

Este exemplar corresponde  
à tese defendida pelo aluno Ronaldo Celso Viscovini, e aprovada  
pela comissão julgadora, 23/08/96 - Daniel Pereira

**Bombeamento Óptico do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ :  
Espectroscopia Fotoacústica,  
Geração e Identificação de  
Transições Laser no THz.**

Ronaldo Celso Viscovini

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb  
Wataghin", como parte dos pré-requisitos à  
obtenção do grau de Mestre em Ciências

- Agosto de 1996 -





INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO**  
**RONALDO CELSO VISCOVINI**

DATA: 09.08.96

BANCA EXAMINADORA:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Daniel Pereira".

- Prof. Dr. DANIEL PEREIRA (Orientador)

A handwritten signature in black ink, appearing to read "S. C. Zílio".

- Prof. Dr. SÉRGIO CARLOS ZÍLIO

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Armando F. Silva Moreira".

- Prof. Dr. ARMANDO FERNANDES DA SILVA MOREIRA

## **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Daniel Pereira (Orientador) - IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio - IFSC / USP

Prof. Dr. Armando F. S. Moreira - IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. João Carlos S. Moraes - FEIS / UNESP

Prof. Dr. Artêmio Scalabrin - IFGW / UNICAMP

Dedico este trabalho a minha família, a quem tudo devo: meu pai *Waldomiro*, minha mãe *Maria* (em memória), minha irmã *Cássia* e minha namorada *Eliane*.

## **Agradecimentos:**

Este trabalho só foi possível graças a participação direta ou indireta de muitas pessoas amigas, algumas das quais gostaria de dedicar um agradecimento especial:

- ao prof. Daniel Pereira pela oportunidade, pela orientação, pela confiança e principalmente pela dedicação;

- ao prof. Artêmio Scalabrin pela atenção e apoio;

- ao Edjar pela enorme ajuda e pela paciência de ensinar;

- ao Joca (João Carlos) pela hospitalidade e ajuda nos “assignments”;

- aos técnicos Polaquini, Maurício e Joãozinho pela competência e alegria que mantém o laboratório sempre funcionando;

- aos colegas Catalani, Guilherme, Germano, Christian e todos os demais companheiros de todos os dias;

- aos profs. Nilson, Pedreira, Evangelista, Walter, Palangana, Mauro, Bento e todos os meus outros “mestres” da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo meu “encontro” com a física;

- ao CNPq, FAPESP, FAEP e FBB pelo apoio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho realizamos, pela primeira vez, o bombeamento óptico da molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  utilizando um laser guia de ondas de  $\text{CO}_2$  de grande sintonizabilidade (290MHz). Com o bombeamento sistemático em 38 linhas das bandas 10R e 10P deste laser, realizamos um estudo de espectroscopia fotoacústica onde pudemos discriminar 69 transições de absorção, associadas ao modo vibracional de estiramento CO do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

Orientados pelos dados fotoacústicos, conseguimos a geração, nesta molécula, de 46 novas linhas laser no infravermelho longíquo (IVL), que foram caracterizadas quanto ao comprimento de onda, dessintonia, pressão ideal, polaridade e intensidade relativas. A maioria dessas linhas apresentou grande dessintonia, tendo sido possível observá-las devido ao uso do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de ondas.

Utilizando-se do modelo torso-roto-vibracional para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  e de constantes moleculares por nós estimadas, pudemos fazer a proposição dos números quânticos (“assignments”) de 12 transições laser IVL, trabalho inédito para esta molécula.

## Abstract

In this work we have done, for the first time, the optical pumping of the  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  molecule using a  $\text{CO}_2$  waveguide laser of large tunability (290MHz). By systematically pumping 38 lines from the 10R and 10P branches, we have identified 69 absorption transitions by optoacoustic spectroscopy, associated with the CO stretching mode of  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

Oriented by optoacoustic data we obtain, with this molecule, the generation of 46 new laser lines in the far infrared (FIR) region, which were characterized with respect to their wavelength, offset, ideal working pressure, relative polarity and relative intensity. Most of these lines showed high offset, the observation of which was only possible by using the  $\text{CO}_2$  waveguide laser.

Using the torso-rotovibrational model for the  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  molecule and the molecular constants estimated by us, we were able to assign quantum numbers to 12 FIR laser transitions, an unpublished work for this molecule.

## Índice:

<i>Capítulo I - INTRODUÇÃO</i>	01
<i>Capítulo II - ASPECTOS TEÓRICOS</i>	04
Introdução	05
A Molécula de Metanol	05
Modelo Torso-Roto-Vibracional	06
Regras de Seleção e de Polarização	22
Bombeamento Óptico em Moléculas Polares	24
<i>Capítulo III - TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS</i>	27
Introdução	28
Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	28
Laser Guia de Ondas de $\text{CO}_2$	29
Cavidade Fabry-Perot	34
Montagem Experimental	36
Espectroscopia Fotoacústica	38
Geração e Caracterização de Laser IVL	39
Contaminação	43
<i>Capítulo IV - RESULTADOS</i>	46
Introdução	47
Espectroscopia Fotoacústica	47
Novas Linhas Laser IVL	50
“Assignments” de Transições Laser IVL	52
<i>Capítulo V - CONCLUSÃO</i>	55
<i>Apêndices</i>	57
A - “Atlas” dos Bombeamentos na Banda 10R	58
B - “Atlas” dos Bombeamentos na Banda 10P	68
C - Resumo das Linhas Laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	78
D - Fonte de Alta Tensão com Resposta Rápida	82

## Introdução

Os laser firmaram-se, desde a sua descoberta na década de 60, como umas das mais importantes ferramentas de investigação científica. O alto grau de coerência e pureza espectral dos laser fazem deles fontes de radiação ideais para as mais diversas aplicações.

Entretanto, como os laser em geral apresentam linhas de emissão estreitas e muito pouco sintonizáveis, eles cobrem o espectro das radiações eletromagnéticas de maneira discreta e bastante incompleta. Isto limita suas aplicações, sobretudo na espectroscopia, às frequências contempladas pelas linhas de emissão conhecidas. Um dos mais importantes desafios científicos e tecnológicos da atualidade tem sido ampliar o número de linhas laser disponíveis.

A região do infravermelho longínquo (IVL), com comprimentos de ondas de dezenas a milhares de  $\mu\text{m}$ , até 1970 apresentava um número muito baixo de linhas laser, que eram conseguidas basicamente por descarga em meios gasosos: Ne (85 e  $133\mu\text{m}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $78\mu\text{m}$ ),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $72\mu\text{m}$ ) e HCN ( $337\mu\text{m}$ )<sup>[1]</sup>.

Um grande avanço foram os laser IVL bombeados opticamente, apresentados no trabalho pioneiro de Chang e Bridges<sup>[2]</sup> em 1970. Atualmente são conhecidas mais de 2000 linhas laser IVL com este tipo de bombeamento. Como meio ativo tem-se utilizado os mais diversos tipos de moléculas polares (  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  ). Destes meios ativos, o metanol e seus isótopos são os mais importantes, sendo responsáveis pela maioria dos laser IVL atuais.

Apesar do aumento do número de laser IVL, ainda existe uma grande necessidade de novas linhas laser nesta região. Isto se deve a uma utilização cada vez maior das radiações desta região para estudos em áreas como a espectroscopia atômica e molecular, física da matéria condensada, do plasma e da atmosfera, que muitas vezes necessitam de linhas com novos comprimentos de ondas.

Outras aplicações que têm se destacado muito são as de metrologia de tempo e padrões secundários de frequências, devido a alta estabilidade ( $1/10^9$ ) e reprodutibilidade ( $1/10^7$ ) dos laser IVL.

Neste trabalhos temos como objetivo básico contribuir com a ampliação do número das linhas laser IVL, mediante o bombeamento óptico com um laser de  $\text{CO}_2$  do isótopo de metanol  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ . Este isótopo já fora bombeado anteriormente<sup>[3,4]</sup> com um laser convencional de  $\text{CO}_2$  que apresenta uma sintonizabilidade da ordem de 60MHz. No nosso caso utilizaremos, pela primeira vez, um laser guia de ondas de  $\text{CO}_2$ , com sintonizabilidade de 290MHz para bombear o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

Um estudo de espectroscopia fotoacústica nos servirá de guia para as transições de absorção no bombeamento óptico.

Por fim, com a ajuda do modelo torso-roto-vibracional, proporemos os números quânticos de algumas das transições laser IVL, trabalho inédito para a molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

## Referências

- 1 - P.D.COLEMAN. IEEE Journ. Quantum Eletron. **9**, 130 (1973).
- 2 - T.Y.CHANG, T.J.BRIDGES. Optics Communications **1**, 9 (1970).
- 3 - E.C.C.VASCOLCELLOS, K.M.EVENSON. Inter. Journ. of Infr. and MM Waves **6**, 11, 1157, (1985).
- 4 - S.C.ZERBETTO. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1995).

## *Capítulo II*

### **ASPECTOS TEÓRICOS**

- Introdução
- A Molécula de Metanol
- Modelo Torso-Roto-Vibracional
- Regras de Transição e de Polarização
- Bombeamento Óptico em Moléculas Polares

## Introdução

Neste capítulo estudaremos os conceitos teóricos básicos necessários à melhor compreensão deste trabalho e da análise de seus resultados.

Inicialmente teremos uma breve descrição físico-química da **Molécula de Metanol**. Em seguida faremos um estudo do níveis de energia desta molécula, utilizando-nos do **Modelo Torso-Roto-Vibracional**. Posteriormente consideraremos as **Regras de Transição e de Polarização**, para finalmente podermos tratar dos aspectos mais importantes do **Bombeamento Óptico em Moléculas Polares**.

## A Molécula de Metanol

O metanol é um álcool, também conhecido como metílico, composto por 6 átomos ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), muito utilizado como solvente e reagente químico. Em condições normais de temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ) e pressão (1 atm) - C.N.T.P. - apresenta-se como um líquido incolor, volátil, inflamável e tóxico.

Na tabela 1 apresentamos mais algumas propriedades<sup>[1]</sup> físico-químicas interessantes do metanol em C.N.T.P.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do  $\text{CH}_3\text{OH}$  (C.N.T.P.)

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
Ponto de Fusão	$-97.7^\circ\text{C}$	Pressão de Vapor	125 torr
Ponto de Ebulição	$64.7^\circ\text{C}$	Densidade	$0.79\text{ g/cm}^3$
Índice de Refração	1.326	Solubilidade (água)	infinita

A estrutura de equilíbrio é representada na figura 1a, onde nota-se que a molécula pode ser dividida em 2 partes: o grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ) e a hidroxila (OH).

Um eixo de semi-simetria pode ser imaginado perpendicular ao plano do grupo metílico e quase paralelo à ligação C-O ( $\theta \cong 3^\circ$ ), conforme figura 1a. Baseando-se neste eixo de semi-simetria verifica-se que a molécula possui componentes de dipolo elétrico paralelo ( $\mu_{\parallel} = 0.9$  Debye) e perpendicular ( $\mu_{\perp} = 1.4$  Debye), figura 1b. Considerando as distâncias moleculares<sup>[2]</sup>: CH = 1.09 Å, CO = 1.43 Å e OH = 0.93 Å, temos a estrutura tridimensional (3D) do metanol apresentada na figura 1c, onde podemos notar também o eixo de semi-simetria da molécula.

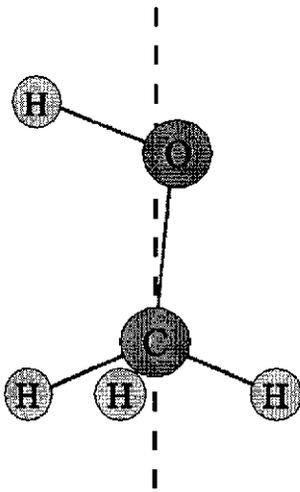


Figura 1a

Estrutura do Metanol

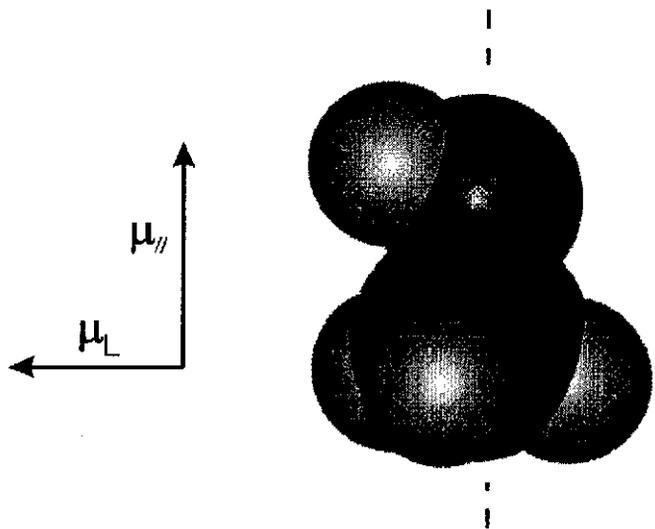


Figura 1b

Momentos de Dipolos

Figura 1c

Estrutura 3D do Metanol

O metanol pertence ao grupo de simetria  $C_s$ <sup>[3]</sup>, uma vez que possui apenas um plano de simetria (reflexão) que é paralelo ao eixo de semi-simetria e contém as ligações C-O-H.

## Modelo Torso-Roto-Vibracional

Para estudarmos a riqueza estrutural da molécula de metanol, consideraremos sua Hamiltoniana ( $H$ ) de energia como sendo composta por 2 partes: uma não perturbada ( $H^0$ ) e uma outra de perturbação ( $H'$ ), segundo os conceitos de teoria de perturbação:

$$H = H^0 + H'$$

A Hamiltoniana não perturbada, por sua vez, será composta por 3 termos: o de **Vibração** ( $H_{\text{Vib}}$ ), o de **Rotação** ( $H_{\text{Rot}}$ ) e o de **Torção** ( $H_{\text{Tor}}$ ), e cada um destes termos será tratado separadamente.

$$H^0 = H_{\text{Vib}} + H_{\text{Rot}} + H_{\text{Tor}}$$

A Hamiltoniana de **Perturbação** ( $H'$ ) também será avaliada em separado. Posteriormente faremos a conexão destes termos para calcularmos os níveis de energia desta molécula, baseado neste modelo.

## Vibração

Este termo surge do fato que os potenciais de interação entre átomos numa molécula possuem uma estrutura de poço, sendo parecidos com o da figura 2a. Para a região próxima do raio de equilíbrio ( $r_{eq}$ ), podemos fazer uma aproximação destes potenciais para os de osciladores harmônicos simples (O.H.S.), conforme figura 2b, com auto-energias de vibrações:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

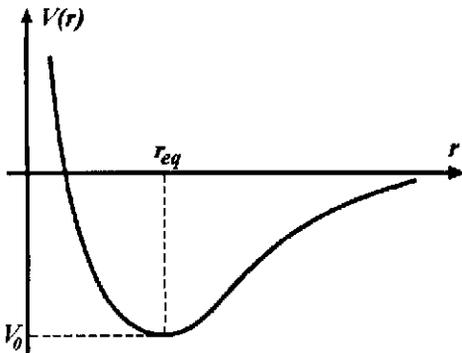


Figura 2a

Potencial Inter-Atômico

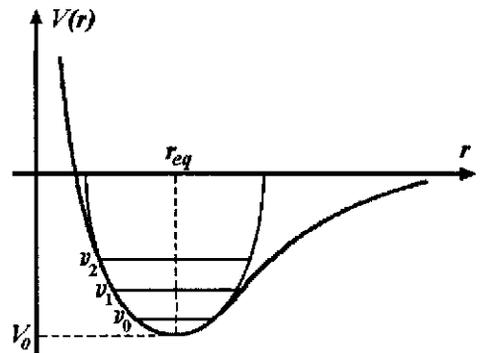


Figura 2b

Aproximação para O.H.S.

Numa molécula poliatômica, com estrutura geométrica de vários átomos, temos a formação de muitos Modos Normais de Vibrações.

Para o metanol, com seus 6 átomos, temos 12 modos normais divididos em 2 conjuntos: **a'** (no plano) e **a''** (fora do plano) que são mostrados nas figuras 3a e 3b<sup>[2]</sup>.

Figura 3a - Modos Vibracionais do CH<sub>3</sub>OH

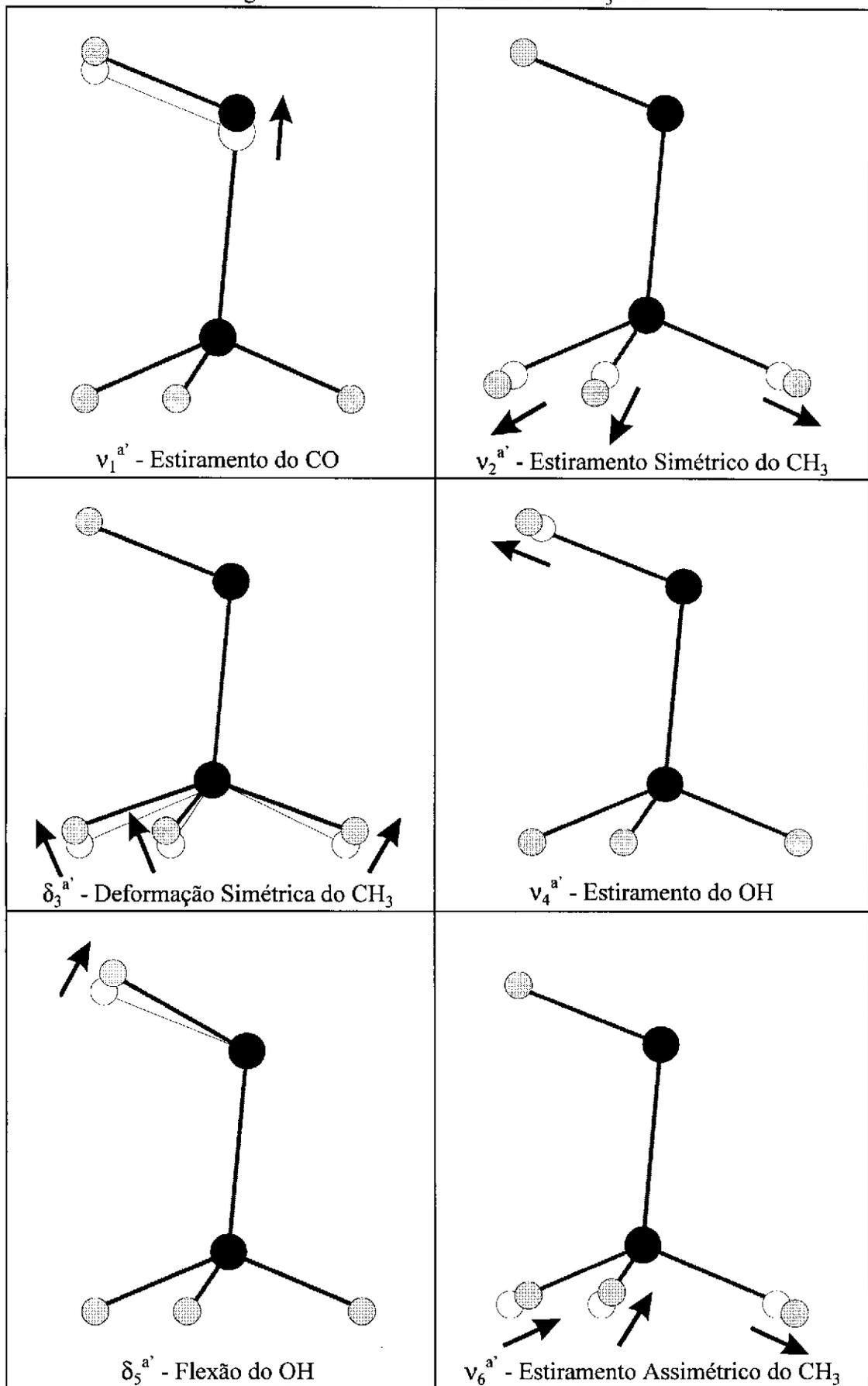
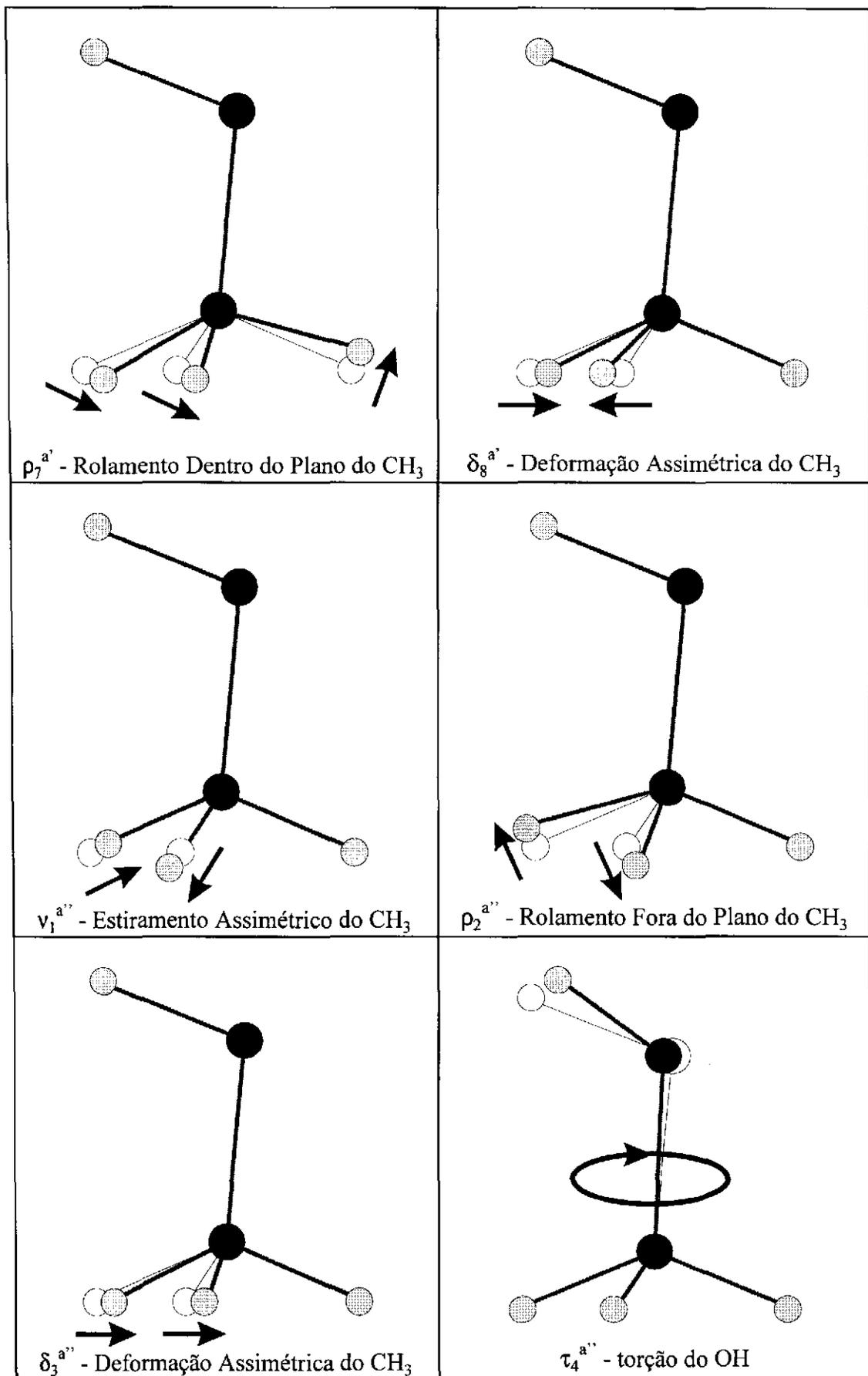


Figura 3b - Modos Vibracionais do CH<sub>3</sub>OH



Em experiências de espectroscopia de absorção, parte dos modos normais do metanol podem ser observados. Na figura 4 temos, por exemplo, o espectro do isótopo de metanol  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , realizado na região de  $700\text{cm}^{-1}$  até  $3000\text{cm}^{-1}$  onde podemos visualizar alguns de seus modos<sup>[4]</sup>.

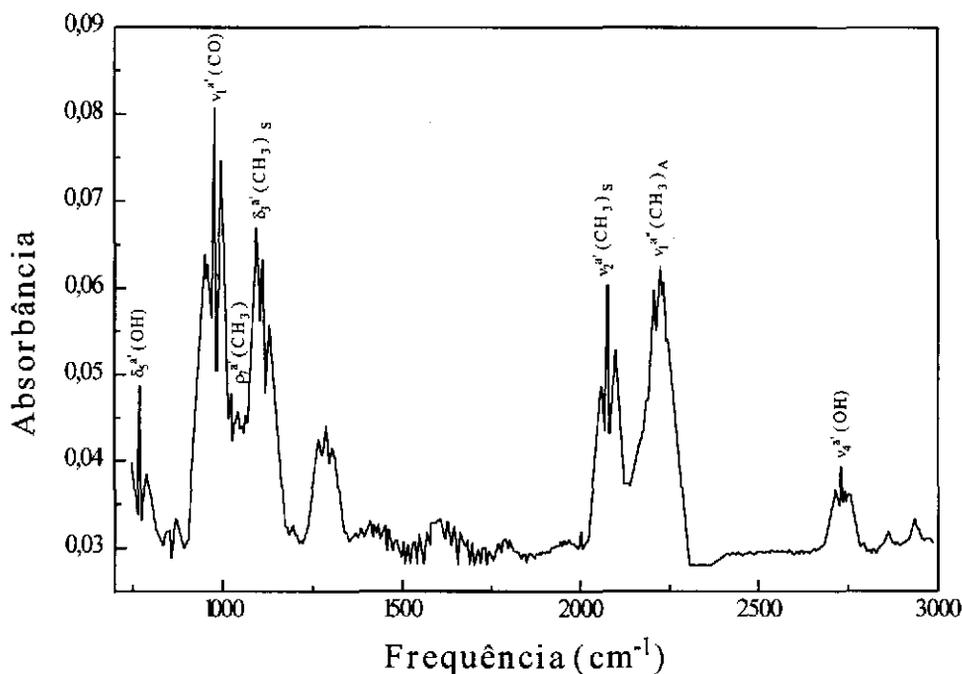


Figura 4 - Espectro de  $700 - 3000\text{cm}^{-1}$  do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , obtido em espectrômetro a Transformada de Fourier

Partindo-se de parâmetros moleculares tais como massas atômicas, momentos de inércias, constantes de forças inter-atômicas e de fatores geométricos, pode-se calcular as energias destes modos vibracionais<sup>[4]</sup>. Com estes cálculos de energias pode-se prever as frequências de oscilações destes modos que, comparados com as medidas experimentais, permitam melhorar ainda mais as estimativas para os parâmetros moleculares.

