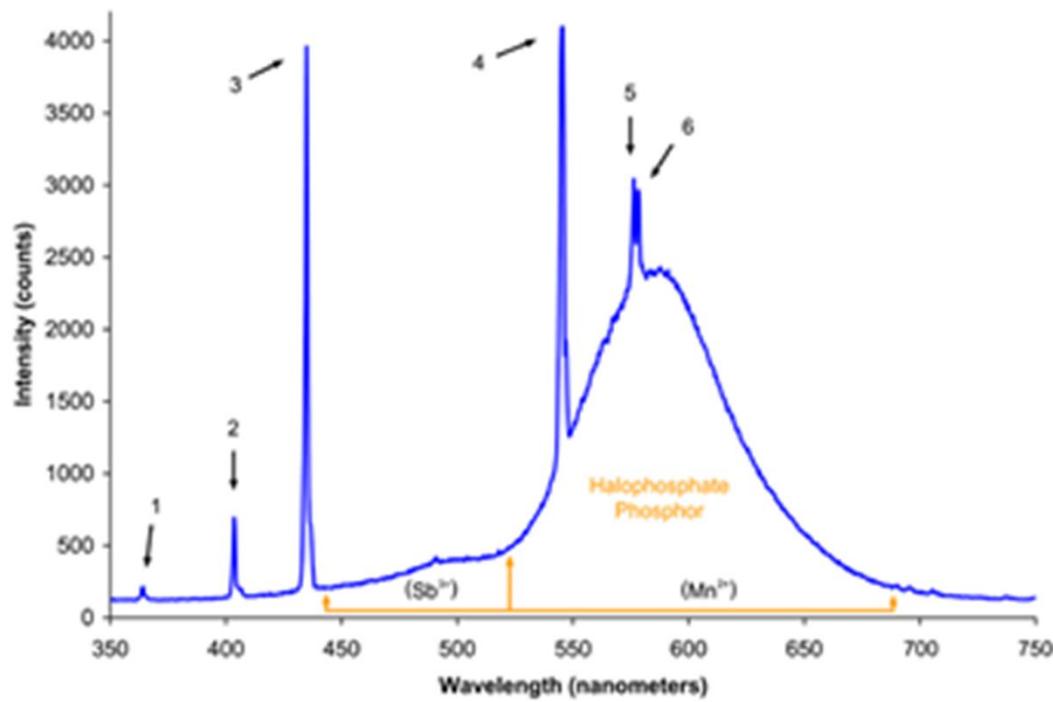
A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto óticamente opacas quanto transparentes. Ademais, luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida à diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc.