Nas tabelas 2a e 2b temos os valores das frequências que foram medidas para os diferentes modos do metanol comum ( $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ ) e também de alguns de seus isótopos ( $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  e  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ), ao lado de valores calculados teoricamente<sup>[4]</sup>.

Tabela 2a - Frequências de Oscilações dos Modos do  $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$  e  $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Modo	$^{12}\text{CH}_3\text{OH}$		$^{12}\text{CD}_3\text{OH}$	
	Observado	Calculado	Observado	Calculado
$\nu_1^{a'}$ (CO)	1033.5	1035.5	984.4	984.5
$\nu_2^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>	2844.2	2857.4	2074.4	2053.3
$\delta_3^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>	1454.5	1457.9	1130.6	1126.7
$\nu_4^{a'}$ (OH)	3681.5	3687.1	3683.0	3686.5
$\delta_5^{a'}$ (OH)	1339.5	1348.1	1296.2	1290.3
$\nu_6^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	2999.0	3000.0	2238.3	2242.9
$\rho_7^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ )	1074.5	1077.8	860.2	857.2
$\delta_8^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	1478.4	1481.4	1068.2	1061.9
$\nu_1^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	2970.0	2969.7	2213.9	2216.7
$\rho_2^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ )	1145.0	1155.1	897.5	889.2
$\delta_3^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	1465.0	1476.4	1068.2	1064.0
$\tau_4^{a''}$ (OH)	-	272.1	-	258.2

Tabela 2b - Frequências de Oscilações dos Modos do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  e  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Modo	$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$		$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	
	Observado	Calculado	Observado	Calculado
$\nu_1^{a'}$ (CO)	980.2	978.8	974.9	972.0
$\nu_2^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>	2068.5	2048.0	2068.3	2047.9
$\delta_3^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>	1111.5	1108.5	1113.6	1113.5
$\nu_4^{a'}$ (OH)	3683.8	3686.1	2718.1	2715.0
$\delta_5^{a'}$ (OH)	1291.7	1286.4	773.2	775.1
$\nu_6^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	-	2224.2	-	2220.9
$\rho_7^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ )	855.0	852.4	1064.5	1061.7
$\delta_8^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	-	1059.1	1024.0	1025.1
$\nu_1^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	2194.4	2198.7	2196.5	2198.7
$\rho_2^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ )	-	882.8	-	882.8
$\delta_3^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>	-	1060.8	-	1060.8
$\tau_4^{a''}$ (OH)	-	258.2	-	197.8

É interessante notar a existência de vários modos, principalmente os de estiramento CO ("CO Stretchings"), com frequências próximas à  $1000\text{cm}^{-1}$ , que é a região de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . Portanto este laser, com suas linhas que vão de  $900\text{cm}^{-1}$  à  $1100\text{cm}^{-1}$ , torna-se importante fonte de bombeamento ótico para a molécula de metanol.

## Rotação

Além dos modos vibracionais, as moléculas possuem também a liberdade de realizar rotações. Estas rotações implicam na existência de energias rotacionais. Para o caso da rotação do metanol, figura 5a, podemos considerar como uma aproximação razoável o pião simétrico, figura 5c.

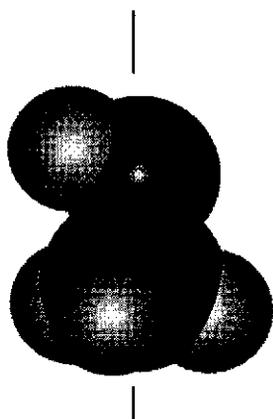


Figura 5a

Molécula de Metanol

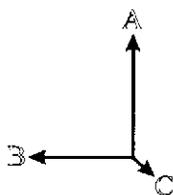


Figura 5b

Eixos Coordenados

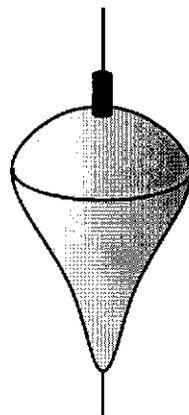


Figura 5c

Pião Simétrico

A Hamiltoniana rotacional ( $H_{\text{Rot}}$ ) e suas auto-funções são dadas por<sup>[5]</sup>:

$$H_{\text{Rot}} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} ; \quad \Psi_{\text{Rot}} = \frac{1}{2\pi} \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\psi}$$

onde  $P_a$ ,  $P_b$  e  $P_c$  são os momentos angulares em torno dos eixos A, B e C da figura 5b;  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$  são os momentos de inércia em torno dos mesmo eixos;  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$  são os ângulos modificados de Euler;  $\Theta$  são os harmônicos esféricos;  $J$  é o número quântico do momento angular total;  $K$  é o número quântico da projeção do momento angular total ao longo do eixo de semi-simetria;  $M$  é o número quântico magnético.

Os autovalores de energia rotacional, sem a presença de campos magnéticos, podem ser expressos por<sup>[5]</sup>:

$$E_{JK} = \frac{1}{2} (B+C) J (J+1) + [A - \frac{1}{2} (B+C)] K^2 - D_{JJ} J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_{KK} K^4$$

onde as constantes A, B e C estão relacionados à rotação pura e  $D_{JJ}$ ,  $D_{JK}$  e  $D_{KK}$  são devidos à distorção centrífuga.

No metanol, as constantes A, B e C podem ser calculadas a partir dos momentos de inércia  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  e  $I_{ab}$ , onde  $I_{ab}$  é um pequeno produto de inércia ao redor dos eixos A e B, devido a assimetria molecular, e são dadas por:

$$A = \frac{1}{4\pi c} \hbar \left( \frac{I_a + I_b}{I_a I_b + I_{ab}^2} - \frac{I_b}{I_a^2 + I_b^2} \right) \quad (eq. 1a)$$

$$B = \frac{1}{4\pi c} \hbar \left( \frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} \right) \quad (eq. 1b)$$

$$C = \frac{1}{4\pi c} \hbar \left( \frac{1}{I_c} \right) \quad (eq. 1c)$$

Costumeiramente o momento de inércia em torno do eixo A ( $I_a$ ) é separado em 2 partes: uma da contribuição do grupo OH ( $I_{a1}$ ) e a outra do grupo CH<sub>3</sub> ( $I_{a2}$ ) de forma que:

$$I_a = I_{a1} + I_{a2}$$

Assim como os momentos de inércia são dependentes do estado vibracional ( $v$ ) da molécula, as suas constantes rotacionais também são. Isto nos induz a uma renomeclatura destas constantes:

$$A_v \Leftrightarrow A; B_v \Leftrightarrow \frac{1}{2}(B+C); D_v \Leftrightarrow D_{JJ}; D_{vJK} \Leftrightarrow D_{JK}; D_{vK} \Leftrightarrow D_{KK}$$

De modo que os autovalores de energia rotacionais do metanol ( $E_{vJK}$ ) podem ser simplificados para:

$$E_{vJK} = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_v J^2(J+1)^2 - D_{vJK} J(J+1)K^2 - D_{vK} K^4$$

Para fazermos uma análise roto-vibracional de baixa resolução do espectro de absorção do metanol, consideraremos transições do modo vibracional fundamental ( $v=0$ ) para o primeiro modo excitado ( $v'=1$ ) do estiramento CO. Estas transições obedecem as mesmas regras que as bandas paralelas do pião simétrico, a saber:

$$\Delta J = -1, 0, +1 \text{ (Bandas P, Q e R)} \text{ e } \Delta K = 0$$

Para efeito de simplificação na análise, podemos desconsiderar a contribuição de K nas transições. Isto é razoável visto que  $\Delta K=0$  e as constantes  $A_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $D_{vJK}$  e  $D_{vK}$  não sofrem grandes diferenças entre os modos inicial ( $v=0$ ) e final ( $v'=1$ ) do estiramento CO. Deste maneira a variação de energia nestas transições ( $\Delta E$ ) que dependerá apenas do valor de J será dada por:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{v'J'K'} - E_{vJK} \\ &= v_0 + B_{v'} J'(J'+1) - B_v J(J+1) - D_{v'} J'^2(J'+1)^2 + D_v J^2(J+1)^2\end{aligned}$$

onde o estado final é identificado pelo símbolo linha (') e  $v_0 = \hbar\omega$  é a energia devido parte puramente vibracional da transição, conhecida como origem da banda Q.

Separando as 3 bandas (P, Q e R) temos:

**Para a Banda P ( $J \rightarrow J'$  com:  $J' = J - 1$ ):**

$$\begin{aligned}\Delta E_{P(J)} &= v_0 - (B_{v'} + B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 + \\ &2 (D_{v'} + D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4\end{aligned}\quad (eq. 2)$$

**Para a Banda Q ( $J \rightarrow J'$  com:  $J' = J$ ):**

$$\begin{aligned}\Delta E_{Q(J)} &= v_0 + (B_{v'} - B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 - \\ &2 (D_{v'} - D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4\end{aligned}\quad (eq. 3)$$

**Para a Banda R ( $J \rightarrow J'$  com:  $J' = J + 1$ ):**

$$\begin{aligned}\Delta E_{R(J)} &= v_0 + (2B_{v'} - 4D_{v'}) + (3B_{v'} - B_v - 12D_{v'}) J + \\ &(B_{v'} - B_v - 13D_{v'} + D_v) J^2 - (6D_{v'} - 2D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4\end{aligned}\quad (eq. 4)$$

Numa amostra macroscópica, as moléculas obedecem, para uma dada temperatura, uma distribuição de Boltzmann para suas populações relativas, segundo os valores de  $J$ , conforme mostrado na figura 6.

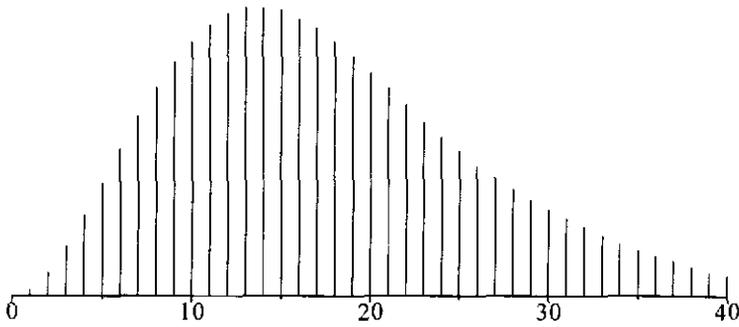


Figura 6 - Distribuição de Boltzmann para Valores de  $J$

Considerando esta distribuição de população molecular, teremos um espectro teórico de absorção ( transição de  $v=0$  para  $v'=1$  ) do estiramento CO, para as bandas  $P(J)$ ,  $Q(J)$  e  $R(J)$ , com valores típicos de  $B_{v'}$ ,  $B_v$ ,  $D_{v'}$  e  $D_v$ , parecido com o mostrado na figura 7.

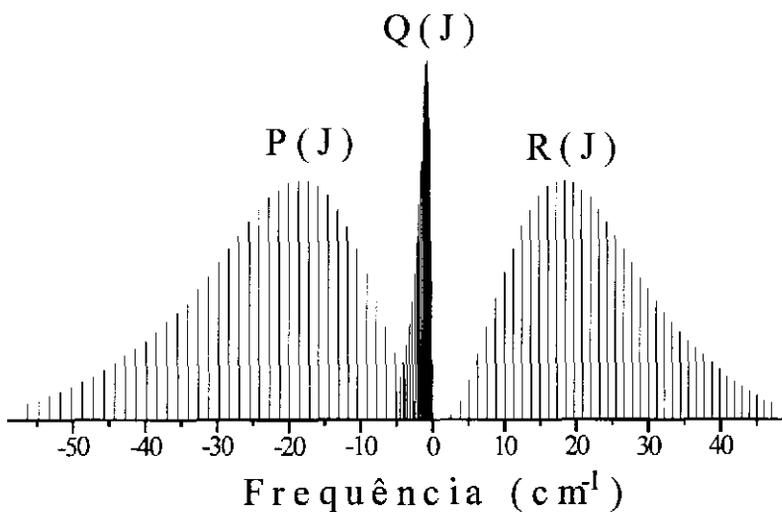


Figura 7 - Espectro teórico das bandas rotacionais  $P$ ,  $Q$ , e  $R$  do modo vibracional de estiramento CO do metanol, com o zero sendo a origem da banda  $Q$  ( $\nu_0$ ).

Para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ , por exemplo, as constantes de energia vibracional do modo de estiramento CO e dos níveis rotacionais possuem os valores <sup>[6,7]</sup>:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 980.384 \text{ cm}^{-1}, \\ B_v &= 0.6395 \text{ cm}^{-1}, & D_v &= 9.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}, \\ B_v &= 0.6427 \text{ cm}^{-1}, & D_v &= 9.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Com estes valores podemos calcular o espectro teórico de absorção e compará-lo com um espectro real, obtido por espectroscopia<sup>[4]</sup> à Transformada de Fourier (T.F.) com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ . Na figura 8 verificamos a excelente concordância entre esse dois espectros, no que diz respeito à estrutura de ramos P, Q e R.

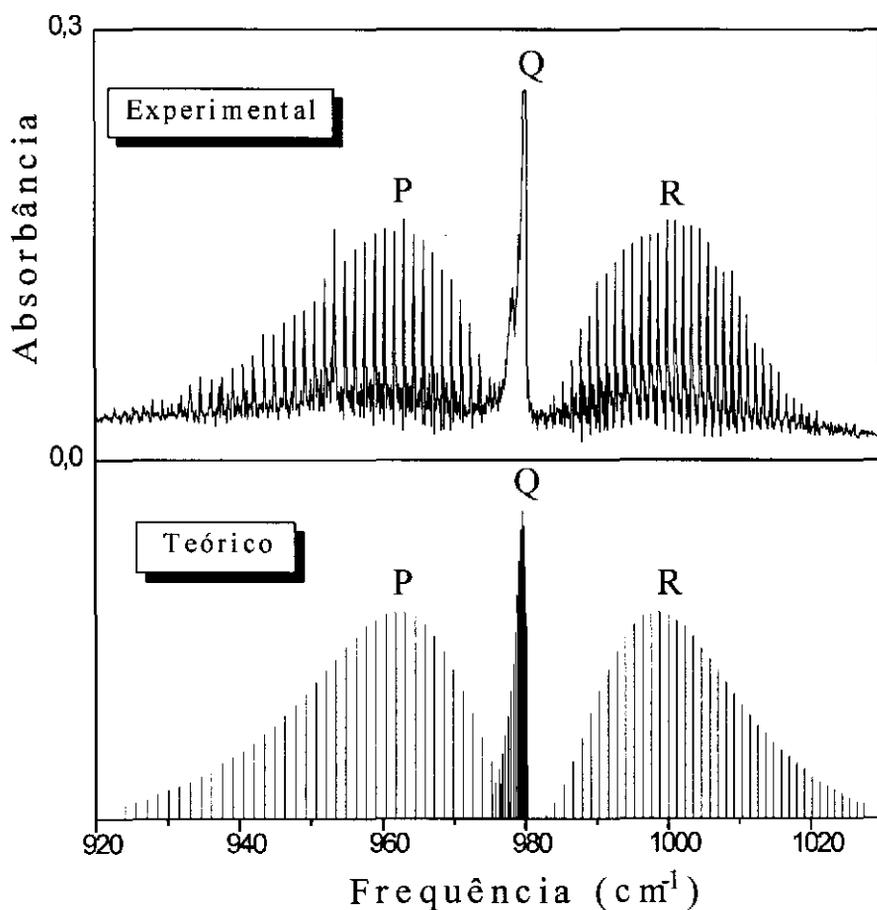
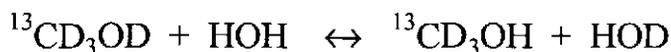


Figura 8 - Concordância entre o Espectro Teórico e o Experimental obtido com T.F. (resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ ) para o modo de estiramento CO do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ .

Para o isótopo  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , uma análise do tipo apresentada para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  é muito mais difícil. Isso deve-se ao fato de que em presença de vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou outras impurezas contendo hidrogênio, álcoois com hidroxilas deuteradas como o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , tendem a trocar seus deutérios por hidrogênios:



Isto causa uma contaminação por  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  em amostra de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  sempre que esta permanecer algum tempo em contato com quantidades mínimas de impurezas. Como os espectros de T.F. envolvem um tempo grande na obtenção dos dados (horas), esta contaminação acaba sendo observada mesmo em amostras de alta pureza. Isto pode ser constatado na figura 9, onde temos um espectro T.F.<sup>[4]</sup>, com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ , do isótopo  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  da Sigma Aldrich com pureza nominal de 99% de  $^{13}\text{C}$  e 99% de  $\text{D}_4$ . Podemos notar a presença da banda Q do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  em torno de  $975\text{cm}^{-1}$ , e também da banda Q do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ , em torno de  $980\text{cm}^{-1}$ , com um "shift" isotópico de  $5\text{cm}^{-1}$ . O tempo de obtenção do espectro foi da ordem de 2 horas.

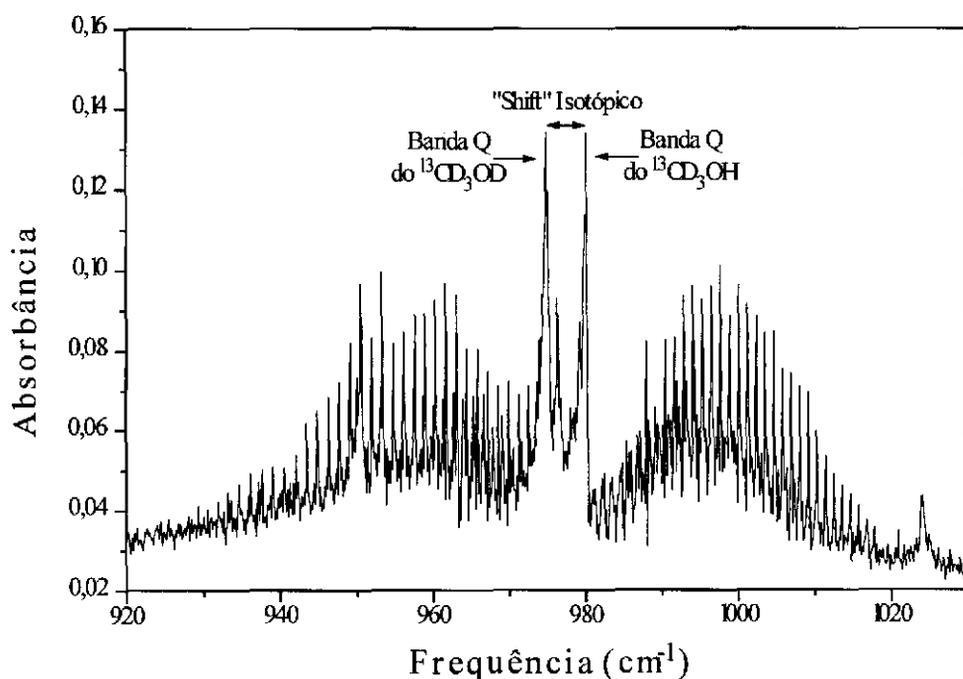


Figura 9 - Espectro T.F. de resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$  do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , onde é visível a contaminação por  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Uma alternativa para contornar o problema da contaminação nos espectros é a subtração computacional. Esta subtração consiste em retirar-se de um espectro de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  contaminado os sinais provenientes de um espectro semelhante com  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  puro. Por exemplo, subtraindo-se do espectro da figura 9, o espectro da figura 8, temos o espectro para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}^{[4]}$ , mostrado na figura 10.

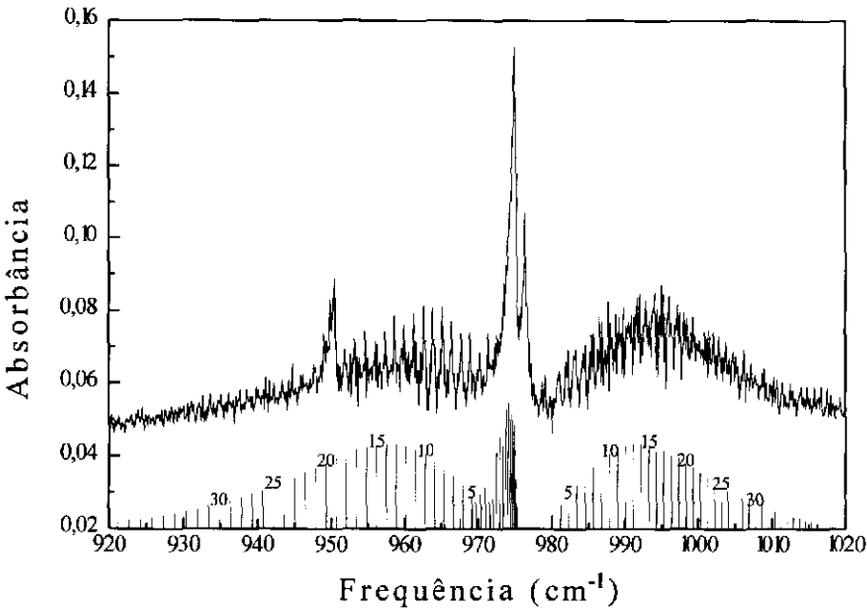


Figura 10 - Espectro com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$  do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , subtraindo a contaminação por  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ .

Embora esse espectro subtraído para  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  possa não representar exatamente a realidade, ele nos permite ter uma noção das frequências de absorção para as bandas P(J) e R(J). Ajustando o espectro teórico (eq. 2 e 4) e o experimental da figura 10, podemos estimar os valores das constantes de energia vibracional do modo estiramento CO e dos níveis rotacionais:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 975.30 \text{ cm}^{-1}, & B_v &= 0.598 \text{ cm}^{-1}, & D_v &= 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}, \\ & & B_v &= 0.603 \text{ cm}^{-1}, & D_v &= 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Com estes valores, podemos estimar (eq. 1b e 1c) os momentos de inércia  $I_b$  e  $I_c$ , que serão muito importantes quando formos propor os número quânticos (“assignments”) das transições laser IVL, no capítulo IV.

## Torção

Dos modos vibracionais do metanol o mais complexo e de certa forma o mais importante é o torcional. Este modo é devido à barreira de potencial  $V(\gamma)$  finita e triplamente degenerada mostrada na figura 11b, imposta para a hidroxila (OH) pelos hidrogênios do grupo metil ( $\text{CH}_3$ ), figura 11a.

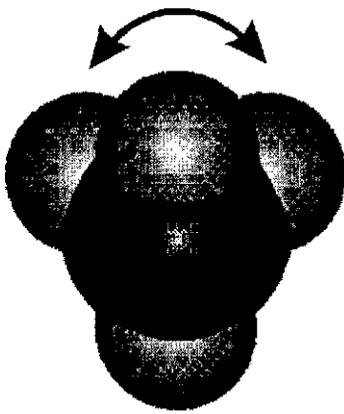


Figura 11a

Vista Superior do Metanol

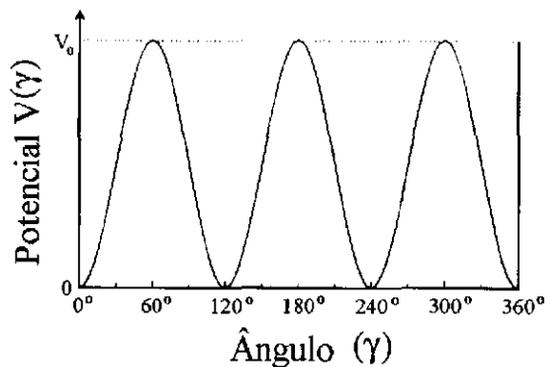


Figura 11b

Barreira de Potencial  $V(\gamma)$

O potencial  $V(\gamma)$ , por ser formado de barreiras finitas em seqüências, permite que o OH realize vibrações (como um oscilador harmônico), tunelamentos (para  $E < V_0$ ) e rotações livres (para  $E > V_0$ ).

Este potencial pode ser expresso em termos de uma expansão de Fourier:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_i V_{3i} (1 - \cos 3i\gamma)$$

onde  $\gamma$  é o ângulo de rotação do grupo OH em relação ao  $\text{CH}_3$ .

Como o primeiro termo ( $i=1$ ) desta expansão é muito maior que os demais termos<sup>[8]</sup> ( $V_3 / V_6 \sim 10^{-3}$ ), podemos fazer uma razoável aproximação para o potencial  $V(\gamma)$  como sendo:

$$V(\gamma) \cong \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\gamma)$$

Unindo-se este potencial  $V(\gamma)$  com sua energia cinética canonicamente conjugada  $[F P_\gamma^2]$  temos a Hamiltoniana não perturbada de torção ( $H_{\text{Tor}}$ )<sup>[9]</sup>:

$$H_{\text{Tor}} = F P_\gamma^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\gamma)$$

onde:  $F = \frac{1}{2} \hbar (1/I_{a1} + 1/I_{a2})$

$$P_\gamma = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad (\text{momento canônico de } \gamma)$$

As soluções deste Hamiltoniana são as auto-funções de Mathiew<sup>[10]</sup> ( $R_{n\tau K}$ ), com os autovalores ( $E_{n\tau K}$ ):

$$R_{n\tau K}(\gamma) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m e^{i(3m+\sigma)\gamma}$$

$$E_{n\tau K} = F \langle P_\gamma^2 \rangle + \frac{1}{2} V_3 \langle (1 - \cos 3\gamma) \rangle$$

onde  $\langle \rangle$  representa valor esperado.