### iii) Espectroscopia de fluorescência estática

Excitação por descarga elétrica

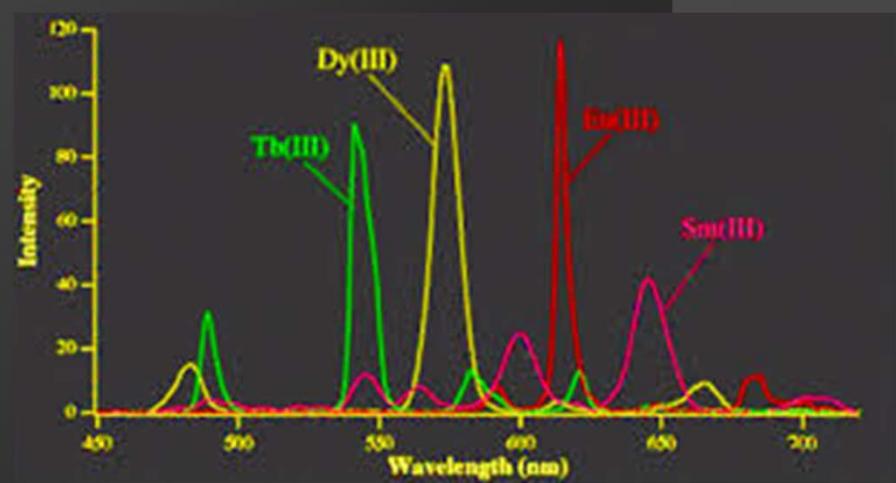
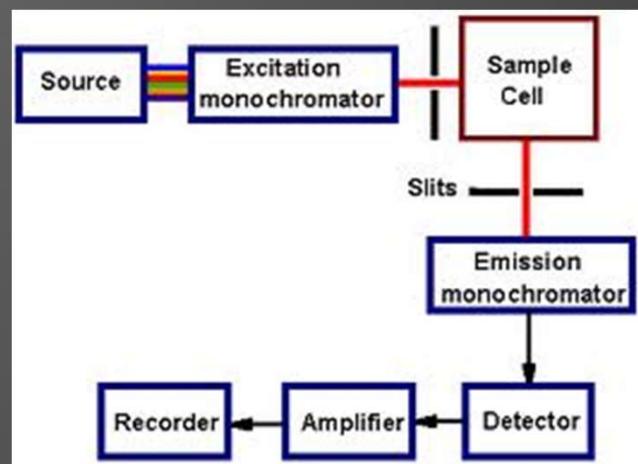
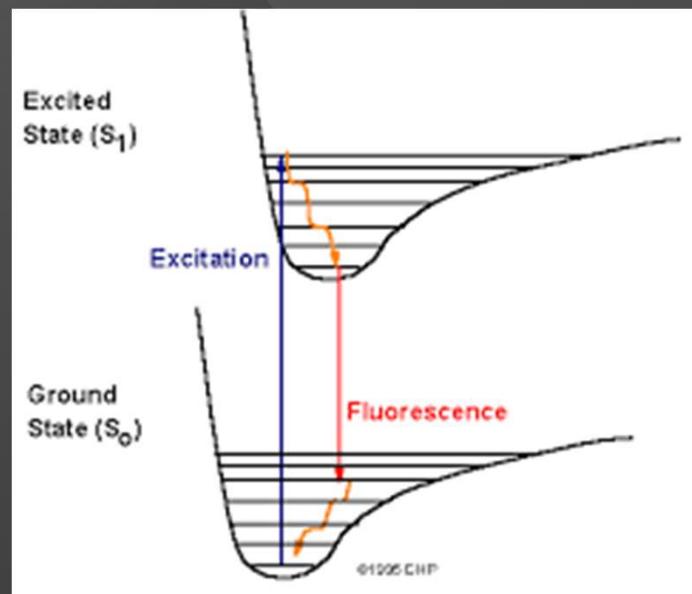


## Espectro de uma lâmpada fluorescente

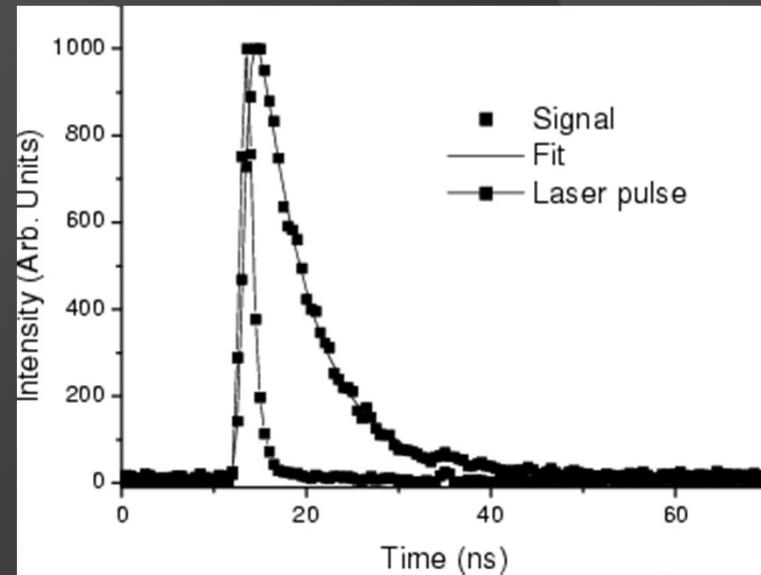
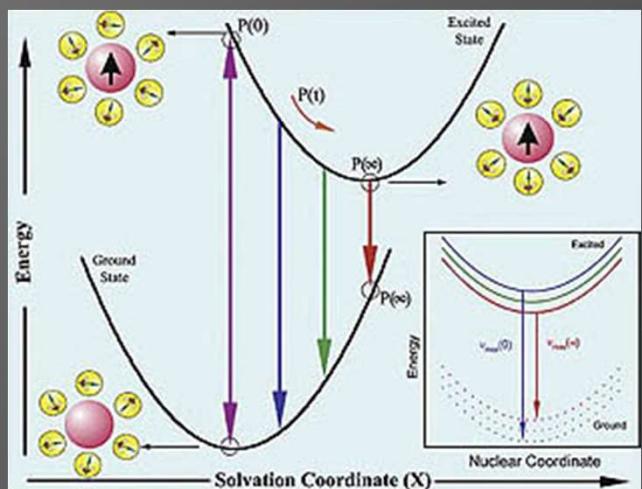


# Espectroscopia de fluorescência

## Excitação óptica

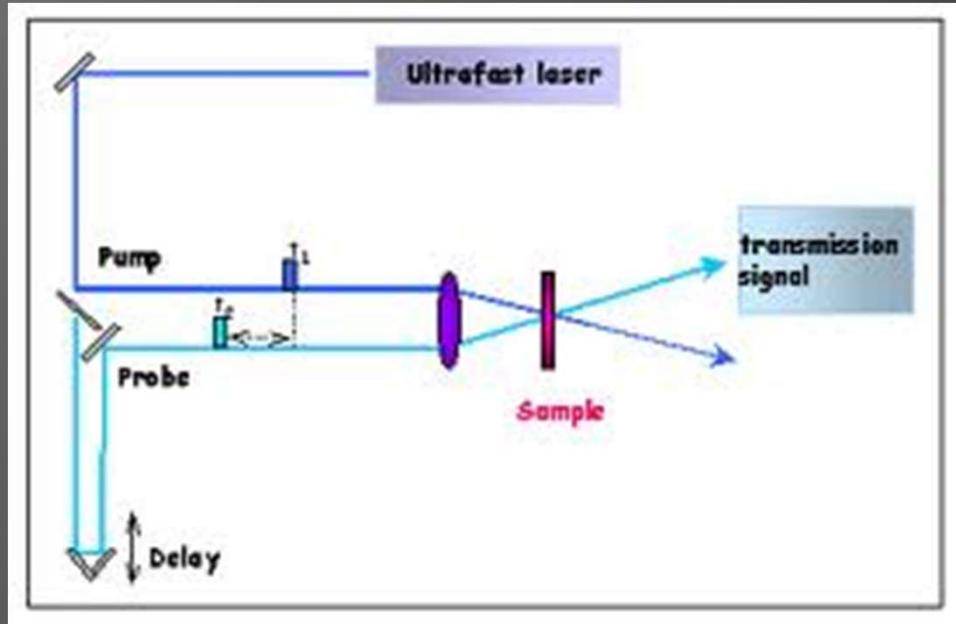


#### iv) Fluorescência resolvida no tempo - laser pulsado



<http://www.picoquant.com/applications/category/life-science/time-resolved-fluorescence#tab-5>

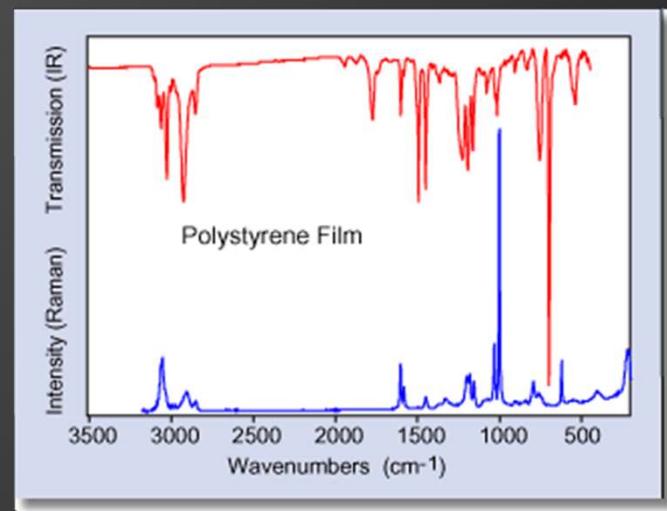
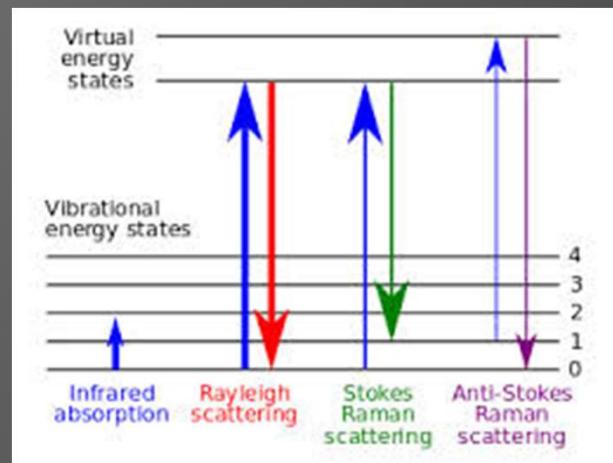
## v) Pump and probe – laser ultracurto