O número quântico  $n$  está associado ao modo vibracional de torção do OH. O número  $K$  é a mesma projeção do momento angular sobre o eixo de semi-simetria tratada na rotação. O  $\tau$  surge da probabilidade de tunelamento e da tripla simetria do potencial de impedimento, podendo valer 1, 2 ou 3. Uma alternativa muito comum para representar  $\tau$  é substituindo os seus valores numéricos (1, 2 e 3) pelas espécies ( $A, E_1$  e  $E_2$ ) de seu grupo de simetria ( $C_3$ ), segundo a relação:

se:  $\tau + K = 3m \Rightarrow E_1$ ,

se:  $\tau + K = 3m + 1 \Rightarrow A$ ,

se:  $\tau + K = 3m + 2 \Rightarrow E_2$ ; com  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Isto é particularmente interessante pelo fato de que o metanol, tanto na emissão como na absorção de radiações eletromagnéticas, não altera sua simetria torcional dada pelo  $E_1, A$  ou  $E_2$ . Isto será muito relevante quando tratarmos das regras de seleção.

## Perturbação

Como foi visto, a Hamiltoniana não perturbada ( $H^0$ ), possui autovalores de energias ( $E^0_{\nu JK n \tau}$ ) que são a soma dos autovalores de vibração, de rotação e de torção, e auto-funções  $\Psi^0(\nu, J, K, n, \tau)$  que são o produto das auto-funções de vibração, de rotação e de torção.

Tomando uma base formada pelas auto-funções  $\{ |\Psi^0(\nu, J, K, n, \tau)\rangle \}$  podemos, utilizando a teoria de perturbação, calcular uma energia perturbada ( $E^{\nu}_{\nu JK n \tau}$ )<sup>[9]</sup>:

$$E^{\nu}_{\nu JK n \tau} = \frac{1}{2} V_6 \langle 1 - \cos 6\gamma \rangle + \alpha + \beta J(J+1) + \Delta E$$

$$\alpha = k_1 K^3 \langle P_\gamma \rangle + k_2 K^2 \langle P_\gamma^2 \rangle + k_3 K \langle P_\gamma^3 \rangle + k_4 \langle P_\gamma^4 \rangle$$

$$+ k_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + k_6 K \langle P_\gamma (1 - \cos 3\gamma) \rangle$$

$$+ k_7 \langle P_\gamma^2 (1 - \cos 3\gamma) \rangle$$

$$\beta = G_\nu \langle P_\gamma^2 \rangle + L_\nu K \langle P_\gamma \rangle + F_\nu \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle$$

onde  $\langle \rangle$  representa o valor esperado na base  $\{ |\psi^0\rangle \}$

O primeiro termo é a aproximação de 2ª ordem do potencial  $V(\gamma)$ . O segundo termo ( $\alpha$ ) representa as distorções centrífugas devidas à torção e dependem de 7 parâmetros ( $k_1$  a  $k_7$ ) conhecidos como constantes empíricas de Kirtman<sup>[11]</sup>. O terceiro termo ( $\beta$ ) está associado às distorções centrífugas devidas à interação rotação-torção. O último termo representa uma pequena contribuição dada pela quebra da dupla degenerescência dos estados com simetria torcional A, devido à assimetria da molécula<sup>[12]</sup>:

$$\Delta E = \frac{(J+K)!}{(J-K)!} [S_K + J(J+1)T_K]$$

onde os coeficientes  $S_K$  e  $T_K$  caem rapidamente com o aumento de  $K$ , de modo que  $\Delta E$  só tem importância para  $K \leq 6$ . Este efeito de assimetria molecular não remove a degenerescência para os estados com simetria torcional  $E_1$  e  $E_2$ .

## Regras de Seleção e de Polarização

Na análise das transições torso-roto-vibracionais, as regras de seleção e de polarização são muito importantes.

Para a **absorção**, voltaremos a considerar as transições do modo vibracional fundamental ( $v=0$ ) para o primeiro modo excitado ( $v'=1$ ) do estiramento CO. Como o momento de dipolo elétrico deste modo é quase paralelo ao semi-eixo de simetria, figura 1, ele não está sujeito a torques, de maneira que não pode ocorrer mudança na componente K. Esta regra é a mesma que existe para a banda paralela do pião simétrico. Para também preservarmos a simetria torcional, o valor de  $\tau$  também não muda, e temos a regra:

$$\Delta v = 1; \Delta J = -1, 0, +1; \Delta K = 0; \Delta n = 0; \Delta \tau = 0$$

Para a **emissão**, considerando apenas as transições entre níveis torso-rotacionais que ocorrem dentro do mesmo nível vibracional ( $\Delta v=0$ ), temos regras de seleção menos restritivas. Estas regras podem ser de 2 tipos, conforme o dipolo elétrico ( $\mu$ ) envolvido:

*Transição Tipo a:*

( associada com  $\mu_{\parallel}$ , que é a mesma da absorção):

$$\Delta v = 0; \Delta J = -1, 0, +1; \Delta K = 0; \Delta n = 0; \Delta \tau = 0$$

*Transição Tipo b:*

( associada com  $\mu_{\perp}$  ):

$$\Delta v = 0; \Delta J = -1, 0, +1; \Delta K = +1, -1; \Delta n = \text{qualquer}$$

com o  $\Delta \tau$  necessário para manter a simetria torcional ( $E_1, A, E_2$ )

Na figura 12 temos o resumo simplificado das diferentes transições permitidas pelas regras de seleção de absorção e de emissão, associadas a uma determinada simetria torcional ( $E_1$ , A e  $E_2$ )

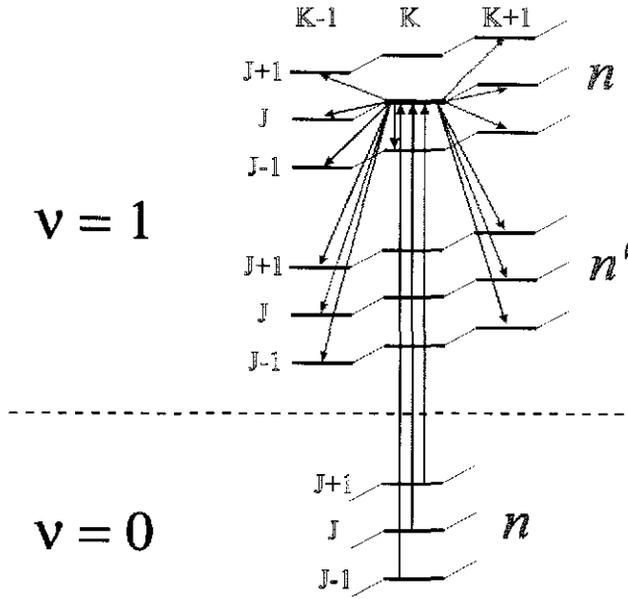


Figura 12 - Transições Permitidas de Absorção e de Emissão para a Molécula de Metanol

Em termos de polarização, verifica-se experimentalmente que quando existe absorção de radiação polarizada normalmente infravermelho (IV) e ocorrem emissões geralmente infravermelho longínquo (IVL) estas emissões também são polarizadas e obedecem as seguintes regras obtidas através de argumentação empírica<sup>[13]</sup>:

Se:  $\Delta J_{\text{Absorção}} + \Delta J_{\text{Emissão}} = \text{número par}$   
 $\Rightarrow$  a emissão é paralela (//) à absorção

$\Delta J_{\text{Absorção}} + \Delta J_{\text{Emissão}} = \text{número ímpar}$   
 $\Rightarrow$  a emissão é perpendicular ( $\perp$ ) à absorção

Estas regras desempenham um importante papel na proposição dos números quânticos (“assignments”) das transições laser IVL, como será visto no capítulo IV.

## Bombeamento Óptico em Moléculas Polares

O bombeamento óptico consiste em excitar transições moleculares entre níveis roto-vibracionais mediante uma excitação por radiação eletromagnética que coincida com a diferença energética entre esses níveis, figura 13. Esta técnica é muito importante pois é altamente seletiva, e se dispusermos de fontes de radiação com bandas de emissão estreita (laser), permite-nos popular os níveis individualmente, o que não ocorre por exemplo na excitação por descarga elétrica. O aumento da população de um determinado nível pode criar a condição de inversão de populações necessária para o meio tornar-se amplificador de radiação, o que possibilita a construção de sistemas que operem como laser.

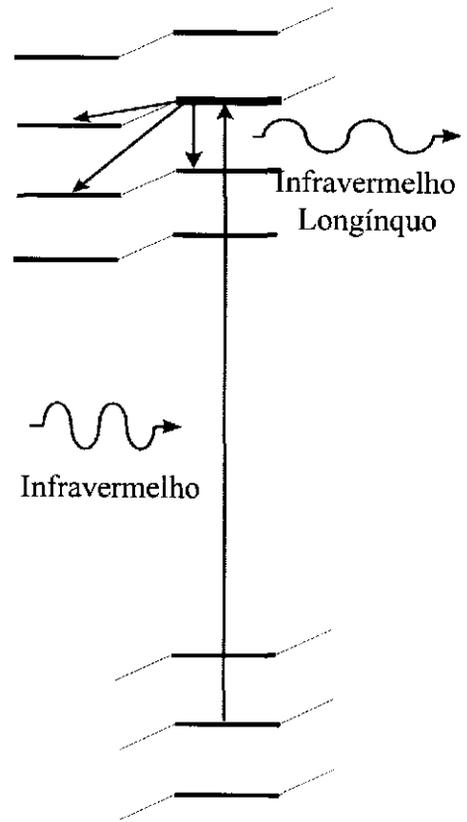


Figura 13

Bombeamento Óptico

Para o metanol, o bombeamento óptico é particularmente interessante uma vez que:

- A molécula é bastante polar, tanto paralela ( $\mu_{//}$ ) quanto perpendicularmente ( $\mu_{\perp}$ ) ao eixo de semi-simetria, e as probabilidades de transições em dipolo elétricos são proporcionais ao quadrado dos momentos de dipolo ( $\mu^2$ )

- Alguns modos vibracionais do metanol, especialmente o de estiramento CO, possuem frequências próximas a  $1000\text{cm}^{-1}$ , o que possibilita o uso dos laser de  $\text{CO}_2$  como fontes de bombeamento óptico. Como estes laser podem emitir em centenas de linhas (bandas regulares, sequências, quentes e variações isotópicas) aumentam muito as chances de coincidências com as linhas de absorção desta molécula. Além disso, configurações especiais, como o laser guia de ondas que será mostrado no próximo capítulo, possuem uma grande sintonizabilidade ( $\sim 300\text{MHz}$ ), permitindo uma maior abrangência de frequências para o bombeamento óptico.

- Como os modos excitados possuem uma diferença de energia da ordem de  $1000\text{cm}^{-1}$  em relação ao modo fundamental, o que significa aproximadamente  $5KT$ , estes níveis excitados são termicamente muito pouco populados. Portanto qualquer bombeamento para um nível rotacional de um modo excitado representa normalmente inversão de população para os demais níveis rotacionais deste modo, o que abre a possibilidade de transições laser.

- Mudanças isotópicas:  $\text{H} \rightarrow \text{D}$ ,  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  e  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  não alteram substancialmente nem a estrutura molecular, nem os momentos de dipolo elétrico e nem a energia dos modos vibracionais, fazendo de todos os isótopos de metanol candidatos para bombeamento óptico.

## Referências

- 1 - J.A.RIDDICK, W.B.BUNGER. "Techniques of Chemistry", Vol 2 "Organic Solvents", Wiley-Interscience, New York, 145 (1970).
- 2 - S.ZHAO, S.N.GHOSH. Inter. Journ. of Infr. and MM Waves **16**, 3, 547, (1995).
- 3 - L.M.SVERDLOV, M.A.KOVNER, E.P.KRAINOV. "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules", John Wiley & Sons, New York, 473 (1974).
- 4 - F.C.CRUZ, A.SCALABRIN, D.PEREIRA, P.A.M.VAZQUEZ, Y.HASE, F.STRUMIA. Journ. Mol. Spectrosc. **156**, 22 (1992).
- 5 - G. HERZBERG. "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol 2, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- 6 - J.C.S.MORAES. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1992).

- 7 - J.C.S.MORAES, A.SCALABRIN, D.PEREIRA, G.LONARDO, L.FUSINA. *Infrared Phys.* **31**, 4, 365, (1991).
- 8 - R.M.LEES, J.G.BAKER. *Journ. of Chem. Phys.* **48**, 12, 5299, (1968).
- 9 - Y.Y.KWAN, D.M.DENNISON. *Journ. Mol. Spectrosc.* **43**, 291 (1972).
- 10 - D.PEREIRA. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1985).
- 11 - B.KIRTMAN. *Journ. of Chem. Phys.* **37**, 11, 2516, (1962).
- 12 - E.V.IVASH., D.M.DENNISON. *Journ. of Chem. Phys.* **21**, 10, 1084, (1953).
- 13 - T.Y.CHANG, J.D.McGEE. *Appl. Phys.* **19**, 10, (1971).

## *Capítulo III*

### **TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS**

- Introdução
- Bombeamento Óptico do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$
- Laser Guia de Ondas de  $\text{CO}_2$
- Cavidade Fabry-Perot
- Montagem Experimental
- Espectroscopia Fotoacústica
- Geração e Caracterização de Laser IVL
- Contaminação

## Introdução

Neste capítulo trataremos das técnicas, dos equipamentos e montagens que foram utilizados neste trabalho. Inicialmente, veremos alguns aspectos relevantes do **Bombeamento Óptico do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$** , em seguida estudaremos o **Laser Guia de Ondas de  $\text{CO}_2$**  que é nossa fonte de bombeamento, a **Cavidade Fabry-Perot** onde ocorre o bombeamento, e a **Montagem Experimental** com seus outros equipamentos. Posteriormente teremos a **Espectroscopia Fotoacústica**, a **Geração e Caracterização de Laser IVL** e os efeitos decorrentes da **Contaminação**.

## Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

O modo vibracional de estiramento CO da molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  apresenta uma significativa superposição com as linhas de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ , figura 1.

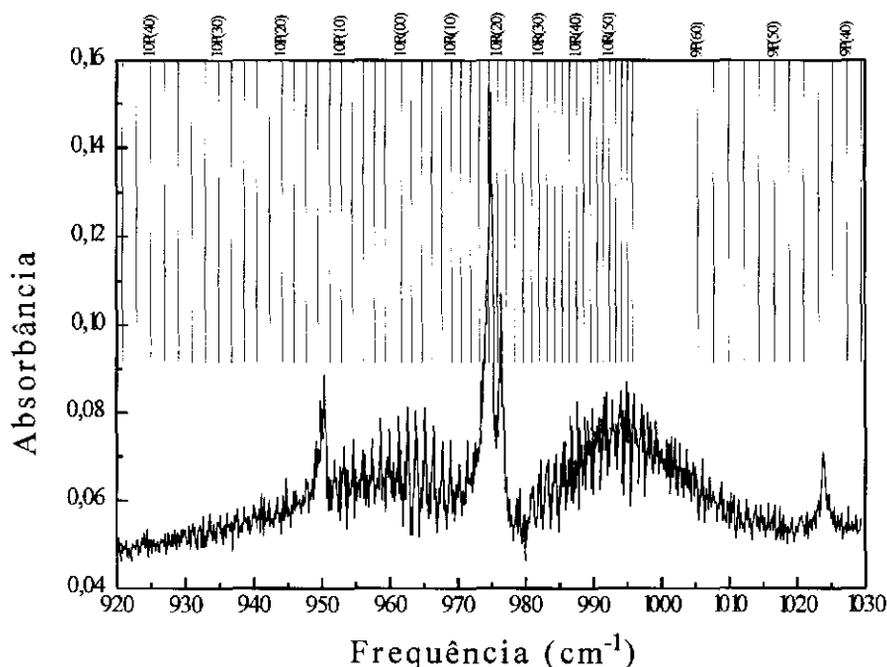


Figura 1 - Superposição entre as Linhas de Emissão do Laser de  $\text{CO}_2$  e o Modo de Estiramento CO do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Esta superposição torna os laser de  $\text{CO}_2$ , especialmente nas bandas 10P e 10R, importantes fontes de bombeamento para este modo molecular.

A despeito da possibilidade da utilização destas importantes fontes de bombeamento, a molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  foi muito pouco estudada<sup>[1,2]</sup>, em comparação aos demais isótopos de metanol<sup>[3]</sup>. Esta pouca utilização deve-se especialmente ao problema referente à contaminação de amostra de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , vista no capítulo anterior.

Além disto, nos trabalhos realizados anteriormente<sup>[1,2]</sup> foram utilizados laser de  $\text{CO}_2$  com configurações convencionais, que permitia-lhes sintonizabilidade somente de cerca de 60MHz ao redor da frequência central de suas linhas de emissão. No nosso caso foi utilizado, pela primeira vez, um laser em guia de ondas de  $\text{CO}_2$  para bombear o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  que, como veremos, possibilita uma sintonizabilidade de 290MHz ao redor da frequência central de suas linhas de emissão.

## **Laser Guia de Ondas de $\text{CO}_2$**

O laser de  $\text{CO}_2$  é uma das mais populares fontes de radiação coerente na região do infravermelho (IV), devido a sua alta potência e alta eficiência energética, podendo apresentar valores melhores que 25% de eficiência na conversão de energia elétrica para óptica.

Na espectroscopia e no bombeamento óptico o laser de  $\text{CO}_2$  apresenta ainda a vantagem de possuir um grande número de linhas de emissão, que chega a 100 nas bandas regulares 9P, 9R, 10P e 10R. Este número pode ser aumentado pelo uso de configurações especiais: laser de bandas sequenciais, bandas quentes e com variações isotópicas de  $\text{CO}_2$ . Apesar do número de linhas disponíveis para os diferentes tipos de laser de  $\text{CO}_2$  ser elevado, a sintonizabilidade destas linhas costuma ser menor que 100MHz, sendo que a distância entre elas é maior que 10GHz.

Para minimizar este problema, foram desenvolvidos os laser de  $\text{CO}_2$  com guias de ondas dielétricos (quartzo ou pirex). Estes laser apresentam grande sintonizabilidade, devido, como veremos mais adiante, à sua capacidade de operar com maiores pressões, por possuírem uma desexcitação colisional mais eficiente nas paredes do guia de onda.

Neste trabalho foi utilizado um laser guia de ondas de  $\text{CO}_2$ , que fora construído<sup>[4]</sup> nos laboratórios do grupo Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP, e que apresenta uma sintonizabilidade de 290MHz ao redor de cada linha de emissão.

Este laser pode ser dividido em 5 partes: o sistema óptico, o de alimentação elétrica, o de fluxo gasoso, o de refrigeração e o de suporte mecânico.

O Sistema Óptico é composto por um tubo de quartzo, uma grade de difração, um espelho de ZnSe e uma cerâmica piezoelétrica. O tubo de quartzo é um guia de onda capilar de 50cm de comprimento e 3mm de diâmetro interno. A grade de difração apresenta 150 linhas por milímetro e permite, mediante o ajuste de seu ângulo com o eixo óptico, selecionar uma linha de emissão para o laser, dispersando as demais. Esta grade possibilita também, através de uma saída secundária de ordem zero, monitorar a emissão de radiação. O espelho de ZnSe com 90% de reflexão é responsável pela saída principal de radiação laser. A cavidade ótica grade-tubo-espelho, onde ocorre a amplificação laser, tem um comprimento de aproximadamente 52cm, o que significa uma faixa espectral livre (F.S.R.)<sup>[5]</sup> de 290MHz. O espelho de ZnSe está acoplado a uma cerâmica piezoelétrica (PZT) que permite sintonizarmos frequências dentro desta faixa espectral, mediante a aplicação de tensões de até 1200V, visto no modo da figura 2.

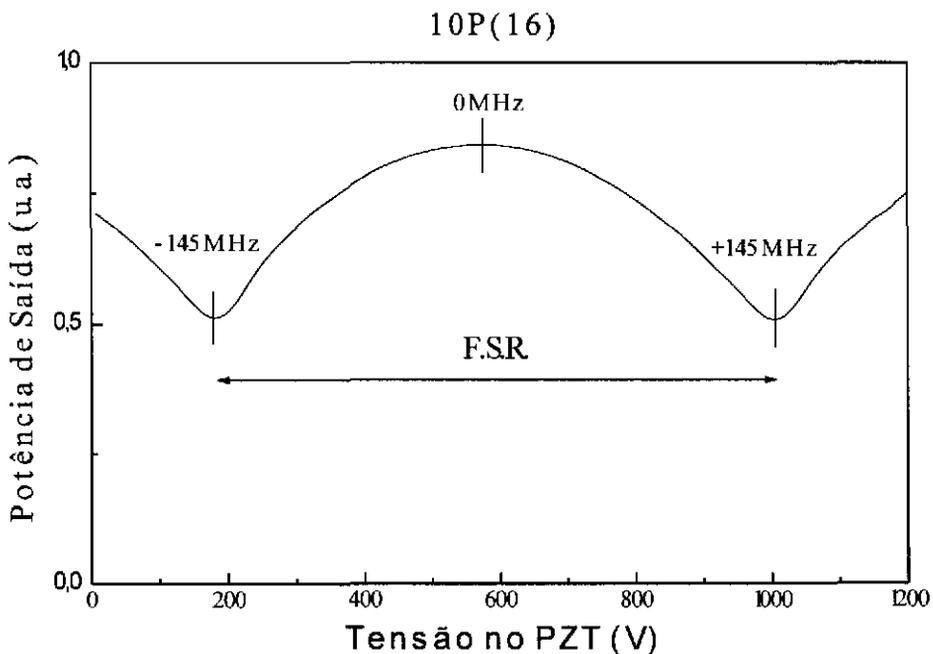


Figura 2 - Modo Laser, resultante da varredura da Tensão do PZT

A Alimentação Elétrica é responsável pelo fornecimento de energia ao laser, através de descarga elétrica de alta tensão em forma de plasma (“glow”) diretamente na mistura gasosa. A fonte de alta tensão é conseguida por uma retificação de onda completa na saída de um transformador de 15KV. Na entrada deste transformador existe um transformador variável (“variac”), que possibilita ajustarmos a tensão de saída da fonte, no intervalo de 0 a 15KV. Através de um circuito estabilizador de corrente, baseado em válvulas do tipo tetrodo de alta tensão, podemos seleccionar valores de correntes num intervalo de 0 a 20mA, de maneira a conseguirmos potências ópticas na saída laser de até 10W, em operação contínua. Acoplado ao circuito estabilizador, temos também um circuito que permite a operação em regime pulsado. Neste regime, com pulsos de 30 a 150 $\mu$ s e taxa de repetição de 600 a 1200Hz, conseguimos potências ópticas de picos de até 100W, melhorando a eficiência do laser, em particular nos finais de modos, visto na figura 3.

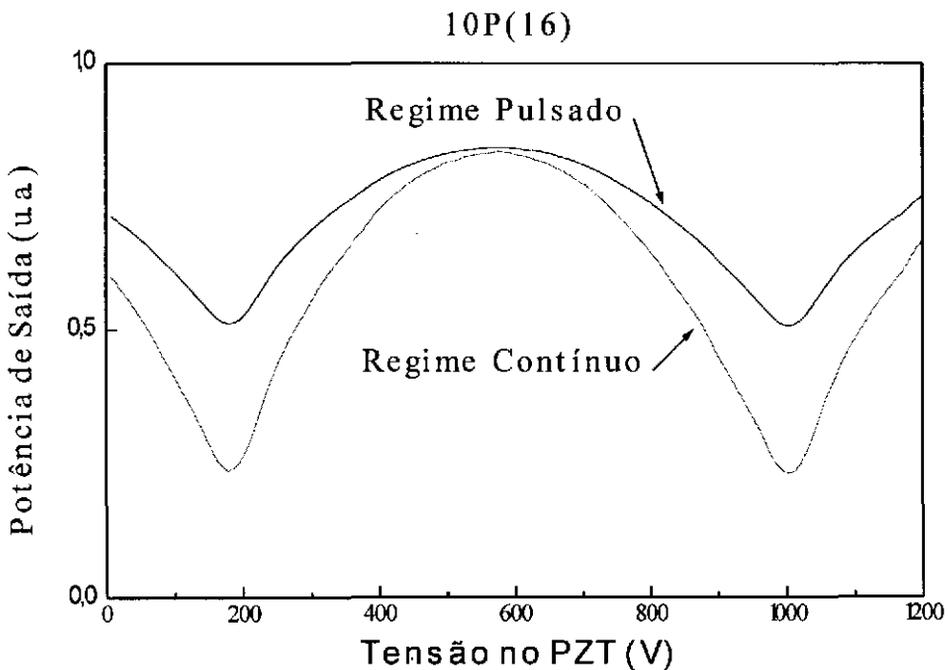


Figura 3 - Modos Laser em Regimes Contínuo e Pulsado

A descarga elétrica ocorre através de 3 eletrodos de aço, sendo um catodo (+) central e 2 anodos (-) separados 15cm do catodo. Isto gera 2 descargas com uma região ativa (com ganho) de 30cm.

O Sistema de Fluxo Gasoso possui um conjunto de 3 válvulas de agulhas, que permitem controlar individualmente a entrada de cada gás ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ ), de maneira a otimizarmos a composição ( $\cong 1\text{CO}_2:2\text{N}_2:5\text{He}$ ) e a pressão ( $\cong 60\text{Torr}$ ) da mistura gasosa, que entra continuamente na cavidade laser pelo catodo central. Uma bomba de vácuo retira essa mistura pelos anodos. Uma das mais importantes características da utilização de guias de ondas capilar é podermos trabalhar com pressões maiores, de até 80 Torr, devido à desexcitação mais eficiente pelas paredes do guia. Com estas pressões relativamente altas, temos um importante alargamento homogêneo colisional<sup>[6]</sup>, da ordem de 380MHz, possibilitando ganho em toda a faixa espectral livre (F.S.R.) de 290MHz. Para um laser convencional, com pressões da ordem de 20 Torr, temos basicamente o alargamento inhomogêneo Doppler, da ordem de 60MHz, conforme figura 4. Fica evidente a importância dos laser guias de ondas de  $\text{CO}_2$  no bombeamento óptico de transições com grandes dessintonias em relação ao centro das linhas deste laser.