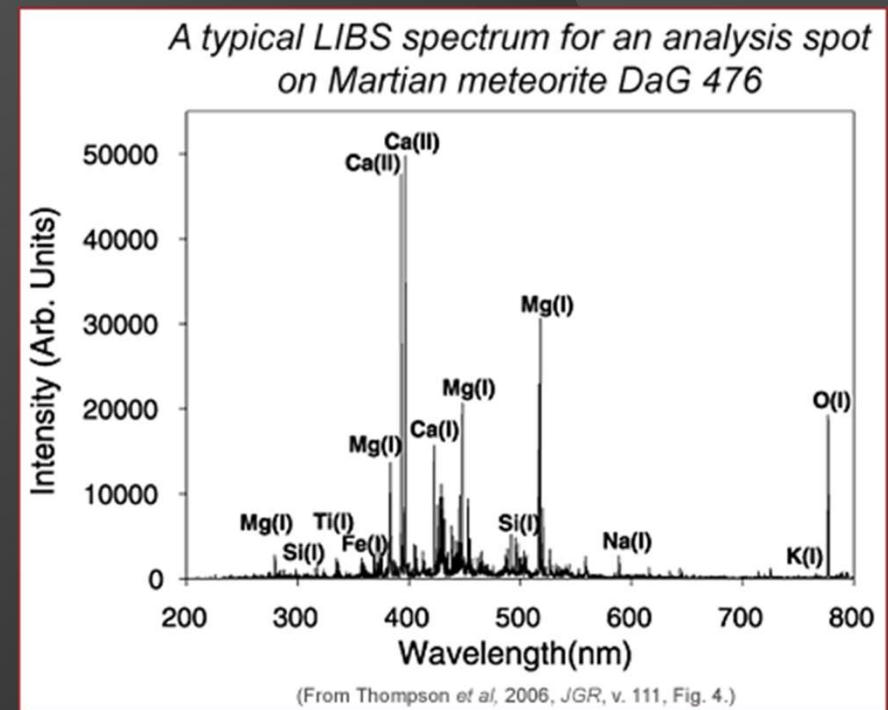
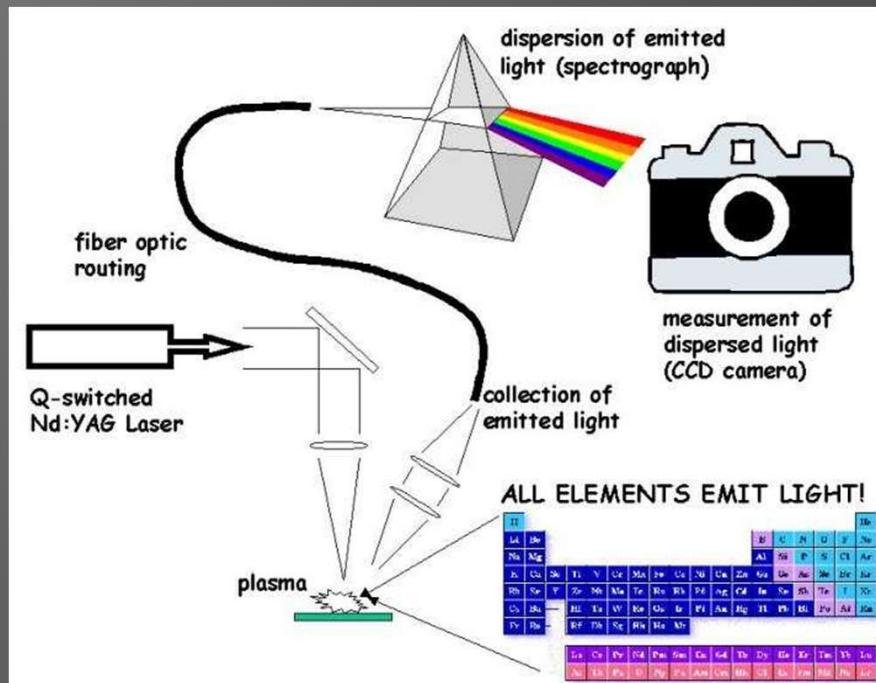
<https://www.youtube.com/watch?v=mdNr6eVBJqk>

## vi) Espectroscopia Raman – laser continuo

Raman scattering is a spectroscopic technique that is complementary to infrared absorption spectroscopy.