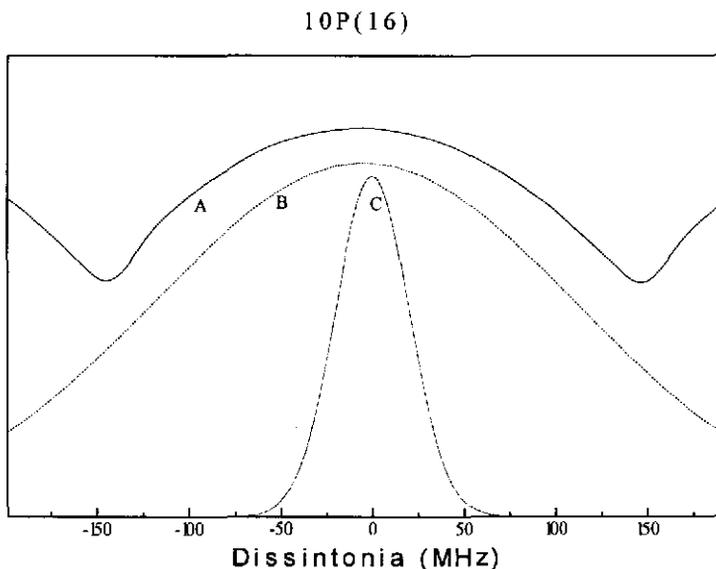
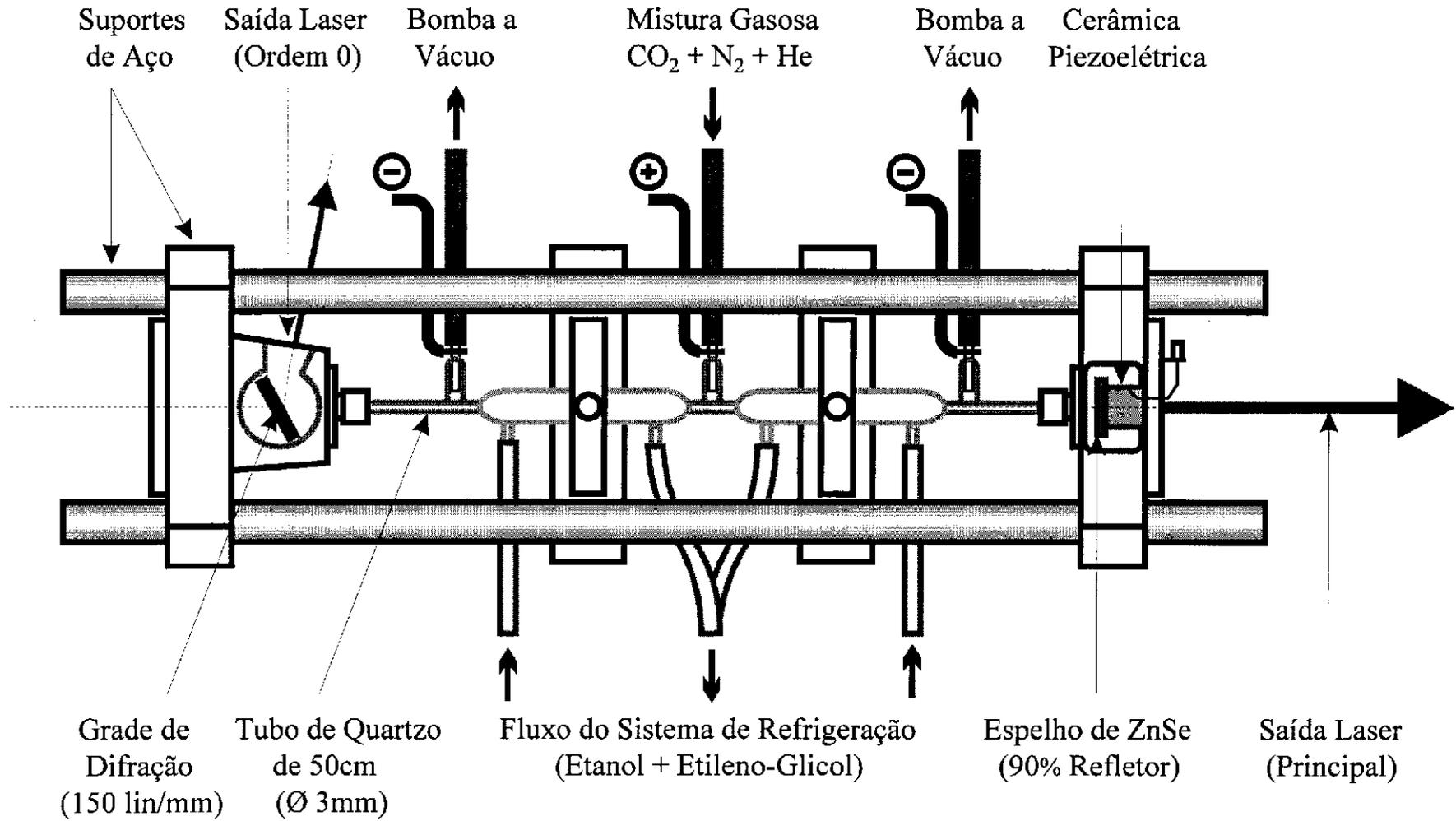


Figura 4 - Curva de Ganho (A) e Alargamento Colisional (B) do Laser Guia de Ondas, Alargamento Doppler (C) de um Laser Convencional

A Refrigeração é realizada por um circuito fechado, com uma mistura de etanol + etileno-glicol, que circula entre um tanque refrigerado e 2 “camisas” colocadas sobre o guia de ondas, entre os eletrodos. Este circuito mantém a temperatura do laser próxima a 0 °C. O Suporte Mecânico composto por barras de aço inox presas em cabeçotes de duralumínio garantem a estabilidade mecânica.

Na figura 5 temos a ilustração do laser guia de onda por nós utilizado.

**Figura 5 - LASER GUIA DE ONDAS DE CO<sub>2</sub>**



## Cavidade Fabry-Perot

O bombeamento óptico é realizado nas moléculas contidas dentro de um ressonador tipo Fabry-Perot aberto, constituído por 2 espelhos esféricos com filme de ouro, com 7.5cm de diâmetro e 140cm de raio de curvatura. Estes espelhos encontram-se nas extremidades de um tubo de Pirex de 100cm de comprimento e 7.5cm de diâmetro interno. Esta cavidade ressonante, mostrada na figura 6, é utilizada tanto para a espectroscopia fotoacústica, quanto para a geração de laser de infravermelho longínquo (IVL) e também foi construída pelo grupo Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP.

Num dos espelhos temos um orifício central de 2mm, com uma janela de ZnSe que permite a entrada de radiação infravermelha (IV), responsável pelo bombeamento, proveniente do laser de CO<sub>2</sub>. O outro espelho está acoplado a um sistema micrométrico com resolução de 0.5µm, que permite variar a distância entre os espelhos. Esta variação é muito importante, como será visto mais adiante, para a geração e a caracterização dos laser de infravermelho longínquo (IVL).

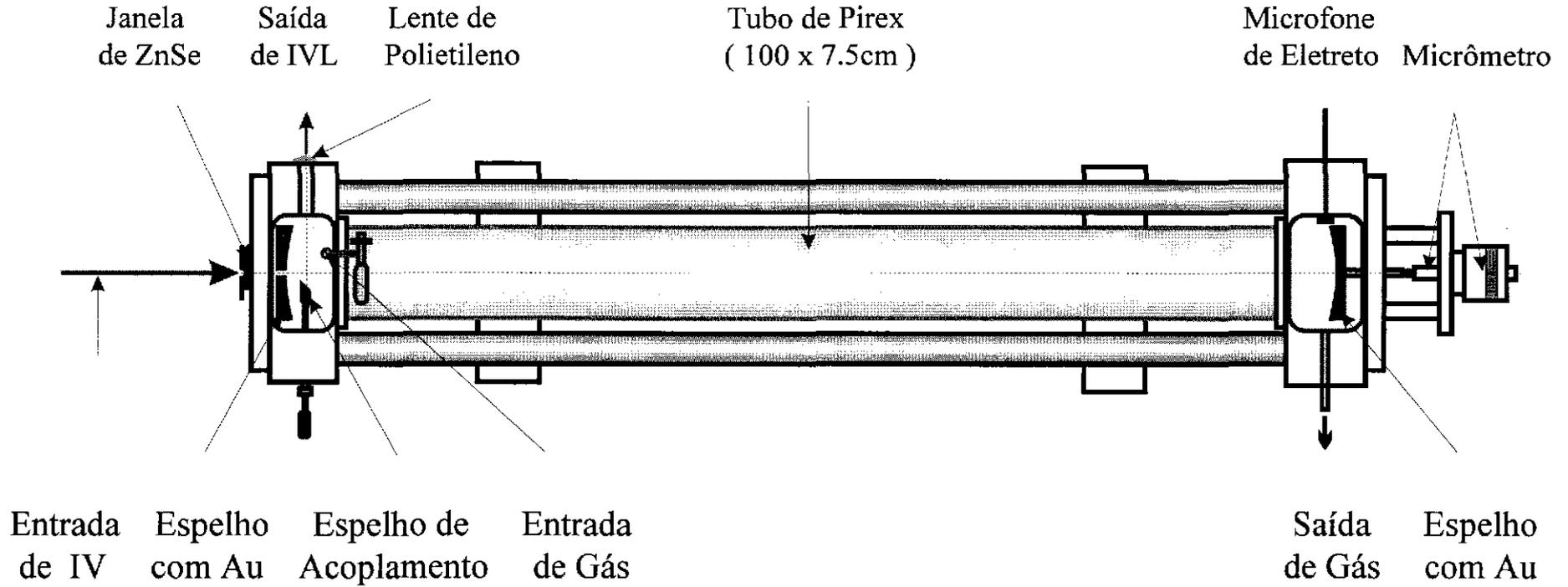
Existe também um terceiro espelho feito de cobre, com 6mm de diâmetro, perpendicular ao eixo óptico, cortado e polido a 45°. Este espelho é ajustado dentro da cavidade ressonante para permitir a retirada de parte da radiação laser IVL produzida, através de uma lente de polietileno, para que esta radiação possa ser caracterizada ou utilizada.

Um microfone de eletreto, colocado em contato com o meio interno da cavidade, é responsável por detectar os sinais fotoacústicos para, como veremos, podermos realizar a espectroscopia fotoacústica.

Com uma entrada de gás e uma saída para bomba a vácuo, reguladas por válvulas agulha, podemos controlar a pressão e o fluxo de gases nesta cavidade. O controle da pressão é importante uma vez que os sinais fotoacústicos e a oscilação laser IVL são dependentes da pressão. O fluxo contínuo é necessário para minimizarmos a contaminação da amostra de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>OD.

E por fim, um suporte composto por barras de aço inox presas em cabeçotes de duralumínio garantem a estabilidade mecânica.

**Figura 6 - CAVIDADE FABRY-PEROT  
(Fotoacústico e IVL)**



## Montagem Experimental

A montagem experimental utilizada neste trabalho é ilustrada na figura 7, e pode ser dividida em 2 partes: a óptica e a eletrônica de aquisição e análise de dados.

Na parte óptica temos, inicialmente, o laser guia de ondas de CO<sub>2</sub>, com seu feixe de radiação IV de 10μm. Na frente deste laser um *beam splitter* (B.S.) de ZnSe é utilizado para desviar parte do feixe laser IV para um medidor de potência (*power meter*) e também serve para juntar ao feixe IV um feixe de luz visível (670nm) proveniente de um diodo laser comercial (5mW). Esta luz visível serve de guia para acompanharmos o feixe laser IV.

Um espelho móvel pode ser colocado após o B.S. para desviar o feixe misturado (visível+IV) para um analisador de espectro de laser de CO<sub>2</sub> da *Lasercraft*, toda vez que queremos saber a linha de emissão que o laser de CO<sub>2</sub> está operando. Quando vamos realizar o bombeamento óptico, este espelho é retirado e o feixe segue até um *chopper* que o modula mecanicamente com uma frequência de aproximadamente 30Hz. Posteriormente este feixe é alinhado por um sistema de 2 espelhos, é convergido por uma lente de ZnSe (f=30cm) e entra na cavidade Fabry-Perot. Dentro desta cavidade a radiação IV reflete entre os espelhos de Au, bombeando as moléculas de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>OD. Se houver geração de laser IVL, um espelho de acoplamento desvia parte desta radiação para um detector pneumático do tipo *Golay*.

Na parte eletrônica temos um osciloscópio que permite monitorarmos tanto o sinal proveniente do microfone de eletreto (fotoacústico), quanto da *Golay* (laser IVL). Uma fonte de alta tensão, desenvolvida e construída por nós (apêndice D), possibilita-nos controlar a tensão na cerâmica piezoelétrica, de maneira a sintonizarmos o laser de CO<sub>2</sub>. Com a ajuda de um gerador de funções, esta fonte pode gerar uma onda em forma de rampa (0-1200V), conhecida como dente-de-serra, de modo a termos um varredura de toda a faixa espectral (F.S.R.) do laser.

Um *lock-in* (SR 530) filtra o sinal do microfone (fotoacústico) ou da *Golay* (IVL), segundo a frequência do *Chopper*. O sinal resultante é juntado com os provenientes do medidor de potência e o do gerador de funções, e transmitido via comunicação GPIB a um computador de aquisição de dados.

## Espectroscopia Fotoacústica

Com o bombeamento óptico aumentamos a população de alguns níveis rotovibracionais excitados. Estes níveis tendem a decair para outros menos excitados através de processos radioativos (emissão espontânea e estimulada) e, principalmente, processos não radioativos que aumentam a energia térmica do meio. Este efeito de alteração térmica por bombeamento de radiação óptica é conhecido como Fototérmico. Em amostras gasosas com volumes constantes estas alterações térmicas geram variações de pressão. Quando submetemos estas amostras a uma radiação óptica modulada (*chopper*), podemos detectar as variações de pressão como sinais acústicos, num efeito conhecido como Fotoacústico.

O sinal do efeito fotoacústico depende, basicamente, da intensidade da radiação de bombeamento e da absorvância do meio para esta radiação. Isto permite a utilização deste efeito para a realização de uma espectroscopia de absorção, chamada Espectroscopia Fotoacústica.

Na Figura 8 temos o exemplo de um espectro fotoacústico (curva inferior) do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  em fluxo, sob pressão de 200mTorr, utilizando como fonte de radiação a linha 10P(26) do nosso laser guia de ondas de  $\text{CO}_2$ , com seu modo de 290MHz (curva superior). Podemos verificar, neste espectro, a existência de 2 linhas de absorção, com dessintonias em aproximadamente -50MHz e +40MHz.

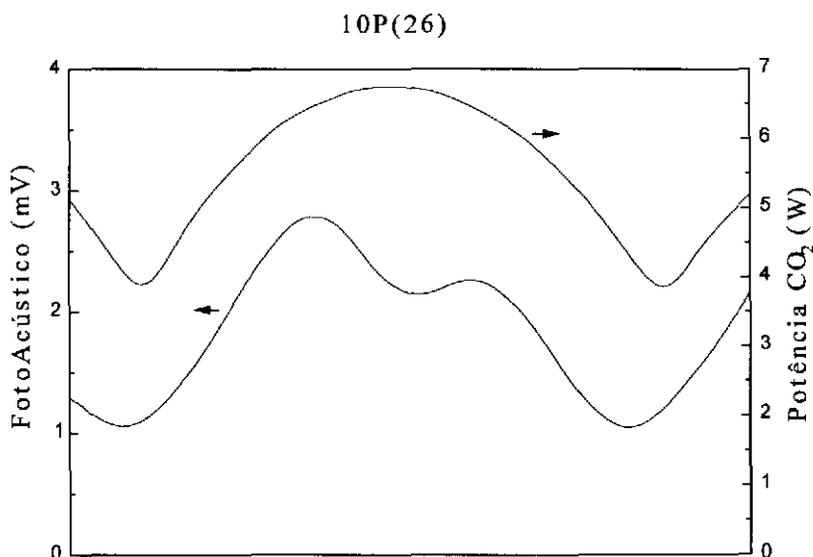


Figura 8 - Espectro do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  (200mTorr), para linha 10P(26)

É interessante notar que este espectro está limitado apenas pela largura Doppler das transições de absorção, da ordem de 100MHz, visto que o laser de CO<sub>2</sub> possui uma resolução da ordem de MHz<sup>[4]</sup>. Isto nos permite utilizar o espectro fotoacústico como um guia para localização das transições de absorção que, bombeadas opticamente, podem gerar laser IVL.

O sinal fotoacústico possui uma dependência inversa com o volume ( $V^{-1}$ )<sup>[8]</sup>. Isto poderia representar um problema devido ao volume relativamente grande da cavidade Fabry-Perot ( $V \sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^3$ ), mas o efeito de múltiplas passagens da radiação de bombeamento entre os espelhos da cavidade melhoram a relação sinal/ruído<sup>[9]</sup>. Isto permite, com o auxílio de um filtro *lock-in*, termos resultados melhores que os obtidos em celas pequenas com única passagem de radiação.

## Geração e Caracterização de Laser IVL

No bombeamento óptico de moléculas polares podemos ter inversões populacionais entre seus níveis torso-rotacionais, como foi visto no capítulo anterior. Sob condições especiais, estas inversões de população podem ser utilizadas na produção de radiações laser, com frequências na região do THz (IVL).

A condição básica para termos uma oscilação laser é que o ganho no meio ativo (com inversão populacional) seja maior ou igual as perdas de radiação (absorção). No nosso caso esta condição pode ser alcançada para alguns transições de bombeamento óptico, dependendo de fatores como:

- Tempo de vida dos níveis energéticos envolvidos;
- Coincidência entre a frequência da radiação de bombeamento óptico e a energia da transição de absorção;
- Concordância entre os modos transversais e longitudinais do laser IVL e as dimensões da cavidade óptica
- Alta potência da radiação de bombeamento e/ou alta absorbância do meio para esta radiação;
- Alinhamento óptico do sistema;
- Pressão do meio ativo;

Satisfeita a condição de ganho, temos a emissão de radiação laser IVL, que pode ser detectado pela *Golay*. Na figura 9 temos o exemplo de algumas emissão laser IVL (a,b,c,d), juntamente com o espectro fotoacústico (200mTorr) e a curva de potência do laser de CO<sub>2</sub> para a linha 10P(26).

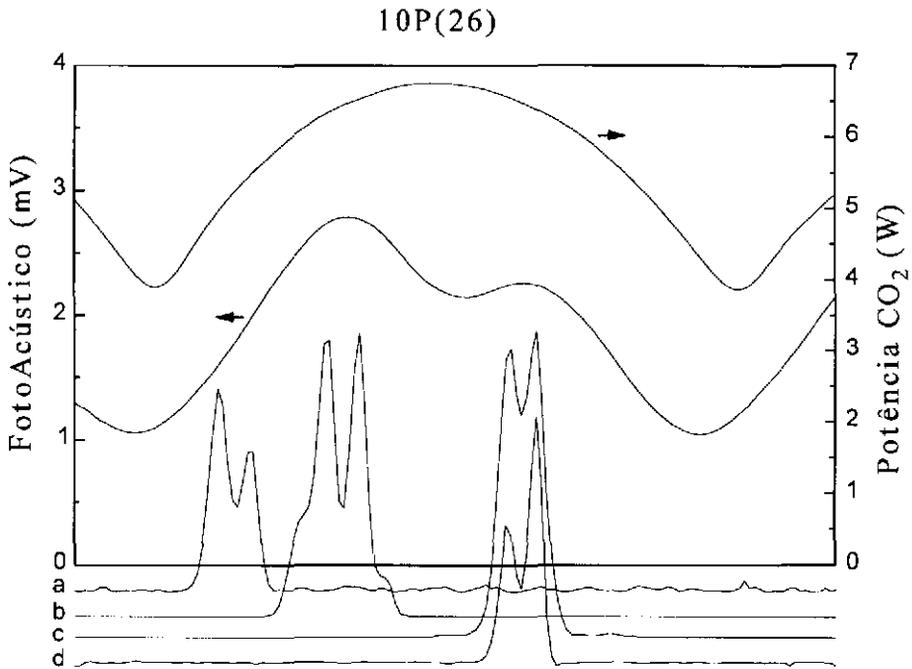
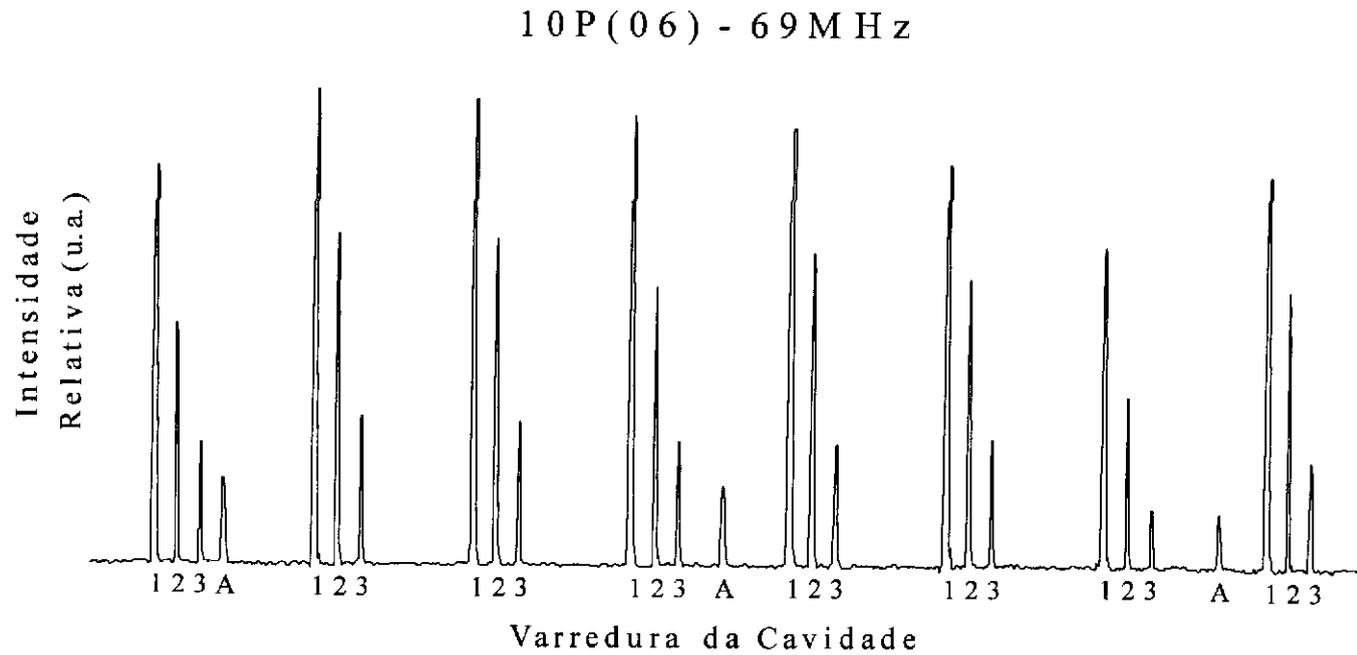


Figura 9 - Emissões Laser IVL (a,b,c,d), Espectro Fotoacústico (200mTorr) e Modo Laser CO<sub>2</sub>, para Linha 10P(26)

É interessante notar um decréscimo (“*dip*”) no sinal dos laser IVL, próximos ao centro de suas curvas de emissão. Este fenômeno é devido a saturação na transição de absorção, que reflete na potência deste laser, e recebe o nome de “*Lamb-Dip*” Transferido (L.D.T.)<sup>[10]</sup>. Utilizando-se deste fenômeno podemos determinar com precisão ( $\pm 10\text{MHz}$ ) a frequência de bombeamento para a transição de absorção, conseguindo assim uma resolução sub-Doppler.

O comprimento de onda dos laser IVL ( $\lambda$ ) podem ser determinados pela varredura longitudinal da cavidade Frabry-Perot. Nesta operação a concordância entre os modos laser IVL e o comprimento da cavidade repete-se a cada variação de  $\frac{1}{2}\lambda$ . Na figura 10 temos uma dessa varreduras onde aparecem os modos de 2 linhas laser IVL, que possuem a mesma transição de absorção.

Figura 10 - Varredura Longitudinal da Cavidade Fabry-Perot Mostrando a Existência de 2 Linhas Laser IVL no Mesmo Bombeamento.



Modos 1, 2 e 3  $\Rightarrow \lambda = 591.1\mu\text{m}$

Modo A  $\Rightarrow \lambda = 1194.0\mu\text{m}$

Além do comprimento de onda e da frequência de bombeamento, para caracterizarmos uma linha laser IVL precisamos saber também sua intensidade relativa de emissão, a pressão ideal e a polaridade relativa entre a linha laser e a radiação de bombeamento.

Como a intensidade de emissão depende de muitos fatores, como as dimensões e geometria da cavidade Fabry-Perot, potência de bombeamento, pressão, alinhamento, costumeiramente seu valor é expresso de forma relativa. Utilizaremos, de maneira aproximada, a seguinte convenção para a intensidade<sup>[11]</sup>: VS (muito forte) para linhas com potência > 10mW, S (forte) com potência entre 1mW e 10mW, M (média) entre 0.1mW e 1mW e W (fraca) para potências < 0.1 mW. Esta intensidade é medida quando atingimos seu valor máximo, ou seja, quanto alcançamos a condição ideal de trabalho.

A pressão ideal de trabalho é medida diretamente num manômetro conectado a cavidade, quando alcançamos a melhor potência de saída. A polaridade relativa é determinada quando coloca-se um polarizador de mexa metálica entre a saída da cavidade Frabry-Perot e o detector *Golay*.

Com todos estes elementos temos, por exemplo, a determinação das características das linhas laser IVL da figura 9 apresentadas na tabela 1. A frequência de bombeamento é expressa através do linha do CO<sub>2</sub>: 10P(26) e a dessintonia dos L.D.T. das transições (“*Offset*”).

Tabela 1 - Características das Linhas Laser IVL  
que aparecem na figura 9.

**10P(26)**

Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	170.9	-116		180	W
b	322.4	-53		240	S
c	101.9	+34	$\perp$	210	S
d	351.8	+34		150	M

## Contaminação

Os efeitos decorrentes da contaminação do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  podem ser vistos tanto na espectroscopia fotoacústica, quanto na geração de laser IVL.

Na espectroscopia fotoacústica estes efeitos aparecem sob forma de linhas de absorção coincidentes com as do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ , que tendem a aumentar suas intensidades quando é interrompido o fluxo de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ . A contaminação é responsável também pelo aparecimento de muitas das linhas laser VS e S conhecidas do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  durante o bombeamento óptico do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

Na figura 11 temos um exemplo de contaminação do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , no bombeamento pela linha 10P(08) do  $\text{CO}_2$ . Verificamos a existência de 3 linhas de absorção em aproximadamente -100MHz, 0MHz e +110 MHz, sendo as 2 últimas provavelmente pertencentes ao  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ , devido a tendência de aumentarem de intensidade quando cessa o fluxo. Notamos também a presença de 2 linhas laser IVL, um em -104MHz de  $149.2\mu\text{m}$  do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  e o outro de  $127.0\mu\text{m}$  em 0MHz que é a linha laser IVL mais intensa conhecida do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ <sup>[12]</sup>.

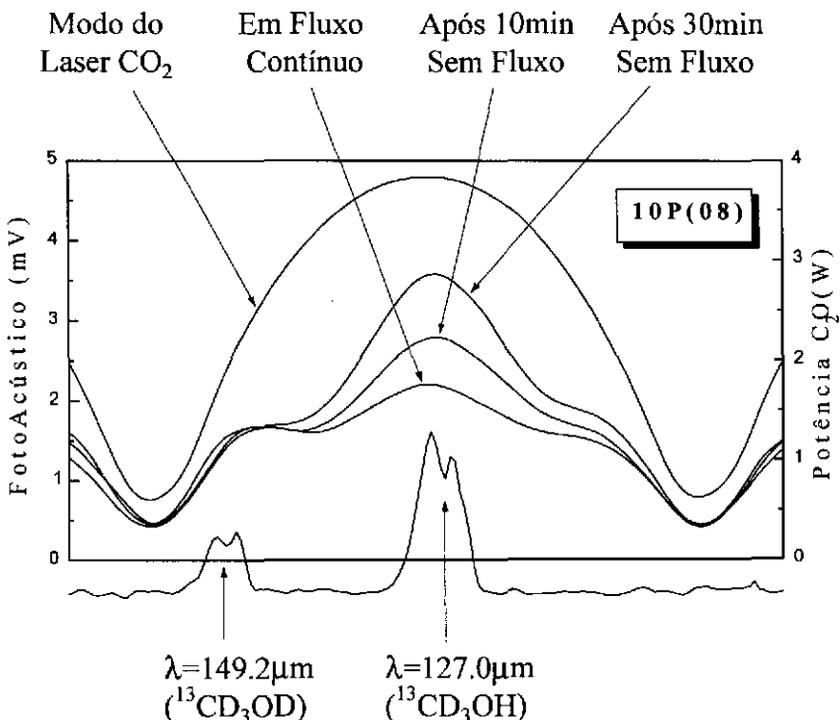


Figura 11 - Efeito de Contaminação do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  no Espectro Fotoacústico (200mTorr) e na Geração de Laser IVL

## Referências

- 1 - E.C.C.VASCONCELLOS, K.M.EVENSON. *Inter. Journ. of Infr. and MM Waves* **6**, 11, 1157 (1985).
- 2 - S.C.ZERBETTO. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1995).
- 3 - D.PEREIRA, J.C.S.MORAES, E.M.TELLES, A.SCALABRIN, F.STRUMIA, A.MORETTI, G.CARELLI, C.A.MASSA. *Inter. Journ. of Infr. and MM Waves* **15**, 1, Review (1994).
- 4 - D.PEREIRA, E.M.TELLES, J.C.S.MORAES, A.SCALABRIN. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **5**, 2, 242 (1990).
- 5 - J.T.VERDEYEN. "Laser Electronics", Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 112 (1981).
- 6 - J.J.DEGAN. *Apl. Phys.* **11**, 1 (1976).
- 7 - E.M.TELLES. Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1990).
- 8 - Y.Y.PAO. "Optoacoustic Spectroscopy an Detection", Academic Press, New York (1977).
- 9 - E.M.TELLES, J.C.S.MOARES, A.SCALABRIN, D.PEREIRA, A.MORETTI, F.STRUMIA. *Infr. Phys.* **31**, 5, 415 (1991).
- 10 - M.INGUSCIO, A.MORETTI, F.STRUMIA. *Opt. Commun.* **30**, 3, 355 (1979).

- 11 - G.CARELLI, N.IOLI, A.MORETTI, D.PEREIRA, F.STRUMIA. Appl. Phys. B **44**, 111 (1987).
  
- 12 - N.IOLI, A.MORETTI, F.STRUMIA. Appl. Phys. B **48**, 305 (1989).

## *Capítulo IV*

### **RESULTADOS**

- Introdução
- Espectroscopia Fotoacústica
- Novas Linhas Laser IVL
- “Assignments” de Transições Laser IVL

## Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais e teóricos da tese. Inicialmente teremos as linhas de absorção IV obtidas pela **Espectroscopia Fotoacústica**, em seguida as **Novas Linhas Laser IVL**, e por fim os “**Assignments**” de **Transições Laser IVL**.

## Espectroscopia Fotoacústica

Como resultado da espectroscopia fotoacústica do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , obtivemos 69 transições de absorção, que são apresentadas na tabela 1. Em 32 destas linhas de absorção encontramos novas transições laser IVL. Interessante notar que 12 linhas coincidiram com fortes absorções fotoacústicas<sup>[1]</sup> ou transições IVL<sup>[2]</sup> do  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ , devendo, portanto, ser resultantes de contaminação. Nos apêndices A e B, temos um “Atlas” dos espectros fotoacústicos observados.

Tabela 1 - Linhas de Absorção Fotoacústica do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  (200mTorr)

Linha CO <sub>2</sub>	Offset (MHz)	Intensidade (mV/W)	Novas Linhas IVL
10R(40)	-30	0.4	1
	+80	0.6	1
10R(38)	-100	0.4	1
	0	0.5	#
	+90	0.3	1
10R(36)	-50	0.7	1
	+80	0.5	2
10R(34)	+50	0.3	-
10R(32)	-30	0.2	-
	>145	>0.5	-

Linha CO <sub>2</sub>	Offset (MHz)	Intensidade (mV/W)	Novas Linhas IVL
10P(10)	-70	0.1	-
	+50	0.2	-
10P(12)	-60	0.3	*
	+40	0.4	1
10P(14)	-30	0.7	2
	+70	0.5	*
10P(16)	0	0.3	*
	+60	0.4	2
10P(18)	-50	0.4	1
	+100	0.8	1
10P(20)	0	0.7	1
10P(22)	-100	0.4	*
	+90	0.3	-
10P(24)	-30	0.4	2
	>145	>0.4	-
10P(26)	-50	0.4	2
	+40	0.3	2
10P(28)	-80	0.2	-
	+40	0.3	2
10P(30)	-60	0.3	1
	+50	0.2	-
10P(32)	-50	0.2	-
	+100	0.3	1
10P(34)	0	0.2	-
	+100	0.2	*
10P(36)	-120	0.1	-
	+100	0.2	-
10P(38)	-70	0.1	-
10P(40)	0	0.1	-

# Com Linhas Laser Anteriormente Conhecidas

\* Provavelmente Pertencentes ao <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>OH

## Novas Linhas Laser IVL

Em nosso trabalho encontramos 46 novas transições laser IVL, caracterizadas quanto a comprimento de onda ( $\lambda$ ), dessintonia (Offset), pressão ideal, polaridade e intensidade relativas, conforme o capítulo III, que são apresentadas nas tabelas 2a e 2b.

Tabela 2a - Novos Laser IVL do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , obtidos com a banda 10R do  $\text{CO}_2$

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (mTorr)	Intensidade Relativa
10R(06)	314.1	+126		150	S
	427.2	+126	$\perp$	180	M
	81.8	+126	$\perp$	180	W
10R(08)	670.7	-54		180	M
10R(10)	783.3	-107	$\perp$	120	M
10R(14)	120.9	-52	$\perp$	210	M
10R(16)	109.3	-79	$\perp$	210	M
	472.3	+88		200	M
	216.3	+127	$\perp$	180	S
10R(18)	121.1	+53	$\perp$	210	M
10R(20)	118.1	-101	$\perp$	150	M
	159.4	-57		190	S
	211.6	-38	$\perp$	210	M
	241.4	+97	$\perp$	190	S
10R(22)	211.0	+92		120	M
10R(24)	57.3	-83	$\perp$	160	M
10R(36)	235.3	-41	$\perp$	150	M
	427.3	+88	$\perp$	210	S
	300.5	+88		150	M
10R(38)	123.7	-102		210	M
	322.5	+89		120	W
10R(40)	521.6	-32		120	W
	156.5	+80	$\perp$	180	M

Tabela 2a - Novos Laser IVL do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , obtidos com a banda 10P do  $\text{CO}_2$ 

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (mTorr)	Intensidade Relativa
10P(06)	591.1	-69		150	VS
	1194.0	-69		150	S
	84.7	+88	$\perp$	180	M
	522.7	+88		150	M
10P(08)	149.2	-104	$\perp$	180	M
10P(12)	92.9	+41	$\perp$	240	M
10P(14)	193.3	-21		180	VS
	343.3	-21	$\perp$	180	S
10P(16)	222.1	+63		180	S
	475.1	+63	$\perp$	210	M
10P(18)	115.2	-42	$\perp$	210	M
	347.0	+109		180	S
10P(20)	335.6	+8		210	S
10P(24)	132.7	-28		210	M
	335.1	-28		150	M
10P(26)	170.9	-116		180	W
	322.4	-53		240	S
	101.9	+34	$\perp$	210	S
	351.8	+34		150	M
10P(28)	139.0	+40		210	M
	298.6	+40		180	W
10P(30)	261.2	-64		180	M
10P(32)	202.6	+104		120	M

Todas estas linhas podem ser vistas no "Atlas", apêndice A e B. Um resumo geral com todas as linhas laser IVL conhecidas do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  é apresentado no apêndice C.

## “Assignments” de Transições Laser IVL

A identificação dos números quânticos associados a transições IVL foi feita através da comparação direta entre as linhas medidas e as calculadas no Modelo Torso-Roto-Vibracional (Capítulo II). Para estes cálculos utilizamos os parâmetros moleculares, para o estado fundamental ( $v=0$ ) e excitado do estiramento CO ( $v=1$ ), apresentados na tabela 3. Por falta de valores melhores, esses parâmetros serão, na maioria, os mesmos do  $\text{CD}_3\text{OD}^{[3]}$ , que é o isótopo mais parecido com o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ .

Tabela 3 - Parâmetros Moleculares.

Parâmetros	$\text{CD}_3\text{OD}$		$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$		Unidades
	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$	$v = 1$	
Ib	44.3764	44.3764	45.2360 <sup>#</sup>	45.6145 <sup>#</sup>	$10^{-40} \text{ g.cm}^2$
Ic	46.7488	46.7488	47.6194 <sup>#</sup>	48.0179 <sup>#</sup>	
Iab	1.3363	1.3363	1.3363	1.3363	
Ia <sub>1</sub>	2.3384	2.3384	2.3384	2.3384	
Ia <sub>2</sub>	10.6173	10.6173	10.6173	10.6173	
V <sub>3</sub>	362.06	362.06	361.8 <sup>*</sup>	372.0 <sup>*</sup>	$\text{cm}^{-1}$
V <sub>6</sub>	-1.27	-1.27	-1.27	-1.27	
D <sub>KK</sub>	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	
k <sub>1</sub>	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	
k <sub>2</sub>	$-4.68 \cdot 10^{-4}$	$-4.68 \cdot 10^{-4}$	$-4.68 \cdot 10^{-4}$	$-4.68 \cdot 10^{-4}$	
k <sub>3</sub>	$-13.19 \cdot 10^{-4}$	$-13.19 \cdot 10^{-4}$	$-13.19 \cdot 10^{-4}$	$-13.19 \cdot 10^{-4}$	
k <sub>4</sub>	$-23.73 \cdot 10^{-4}$	$-23.73 \cdot 10^{-4}$	$-23.73 \cdot 10^{-4}$	$-23.73 \cdot 10^{-4}$	
k <sub>5</sub>	$52.16 \cdot 10^{-4}$	$52.16 \cdot 10^{-4}$	$52.16 \cdot 10^{-4}$	$52.16 \cdot 10^{-4}$	
k <sub>6</sub>	$23.04 \cdot 10^{-4}$	$23.04 \cdot 10^{-4}$	$23.04 \cdot 10^{-4}$	$23.04 \cdot 10^{-4}$	
k <sub>7</sub>	0	0	0	0	
F <sub>v</sub>	$-1.6838 \cdot 10^{-3}$	$-1.6838 \cdot 10^{-3}$	$-1.6838 \cdot 10^{-3}$	$-1.6838 \cdot 10^{-3}$	
G <sub>v</sub>	$-54.327 \cdot 10^{-6}$	$-54.327 \cdot 10^{-6}$	$-54.327 \cdot 10^{-6}$	$-54.327 \cdot 10^{-6}$	
L <sub>v</sub>	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	
D <sub>JK</sub>	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	
D <sub>JJ</sub>	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	

Os valores  $I_b$  e  $I_c$ , assinalados por (#), foram estimados a partir das eq. 1b e 1c do capítulo II. Os valores de  $V_3$  (\*), foram obtidos pela comparação entre o  $CD_3OH$ <sup>[1]</sup> e o  $^{13}CD_3OH$ <sup>[2]</sup>. Com estes parâmetros foi possível, pela primeira vez, fazer propostas de “assignments” para transições laser IVL da molécula de  $^{13}CD_3OD$ . Um total de 12 linhas laser tiveram seus números quânticos propostos e são apresentadas na tabela 4, segundo a notação  $\tau(n,K,J)$ . Outras 7 linhas foram previstas teoricamente pelas regras de seleção de transição de dipolo elétrico, polarização e energia, e aguardam verificação experimental.

Tabela 4 - Propostas de “Assignments” de Linhas Laser IVL do  $^{13}CD_3OD$ 

Linha do $CO_2$	Absorção IR ( $v = 0$ )	Transição Laser IVL ( $v = 1$ )	Teórico ( $cm^{-1}$ )	Experim. ( $cm^{-1}$ )
10P(06) - 69MHz	P(0,02,15)	$E_1(0,02,14) \rightarrow (0,02,13)$ $\rightarrow (0,03,13)$ $\rightarrow (0,01,14)$ $\rightarrow (0,01,13)$	16.7535 8.8323 3.8362 19.7341	16.92 8.38 * *
10P(14) - 21MHz	P(0,10,20)	$E_1(0,10,19) \rightarrow (0,09,19)$ $\rightarrow (0,09,18)$ $\rightarrow (0,10,18)$	29.2926 51.9535 22.6617	29.13 51.73 *
10P(16) + 63MHz	P(0,07,21)	$E_1(0,07,20) \rightarrow (0,06,20)$ $\rightarrow (0,06,19)$ $\rightarrow (0,07,19)$	21.3404 45.2121 23.8637	21.05 45.02 *
10P(24) - 28MHz	P(0,15,26)	$A(0,15,25) \rightarrow (0,15,24)$ $\rightarrow (0,14,24)$ $\rightarrow (0,14,25)$	29.8573 75.6433 45.8594	29.84 75.36 *
10P(28) + 40MHz	P(0,13,29)	$A(0,13,28) \rightarrow (0,13,27)$ $\rightarrow (0,12,27)$ $\rightarrow (0,12,28)$	33.3181 73.0494 39.7143	33.49 71.94 *
10R(36) + 88MHz	R(0,08,08)	$E_2(0,08,09) \rightarrow (0,07,09)$ $\rightarrow (0,07,08)$ $\rightarrow (0,08,08)$	22.0934 32.8389 10.7455	23.40 33.28 *

\* Linhas Previstas

## Referências

- 1 - J.C.S.MORAES. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1992).
- 2 - J.C.S.MORAES, E.M.TELLES, F.C.CRUIZ, A.SCALABRIN, D.PEREIRA, C.GARELLI, N.IOLI, A.MORETTI, F.STRUMIA. Inter. Journ. of Infr. and MM Waves, **12**, 12, (1991).
- 3 - D.PEREIRA. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1985).

## *Capítulo V*

### **CONCLUSÃO**

## Conclusão

A molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  mostrou-se um meio ativo para laser IVL bastante eficiente, comparável aos demais isótopos do metanol, desde que controlada a contaminação de amostras pelo vapor de água e impurezas que contenham hidrogênio.

Para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  eram conhecidas 59 linhas laser IVL bombeadas pelas bandas 9R, 9P, 10R, 10P e 10SR do laser de  $\text{CO}_2$ . Neste trabalho descobrimos 46 novas linhas laser, com comprimentos de ondas entre  $57.3\mu\text{m}$  e  $1194.0\mu\text{m}$ , bombeadas pelas bandas 10R e 10P do  $\text{CO}_2$ . Como consequência, um total de 105 linhas laser IVL são agora conhecidas para o  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ . Este sucesso deve-se, em boa parte, à utilização do laser guia de onda de  $\text{CO}_2$ , com sintonizabilidade de 290MHz.

A espectroscopia fotoacústica desempenhou um papel fundamental como guia das transições de absorção. Foram encontradas 69 linhas de absorção, das quais 32 apresentaram novas emissões laser IVL.

Com a utilização do modelo torso-roto-vibracional e de constantes moleculares por nós estimadas, pudemos fazer a proposição dos números quânticos (“assignments”) de 12 transições laser IVL, trabalho inédito para esta molécula.

Estes resultados servem também de incentivo à novas pesquisas com a molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$  entre as quais destacamos:

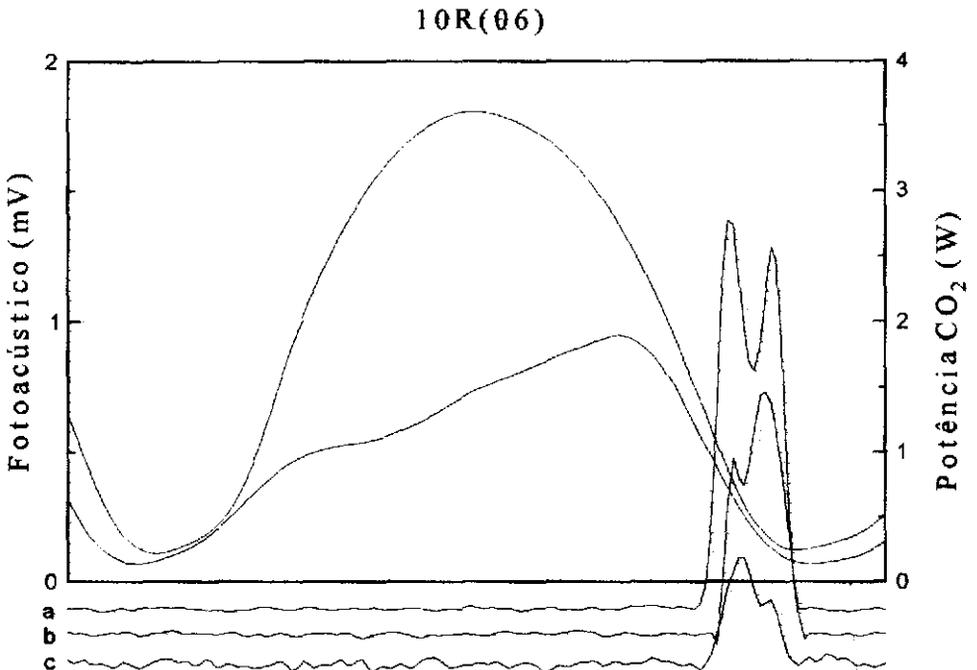
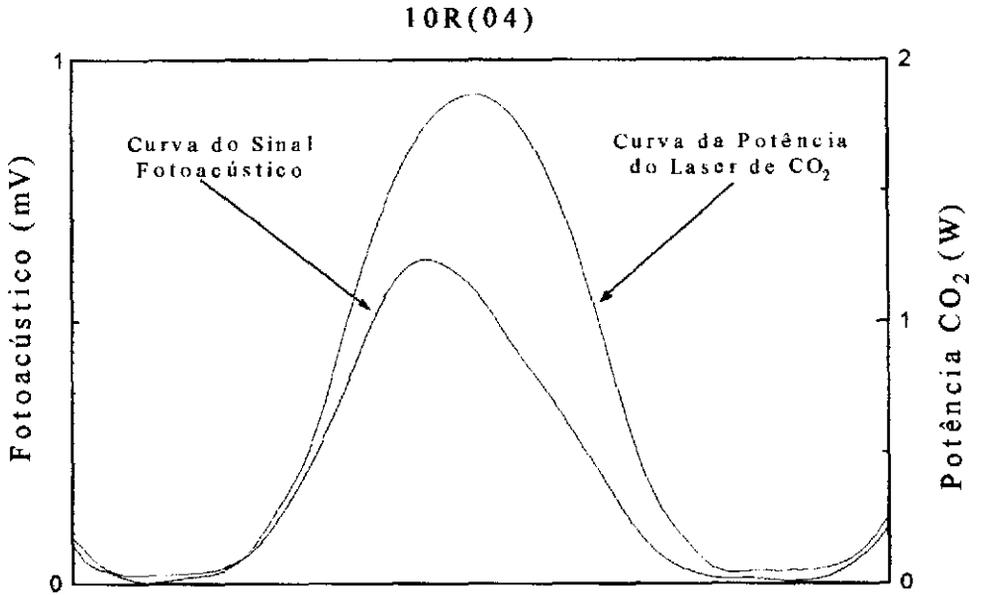
- Bombeamento com as bandas 9P e 9R do laser guia de onda de  $\text{CO}_2$ ;
- Bombeamento com laser de  $\text{CO}_2$  de bandas sequenciais, bandas quentes e selados com variações isotópicas ( $^{13}\text{CO}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ );
- Medidas de frequências utilizando a técnica heterodina, que permite precisão de 2 partes em  $10^7$ ;
- Estudos de Efeitos Stark, Hanle Não-Linear, Zeeman, etc.

## *Apêndices*

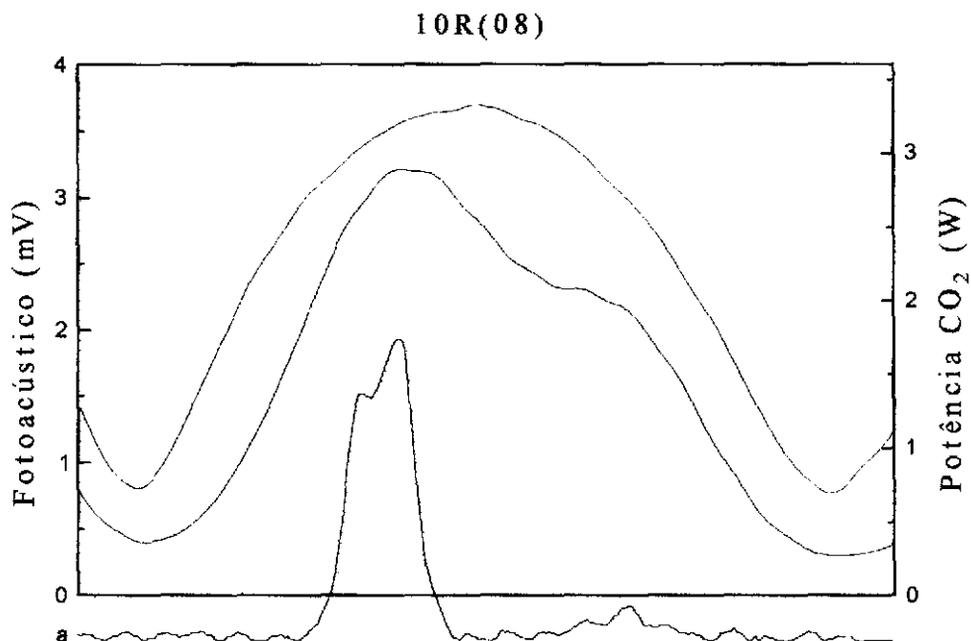
- Apêndice A: “Atlas” dos Bombeamentos na Banda 10R
- Apêndice B: “Atlas” dos Bombeamentos na Banda 10P
- Apêndice C: Resumo das Linhas Laser IVL do  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$
- Apêndice D: Fonte de Alta Tensão com Resposta Rápida

# Apêndice A: "Atlas" dos Bombeamentos na Banda 10R

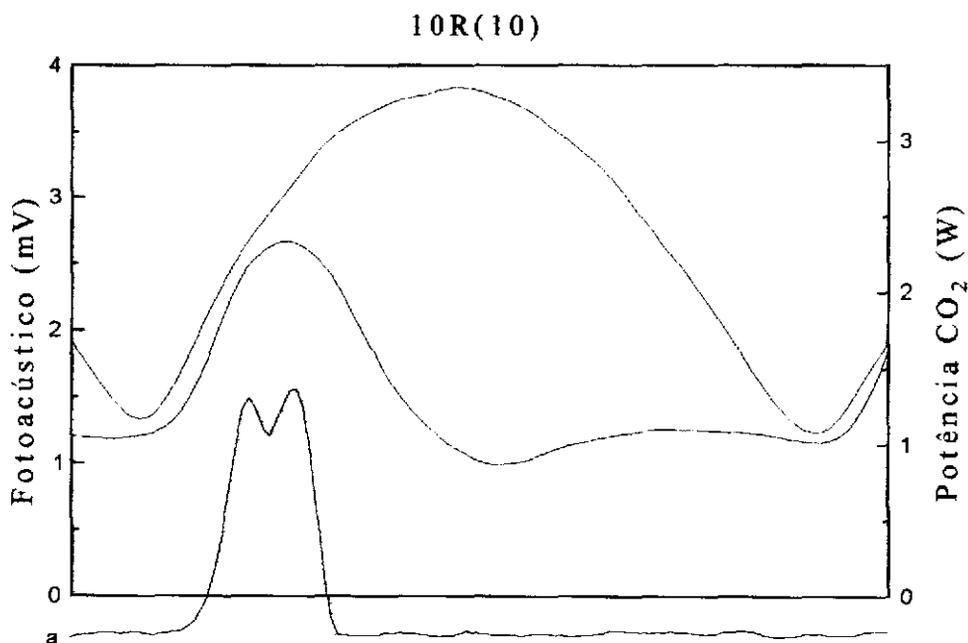
Contendo: Curva da Potência do Laser de CO<sub>2</sub> (em vermelho), Sinal Fotoacústico (em azul) e Emissões Laser IVL (em preto).