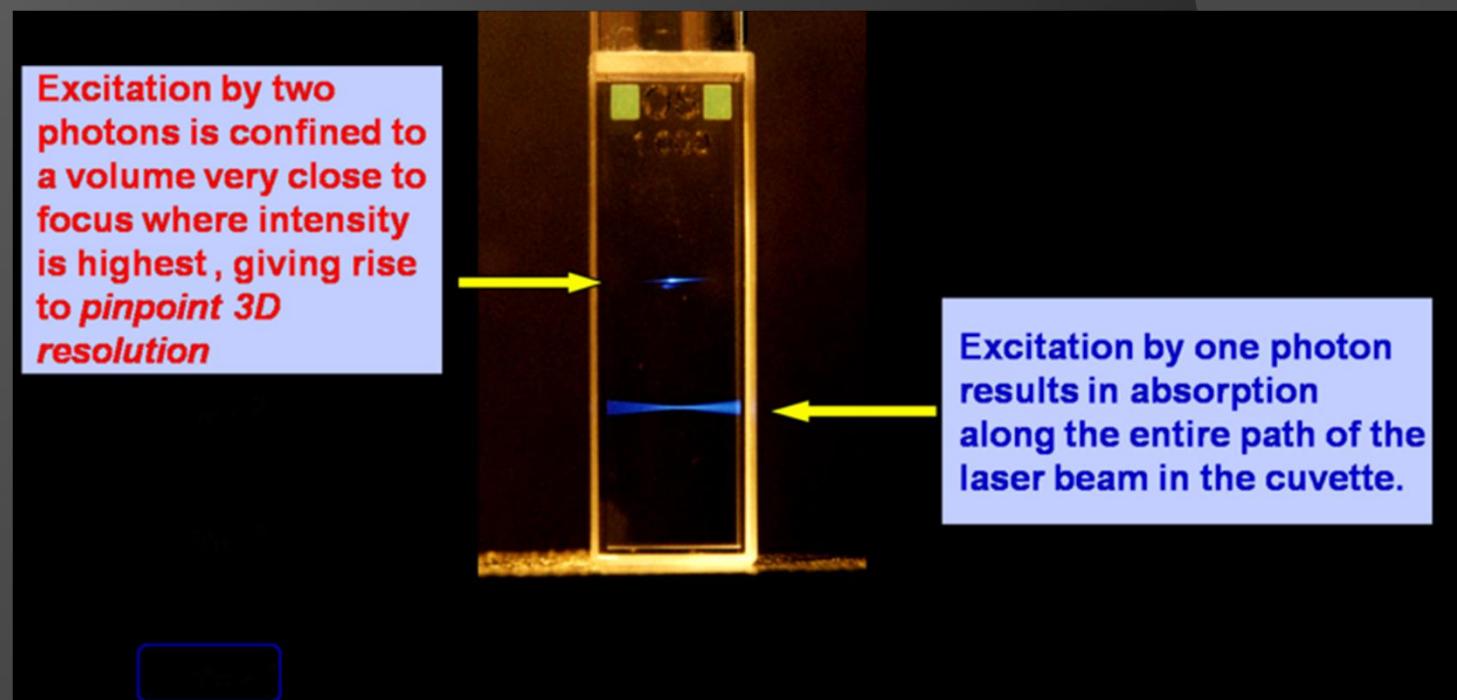
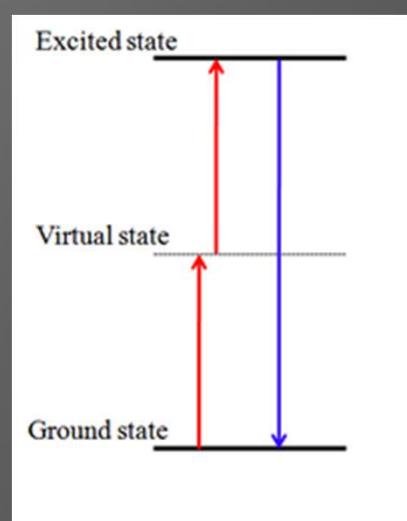


## vii) Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) - laser pulsado



## viii) Espectroscopia de absorção de dois fótons

- Microfabrication and lithography
- 3D photopolymerization
- Imaging
- Optical power limiting
- Photodynamic therapy
- Optical data storage



## viii) Espectroscopia de absorção de dois fótons

$$\frac{dN_{OP}}{dt} = \sigma \cdot N_{GS} \cdot F$$

$$\frac{dN_{TP}}{dt} = \frac{1}{2} \delta \cdot N_{GS} \cdot F^2$$

### Selection rules (for centrosymmetric molecules)

One-photon

$g \leftrightarrow u$

$g \leftrightarrow g$

$u \leftrightarrow u$

Two-photon

$g \leftrightarrow u$

$g \leftrightarrow g$

$u \leftrightarrow u$