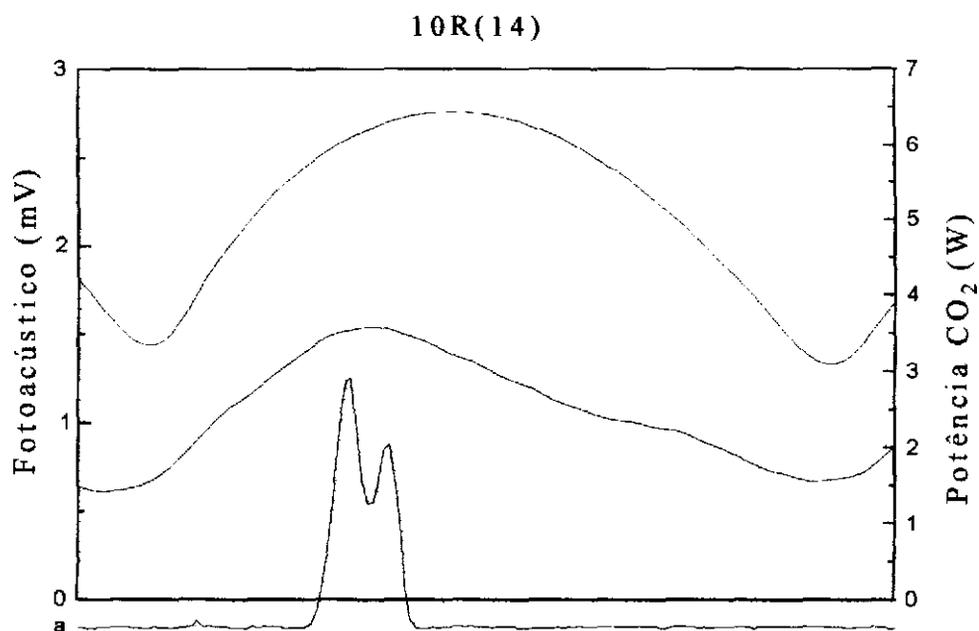
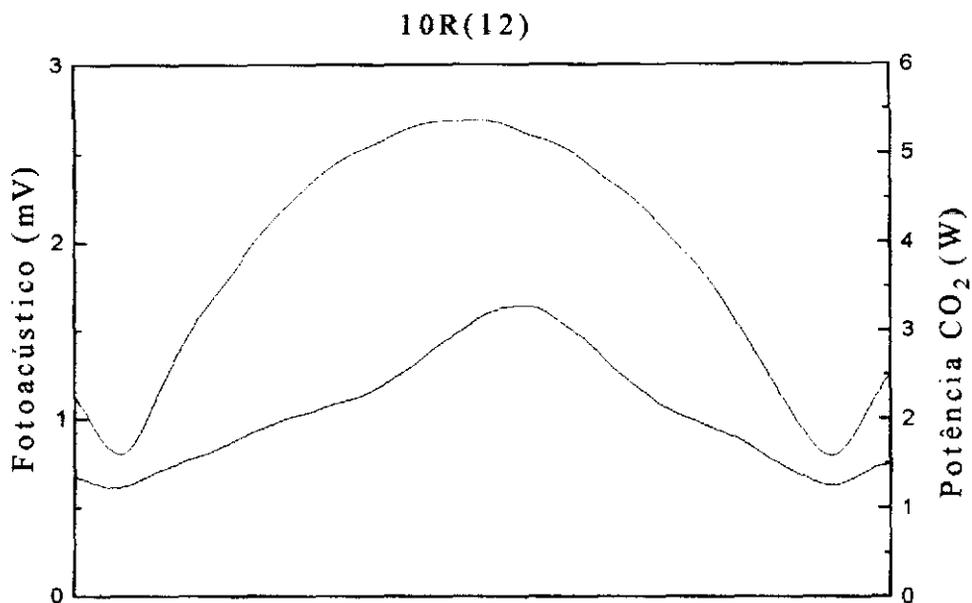
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	314.1	+126	//	150	S
b	427.2	+126	$\perp$	180	M
c	81.8	+126	$\perp$	180	W



Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	670.7	-54	//	180	M

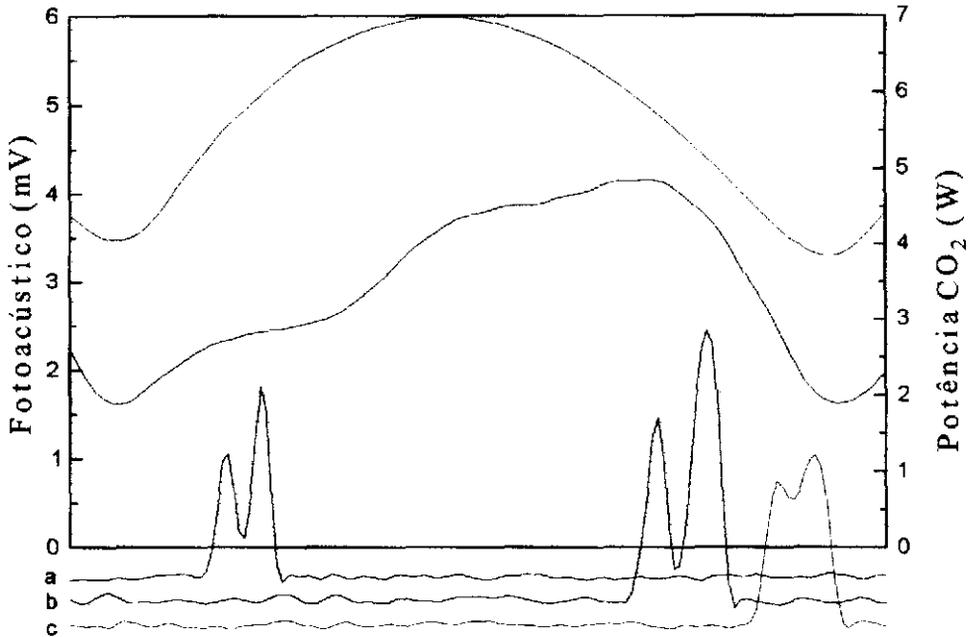


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	783.3	-107	$\perp$	120	M



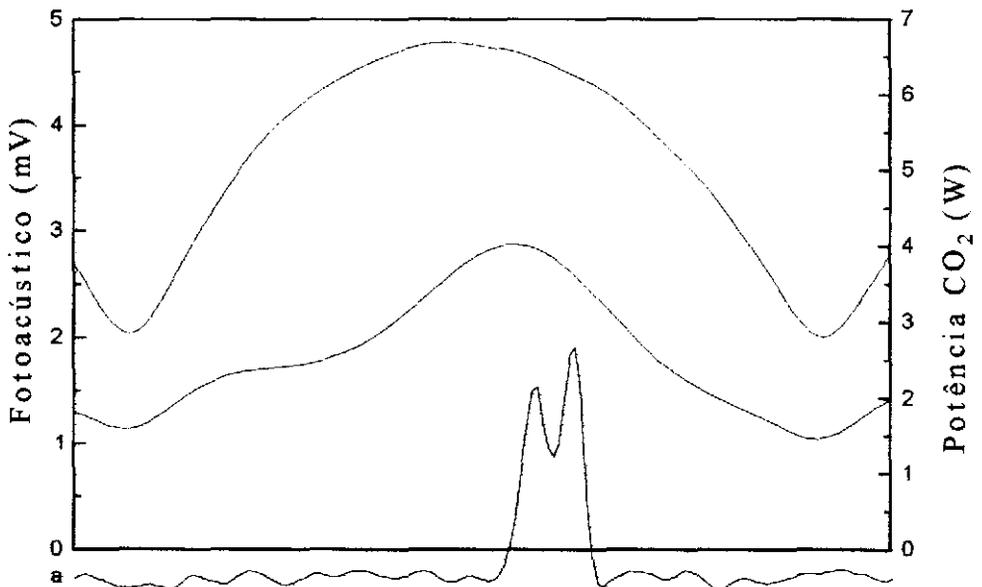
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	120.9	-52	$\perp$	210	M

10R(16)



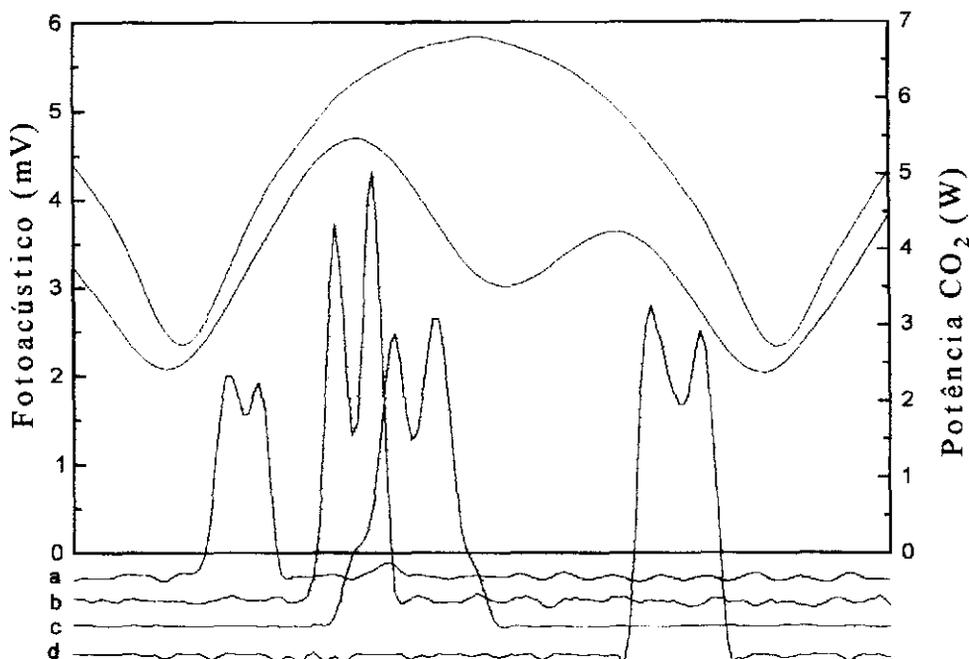
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	109.3	-79	$\perp$	210	M
b	472.3	+88	//	200	M
c	216.3	+127	$\perp$	180	S

10R(18)



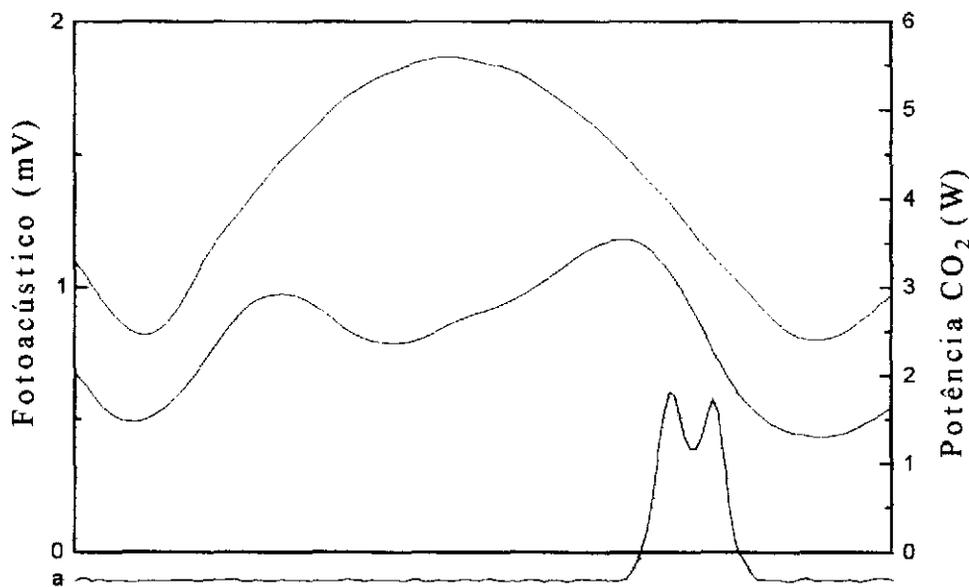
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	121.1	+53	$\perp$	210	M

10R(20)

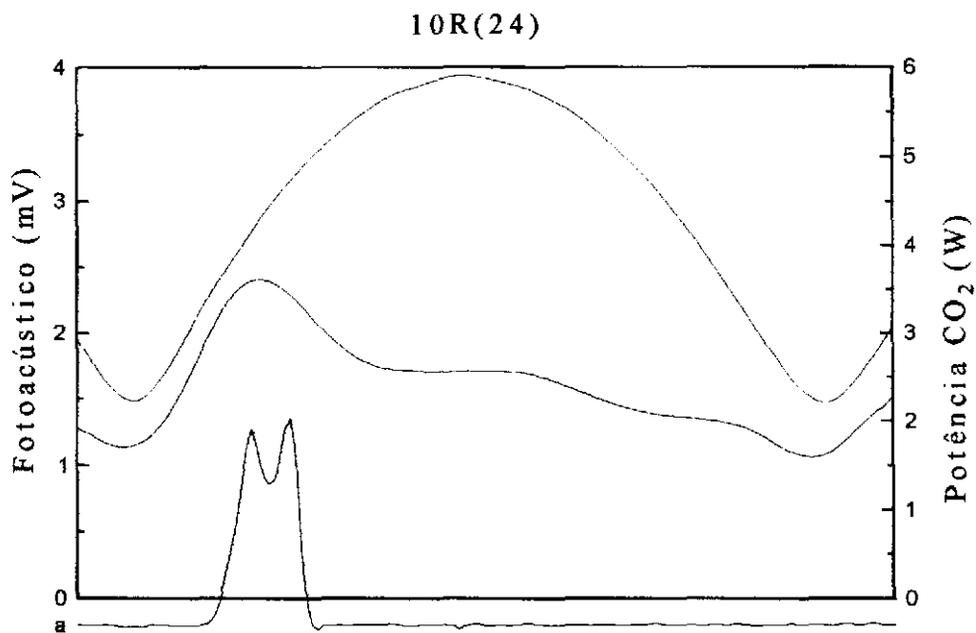


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	118.1	-101	$\perp$	150	M
b	159.4	-57	$\parallel$	190	S
c	211.6	-38	$\perp$	210	M
d	241.4	+97	$\perp$	190	S

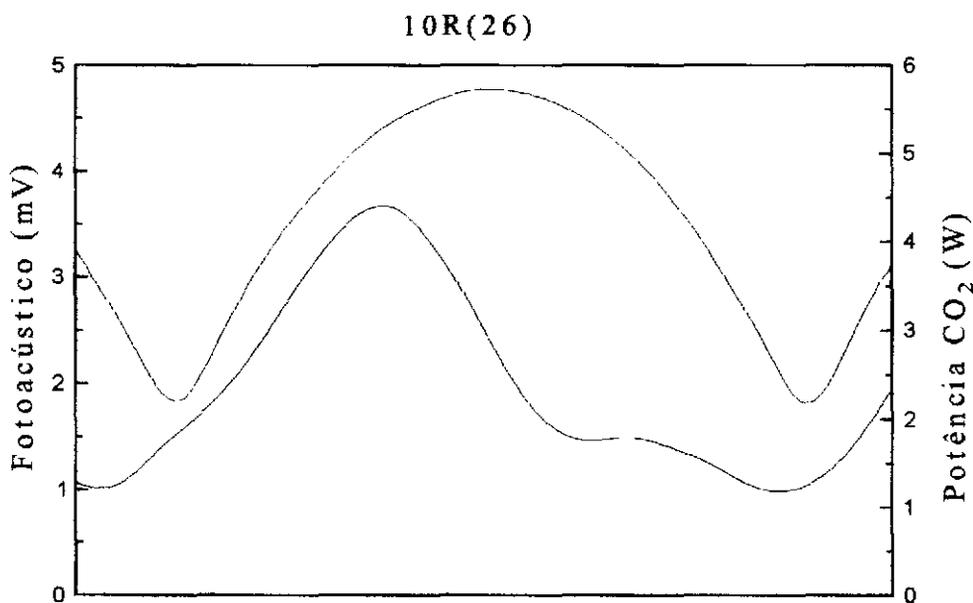
10R(22)



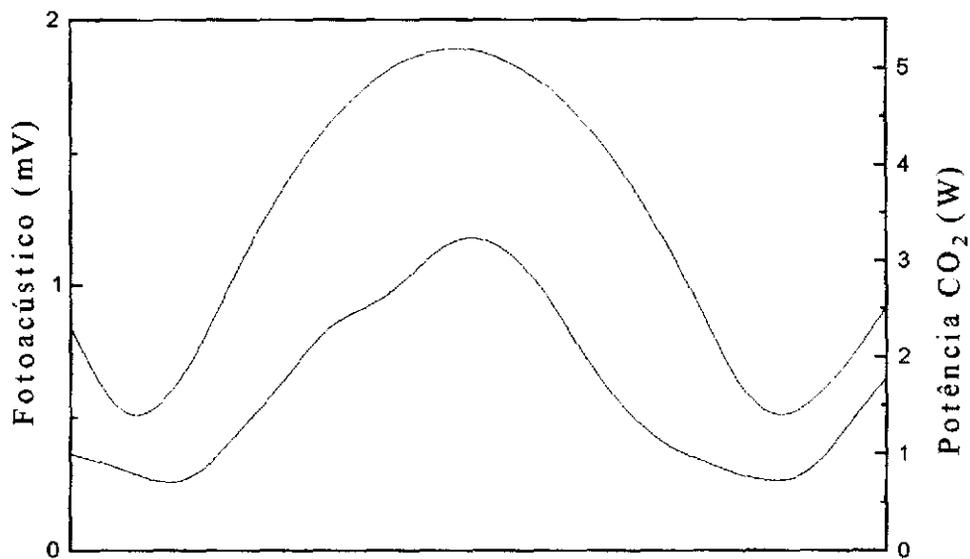
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	211.0	+92	$\parallel$	120	M



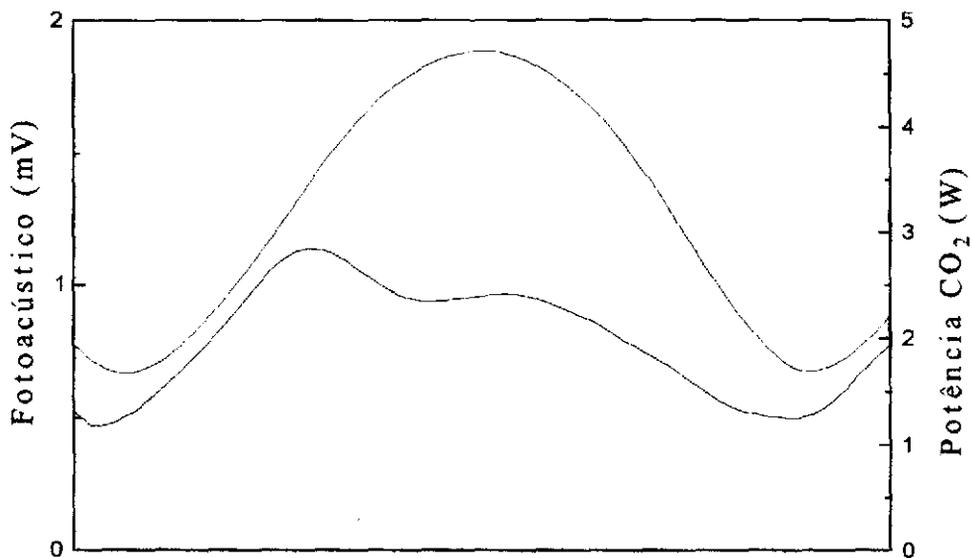
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	57.3	-83	$\perp$	160	M



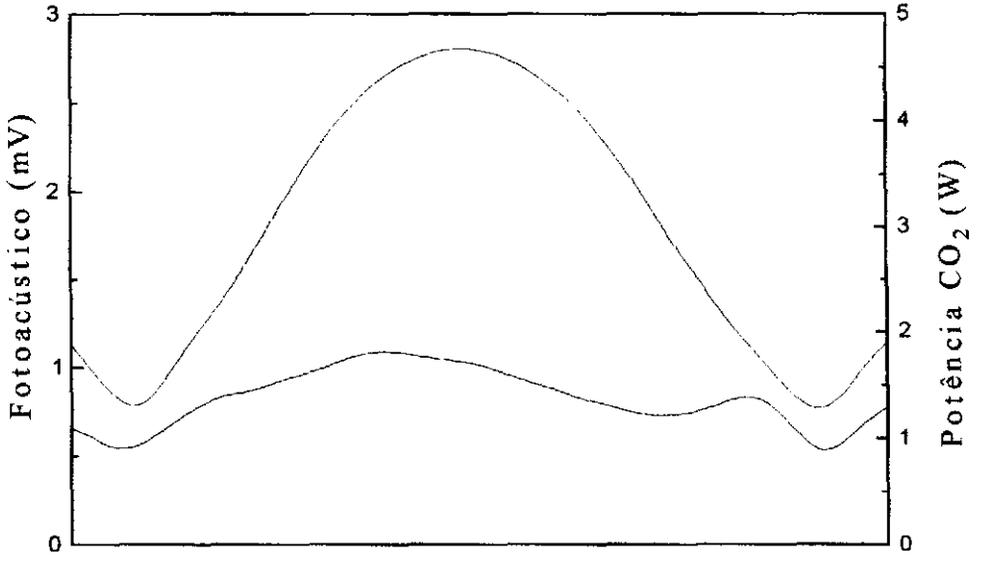
10R(28)



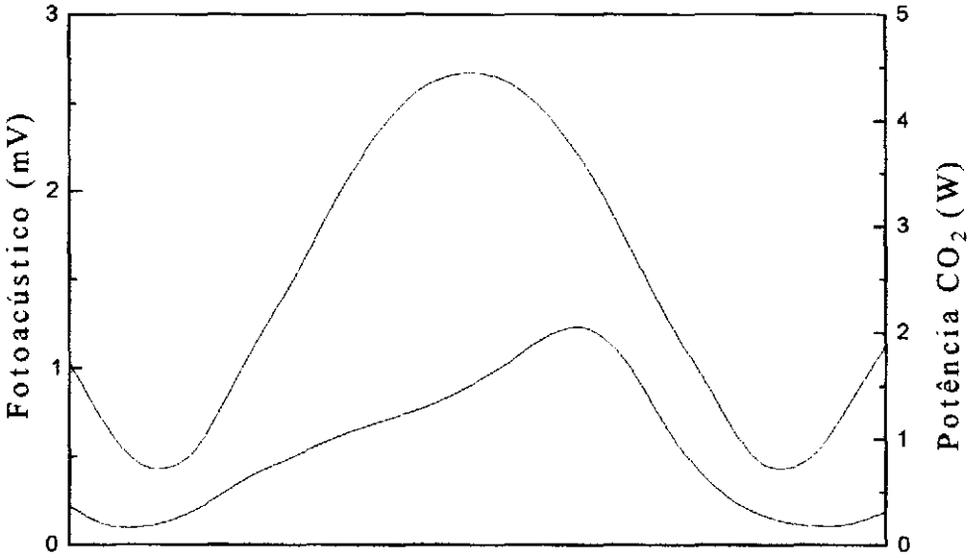
10R(30)



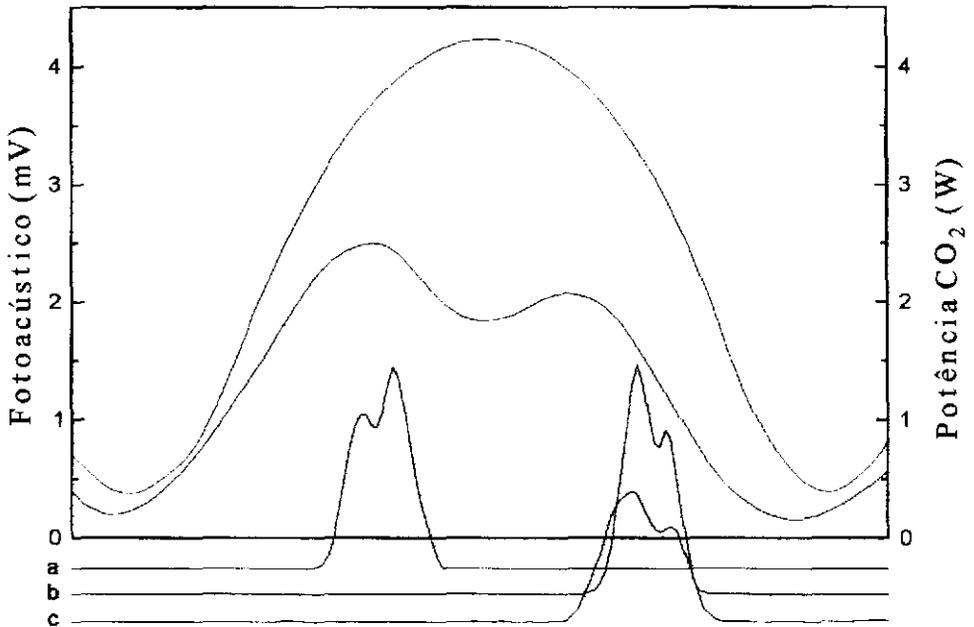
10R(32)



10R(34)

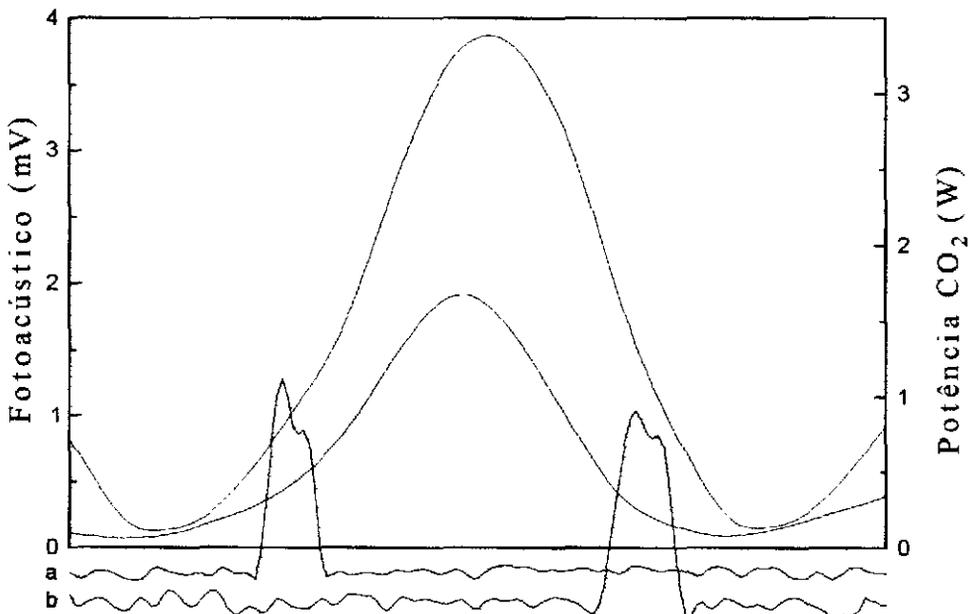


10R(36)

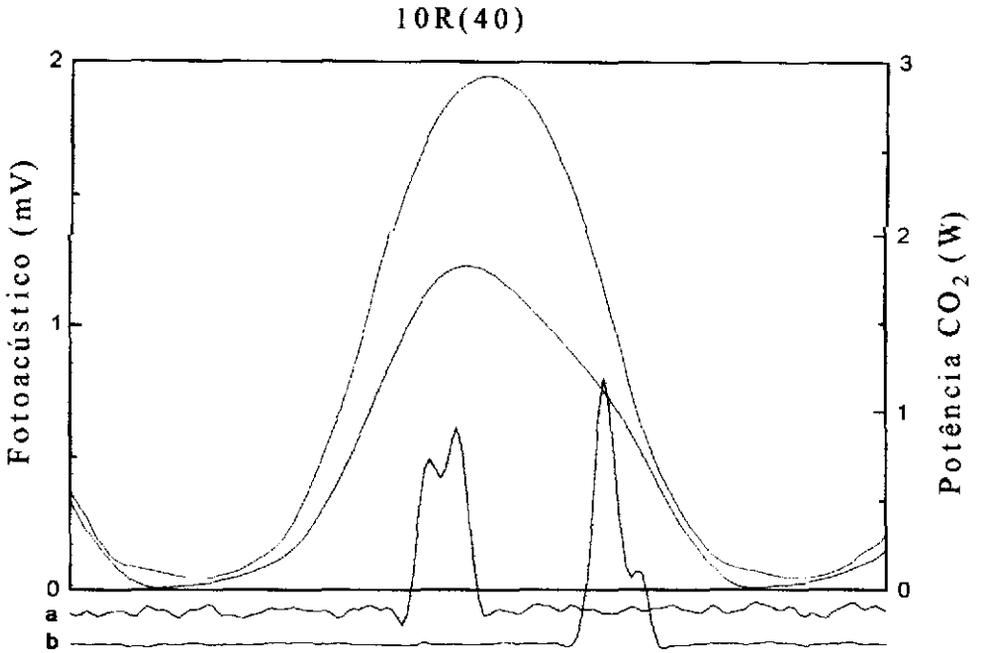


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	235.3	-41	$\perp$	150	M
b	427.3	+88	$\perp$	210	S
c	300.5	+88	$\parallel$	150	M

10R(38)



Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	123.7	-102	$\parallel$	210	M
b	322.5	+89	$\parallel$	120	W

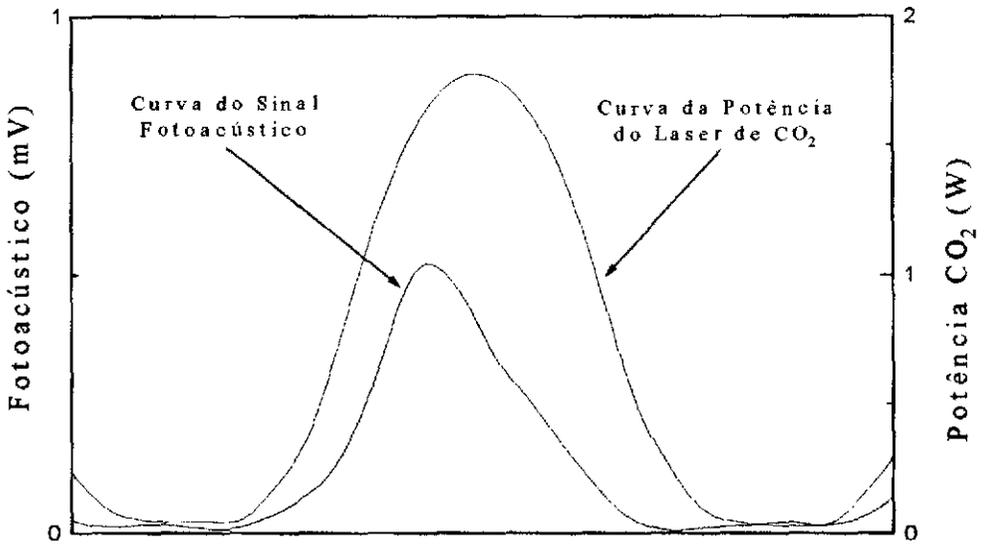


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	521.6	-32	//	120	W
b	156.5	+80	$\perp$	180	M

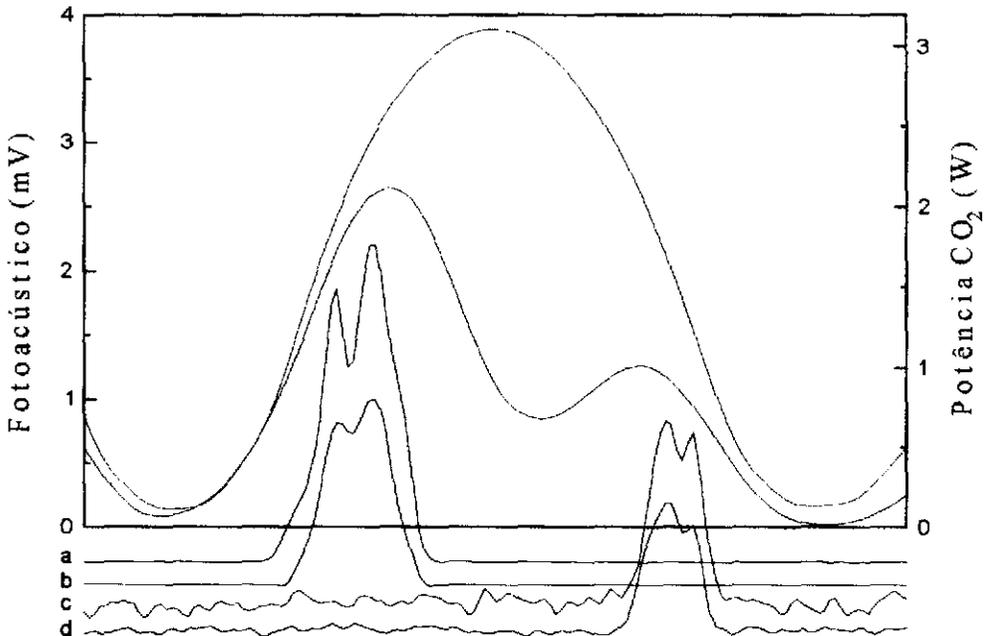
## Apêndice B: “Atlas” dos Bombeamentos na Banda 10P

Contendo: Curva da Potência do Laser de CO<sub>2</sub> (em vermelho), Sinal Fotoacústico (em azul) e Emissões Laser IVL (em preto).

10P(04)

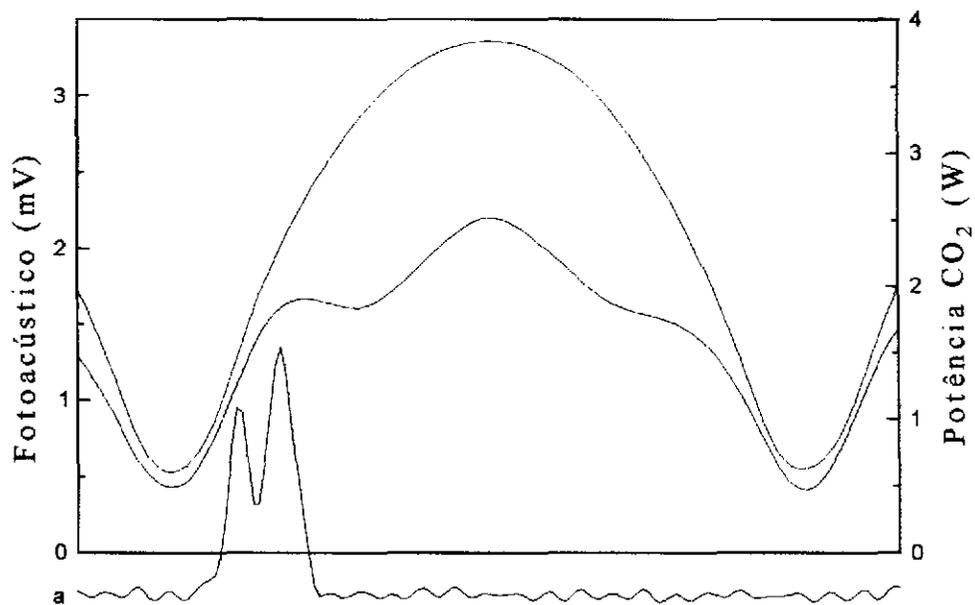


10P(06)



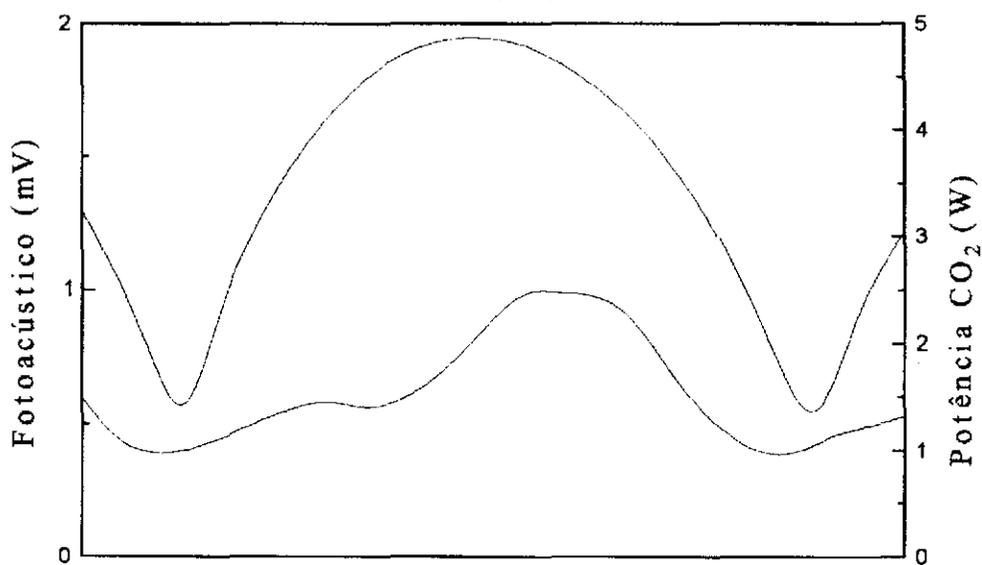
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	591.1	-69	//	150	VS
b	1194.0	-69	//	150	S
c	84.7	+88	$\perp$	180	M
d	522.7	+88	//	150	M

10P(08)

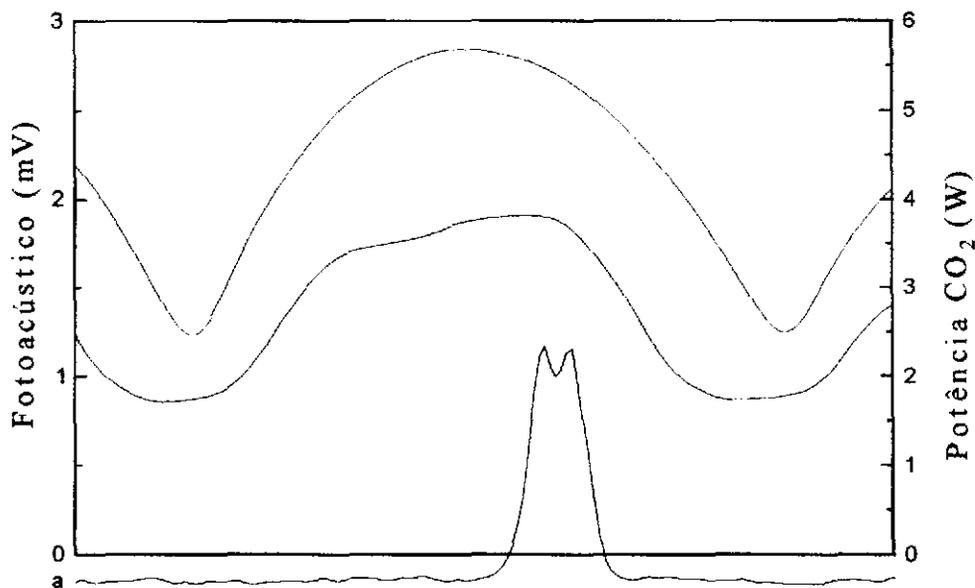


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	149.2	-104	$\perp$	180	M

10P(10)

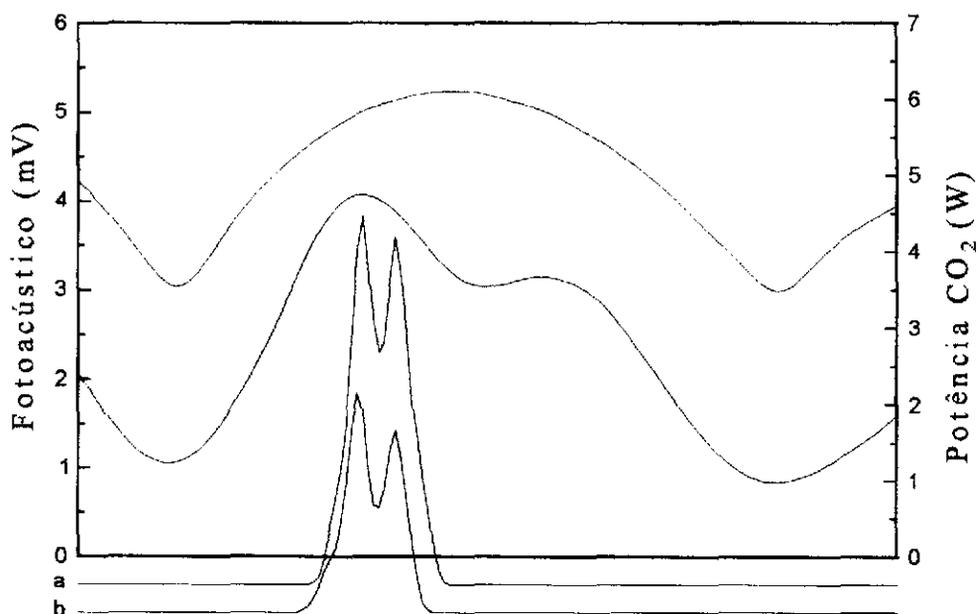


10P(12)



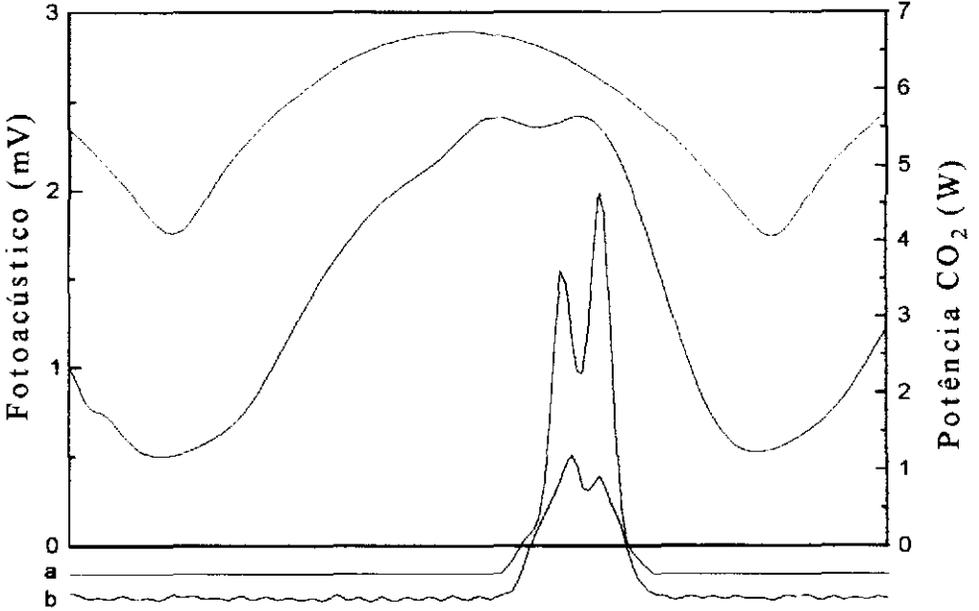
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	92.9	+41	$\perp$	240	M

10P(14)



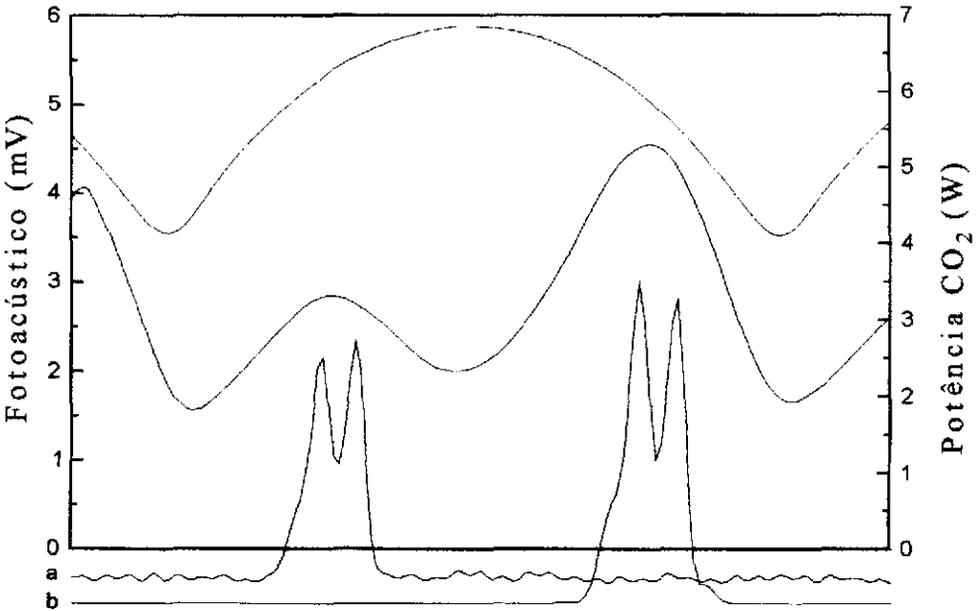
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	193.3	-21	//	180	VS
b	343.3	-21	$\perp$	180	S

10P(16)

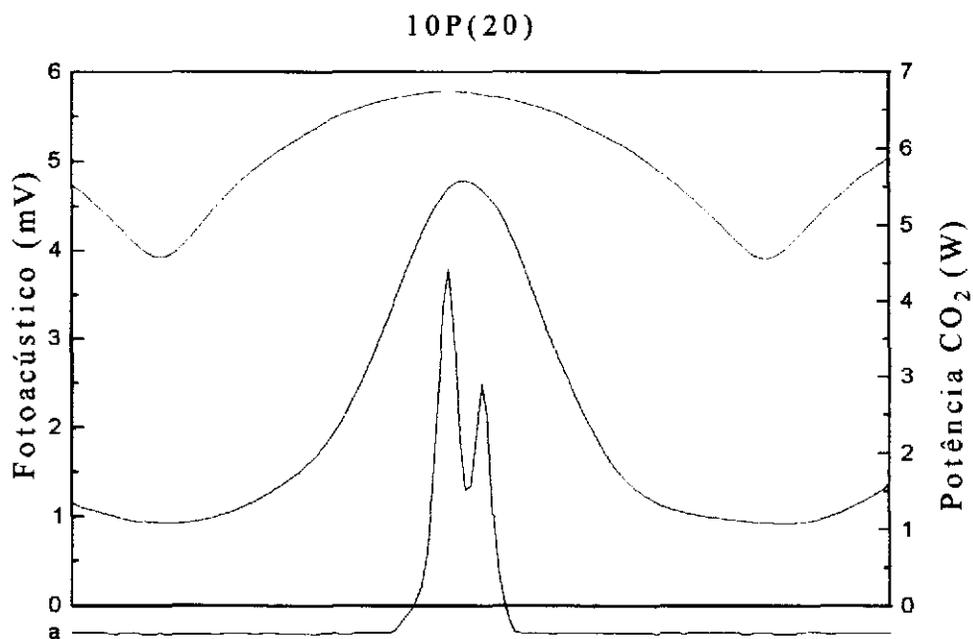


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	222.1	+63	//	180	S
b	475.1	+63	$\perp$	210	M

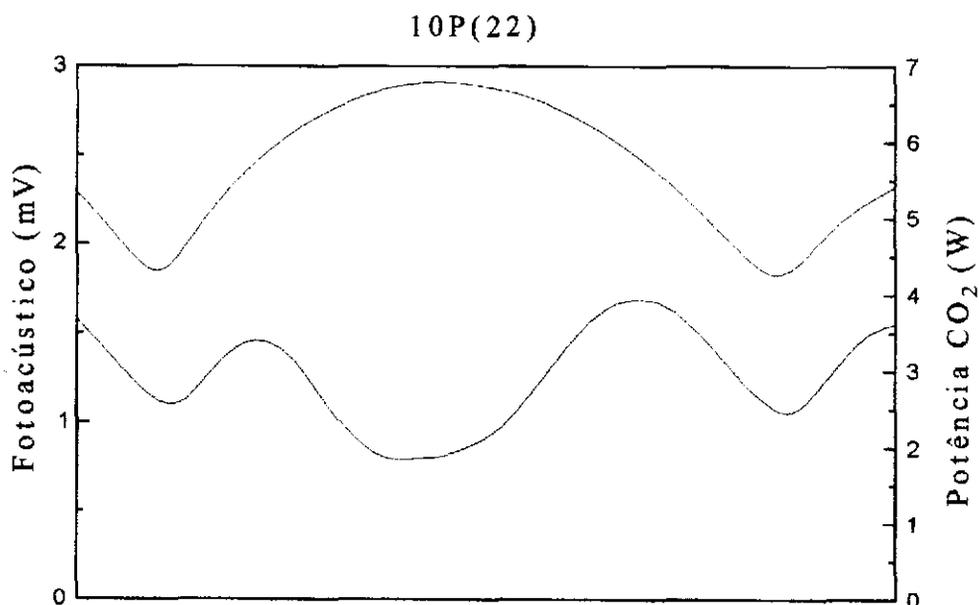
10P(18)

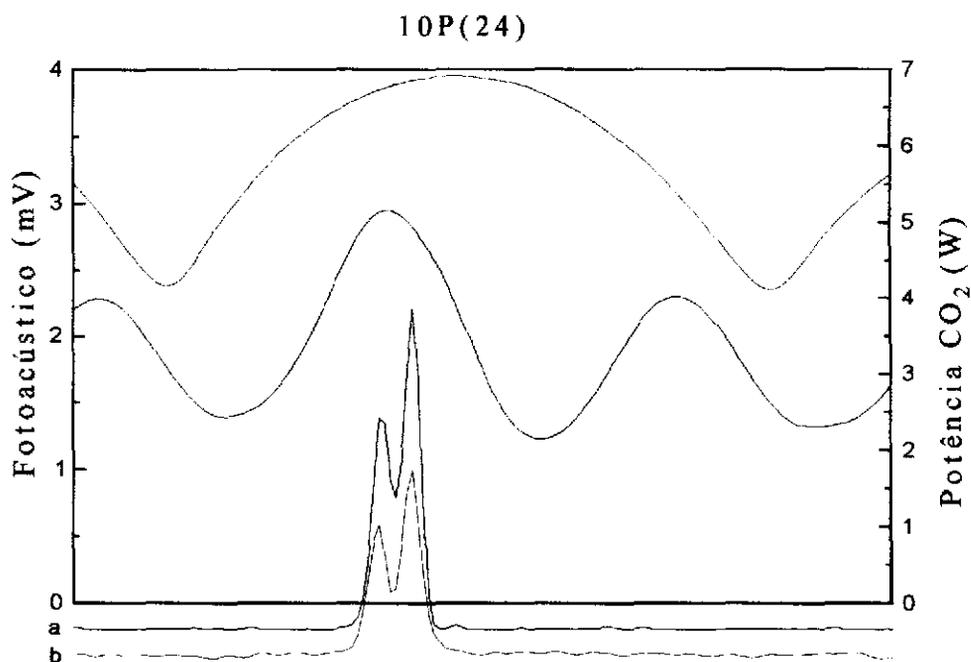


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	115.2	-42	$\perp$	210	M
b	347.0	+109	//	180	S

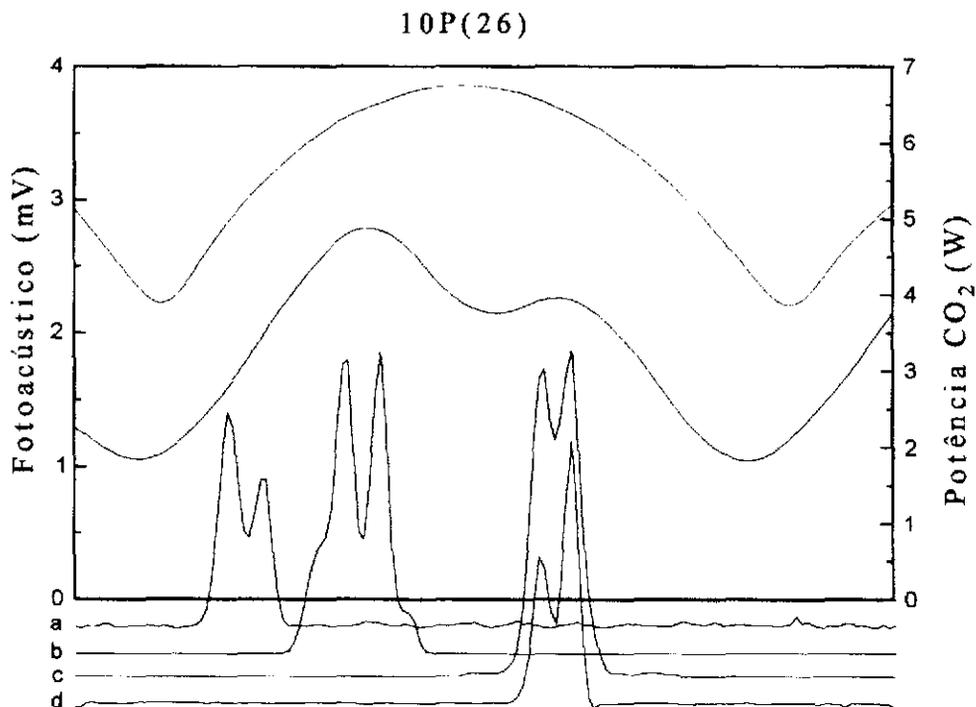


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	335.6	+8	//	210	S



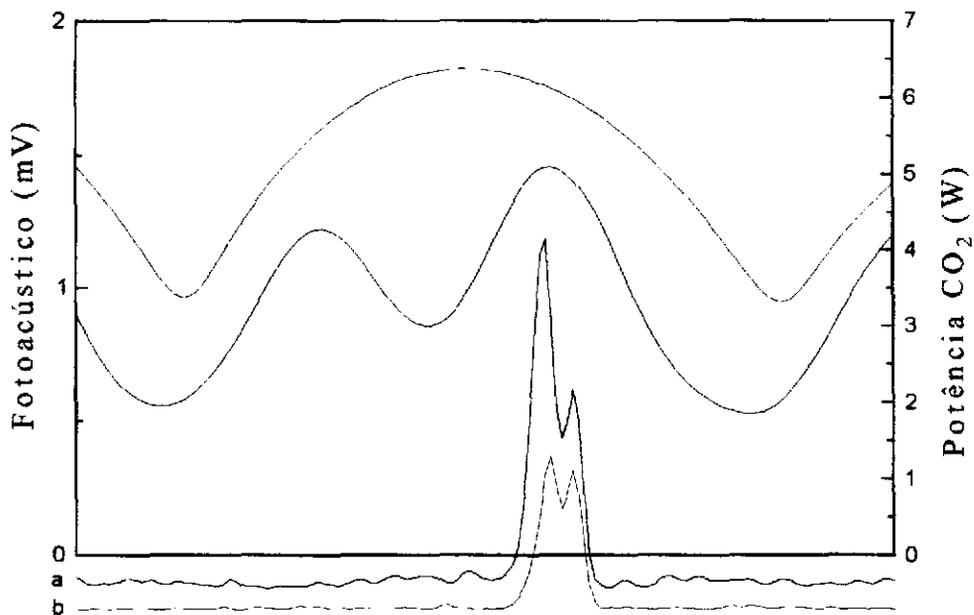


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	132.7	-28	//	210	M
b	335.1	-28	//	150	M



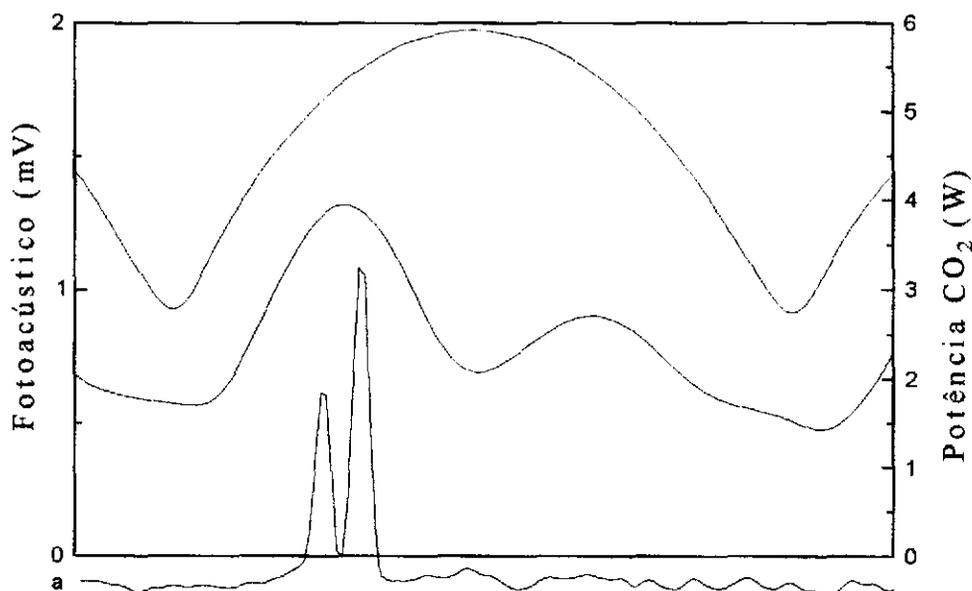
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	170.9	-116	//	180	W
b	322.4	-53	//	240	S
c	101.9	+34	$\perp$	210	S
d	351.8	+34	//	150	M

10P(28)

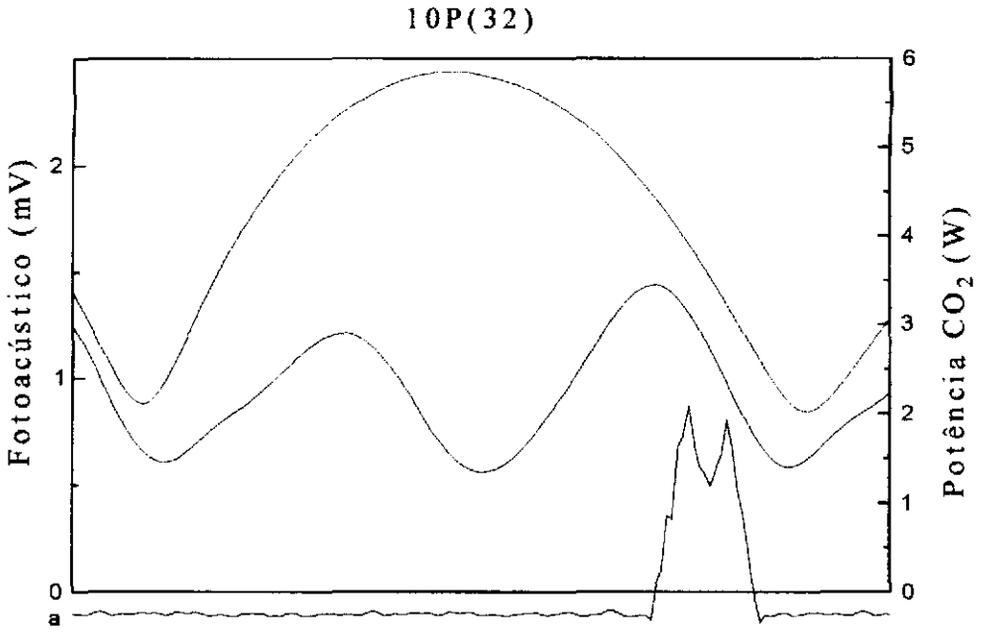


Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	139.0	+40	//	210	M
b	298.6	+40	//	180	W

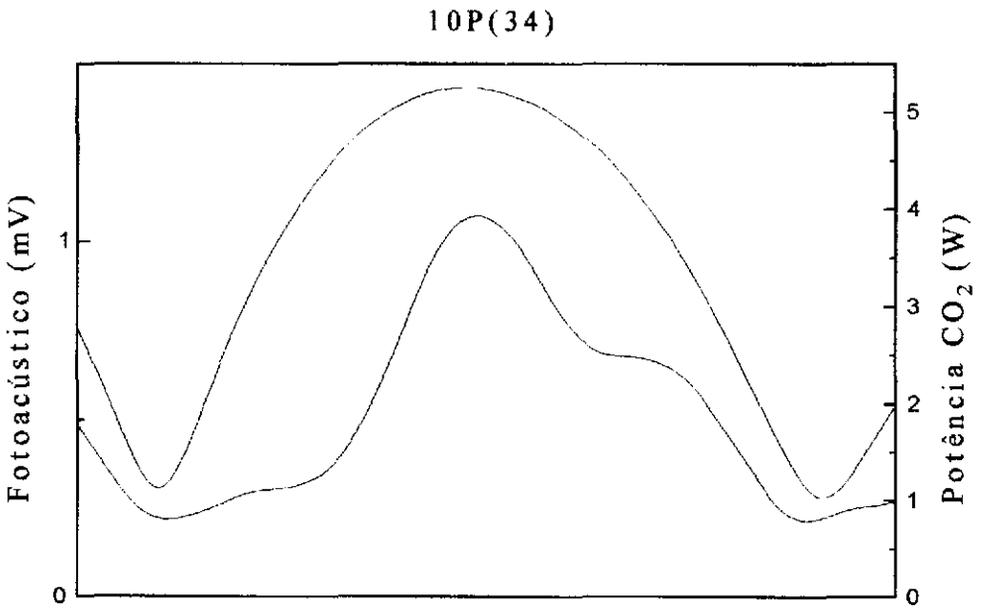
10P(30)



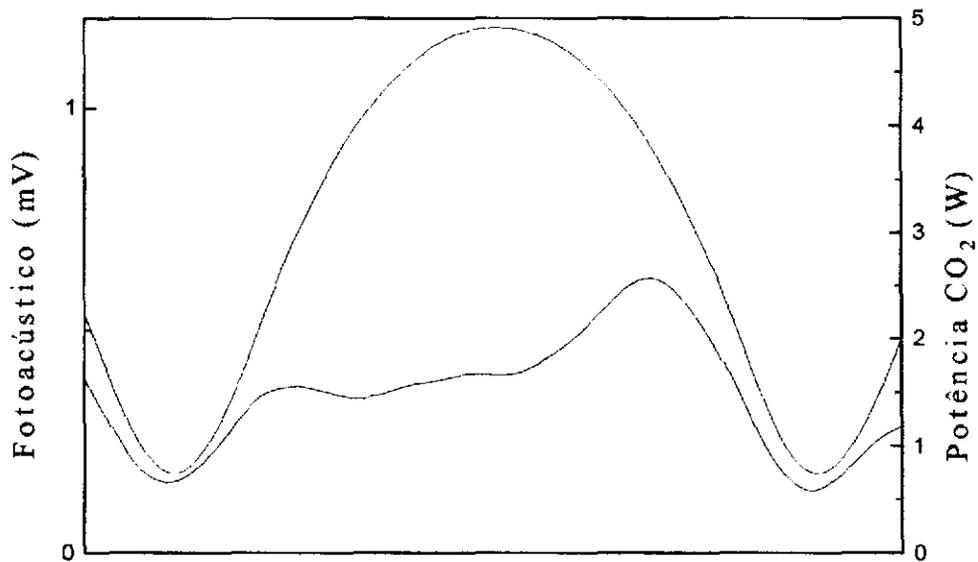
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	261.2	-64	//	180	M



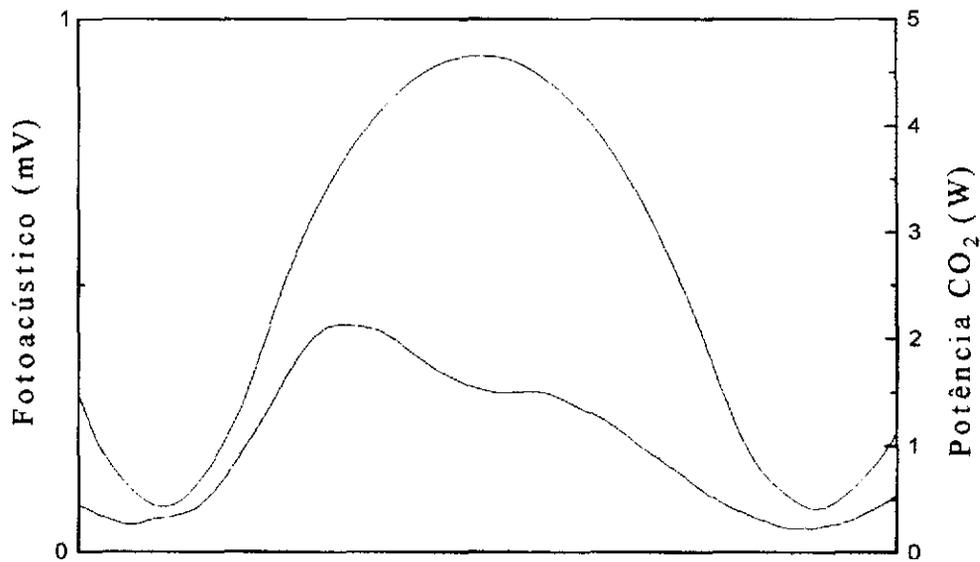
Linha	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Polaridade	Pressão (mTorr)	Intensidade
a	202.6	+104	//	120	M

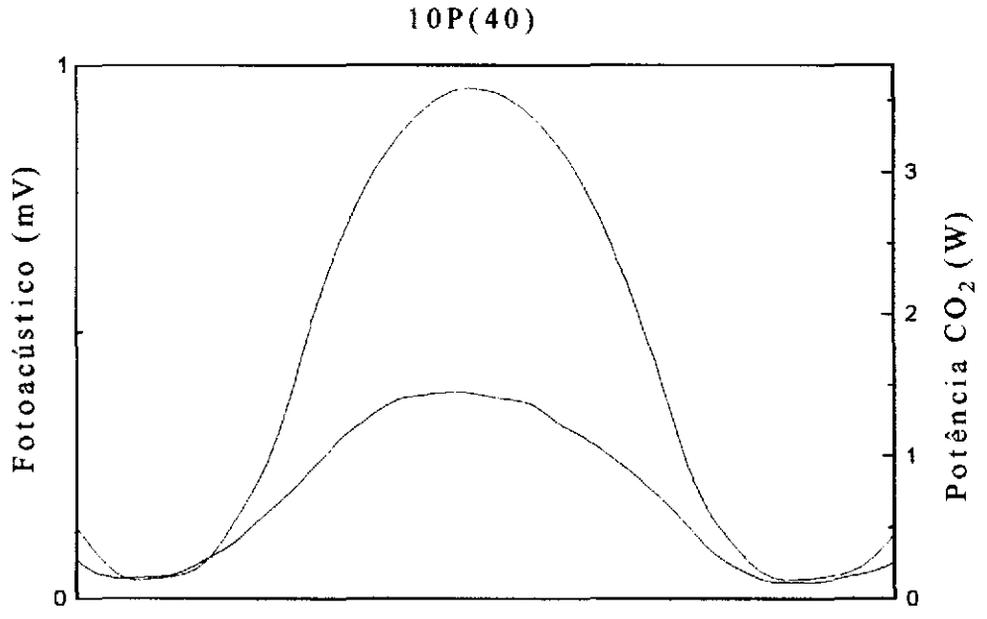


10P(36)



10P(38)





## Apêndice C: Resumo das Linhas Laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Existem atualmente 105 transições laser conhecidas para a molécula de  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ , que podem ser separadas conforme a banda de bombeamento (9R, 9P, 10R, 10SR ou 10P) do laser de  $\text{CO}_2$ .

### Linhas Bombeadas pela Banda 9R do Laser de $\text{CO}_2$ .

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
9R(10)	75.5		$\perp$	90	W	ref 1
9R(14)	82.4	+20	$\perp$	150	S	ref 2
	561.8	+20	$\parallel$	150	M	ref 2
	99.8	+20	$\parallel$	150	W	ref 2
9R(20)	241.6		$\parallel$	100	W	ref 1
	417.3		$\parallel$	100	W	ref 1
9R(22)	175.1		$\parallel$	90	W	ref 1
9R(24)	75.27	+14	$\parallel$	180	S	ref 1
9R(26)	353.1		$\perp$	120	S	ref 1
9R(28)	227.0		$\perp$	120	M	ref 1
9R(32)	150.3		$\parallel$	130	W	ref 1
9R(34)	82.1		$\parallel$	130	W	ref 1

### Linhas Bombeadas pela Banda 9P do Laser de $\text{CO}_2$ .

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
9P(12)	126.2		$\parallel$	90	S	ref 1
	247.0		$\parallel$	90	W	ref 1
9P(24)	151.0		$\parallel$	90	W	ref 1
9P(28)	151.8		$\parallel$	90	W	ref 1
	407.1		$\parallel$	50	M	ref 1
9P(32)	243.0		$\parallel$	60	W	ref 1
	358.4		$\parallel$	60	M	ref 1
9P(38)	129.2		$\perp$	70	W	ref 1

Linhas Bombeadas pela  
Banda 10R do Laser de  $\text{CO}_2$ .

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
10R(02)	298.81	+28		150	M	ref 3
10R(04)	138.04	+3		150	W	ref 3
10R(06)	314.1	+126		150	S	New
	427.2	+126	$\perp$	180	M	New
	81.8	+126	$\perp$	180	W	New
10R(08)	670.7	-54		180	M	New
	464.45	-9		100	S	ref 3
	62.6			250	W	ref 3
10R(10)	783.3	-107	$\perp$	120	M	New
10R(12)	209.23	-11	$\perp$	40	W	ref 1
	321.41	+1	$\perp$	20	W	ref 1
	215.46	+37		220	W	ref 3
10R(14)	120.9	-52	$\perp$	210	M	New
	324.14	-15	$\perp$	60	W	ref 1
10R(16)	109.3	-79	$\perp$	210	M	New
	93.6			90		ref 1
	109.92	+5		70	M	ref 1
	109.93	+5		70	M	ref 1
	128.10	+5		100	W	ref 1
	472.3	+88		200	M	New
	216.3	+127	$\perp$	180	S	New
10R(18)	121.1	+53	$\perp$	210	M	New
10R(20)	118.1	-101	$\perp$	150	M	New
	159.4	-57		190	S	New
	211.6	-38	$\perp$	210	M	New
	70.5					ref 3
	72.46					ref 3
	173.63	+2	$\perp$	130	VS	ref 1
	241.4	+97	$\perp$	190	S	New
10R(22)	211.0	+92		120	M	New
10R(24)	57.3	-83	$\perp$	160	M	New
	62.5	-6	$\perp$	120	W	ref 3
	90.15			260	M	ref 3
10R(26)	146.32	-28	$\perp$	180	S	ref 3
10R(28)	252.73	+6		80	M	ref 3

Linhas Bombeadas pela  
Banda 10R do Laser de  $\text{CO}_2$  (cont.)

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
10R(30)	148.61	-3		70	M	ref 1
10R(32)	46.4			120	W	ref 3
	72.19	+17		120	M	ref 3
10R(36)	235.3	-41	$\perp$	150	M	New
	427.3	+88	$\perp$	210	S	New
	300.5	+88		150	M	New
10R(38)	123.7	-102		210	M	New
	719.42	0		150	M	ref 3
	322.5	+89		120	W	New
10R(40)	521.6	-32		120	W	New
	164.14	-32		160	S	ref 3
	70.94			250	M	ref 3
	156.5	+80	$\perp$	180	M	New
10R(44)	65.44	-44		400	S	ref 3
	140.35			210	M	ref 3
	134.92	+3		100	W	ref 3
10R(46)	52.2			200	W	ref 3
10R(50)	132.86	-19	$\perp$	170	M	ref 3
10R(52)	105.69	+26		320	M	ref 3
10R(54)	215.00	+22		140	M	ref 3

Linhas Bombeadas pela  
Banda 10SR do Laser Sequencial de  $\text{CO}_2$ .

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
10SR(13)	74.81			160	W	ref 3
10SR(17)	110.6			170	W	ref 3
	100.50	-21		170	M	ref 3
	95.93	-18		180	M	ref 3
10SR(23)	54.16			160	W	ref 3

Linhas Bombeadas pela  
Banda 10P do Laser de  $\text{CO}_2$ .

Linha $\text{CO}_2$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Offset (MHz)	Pol. Relat.	Pressão (mTorr)	Intens. Relat.	Comentários
10P(06)	591.1	-69		150	VS	New
	1194.0	-69		150	S	New
	84.7	+88	$\perp$	180	M	New
	522.7	+88		150	M	New
10P(08)	149.2	-104	$\perp$	180	M	New
	146.129			120	M	ref 3
10P(12)	84.4			90	W	ref 1
	92.9	+41	$\perp$	240	M	New
10P(14)	193.3	-21		180	VS	New
	343.3	-21	$\perp$	180	S	New
10P(16)	222.1	+63		180	S	New
	475.1	+63	$\perp$	210	M	New
10P(18)	115.2	-42	$\perp$	210	M	New
	347.0	+109		180	S	New
10P(20)	335.6	+8		210	S	New
10P(24)	132.7	-28		210	M	New
	335.1	-28		150	M	New
10P(26)	170.9	-116		180	W	New
	322.4	-53		240	S	New
	101.9	+34	$\perp$	210	S	New
	351.8	+34		150	M	New
10P(28)	139.0	+40		210	M	New
	298.6	+40		180	W	New
10P(30)	261.2	-64		180	M	New
10P(32)	202.6	+104		120	M	New

Comentários:

New: Linha Nova Encontradas Neste Trabalho

ref 1: E.C.VASCONCELLOS, K.M.EVENSON. Inter. Journ. of Infr. and MM Waves **6**, 11, 1157 (1985).

ref 2: D.PEREIRA, J.C.S.MORAES, E.M.TELLES, A.SCALABRIN, F.STRUMIA, A.MORETTI, G.CARELLI, C.A.MASSA. Inter. Journ. of Infr. and MM Waves **15**, 1, 26, Review, (1994).

ref 3: S.C.ZERBETTO. Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1995).

# Apêndice D: Fonte de Alta Tensão com Resposta Rápida

## Introdução

Fontes de alta tensão ( $> 1000\text{ V}$ ), são dispositivos amplamente utilizados em laboratórios de física atômica e molecular. O alto custo de fontes comerciais e necessidades específicas para algumas aplicações das mesmas, resultam na necessidade de projeto e construção no laboratório de dispositivos desse tipo.

Normalmente, nesses projetos existe uma preferência por configurações de fontes com regulagem de tensão em série, que apresentam melhor rendimento eletrônico [ref 1]. Entretanto, estas apresentam limitações quanto ao tempo de resposta. Em algumas aplicações, como em nosso caso, exigem variações rápidas de tensões da ordem de kV, optamos pela construção de uma fonte com regulagem em paralelo, que é costumeiramente mais rápida.

Esta fonte é baseada na divisão resistiva de tensão, conforme a figura 1. No circuito utiliza-se um transistor substituindo o resistor convencionalmente associado em paralelo com a saída, visto na figura 2. Um amplificador operacional controla o nível de condução deste transistor, conforme a relação entre o sinal de controle e a tensão de saída dividida por R2 e R3.

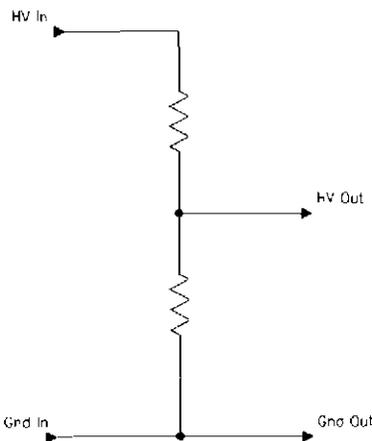


Figura 1

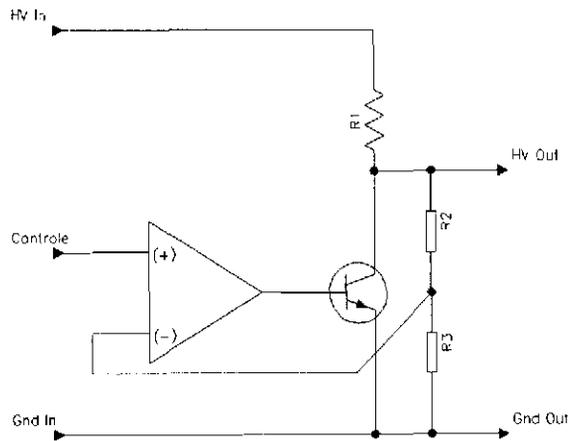


Figura 2



## Aplicações

Inúmeras podem ser as aplicações dessa fonte. No nosso caso, ela serve para alimentar cerâmicas piezoelétricas (PZT) empregadas para sintonizar o comprimento de cavidades de laser de  $\text{CO}_2$  guia de onda, variando assim sua frequência em até 300MHz [ref 2]. A aplicação desses laser em experimentos de espectroscopia a alta-resolução e em metrologia de frequência, justificam a necessidade das características associadas à fonte desenvolvida.

Uma das principais aplicações do laser de  $\text{CO}_2$  no laboratório, é no bombeamento óptico de moléculas polares, para a geração de radiação coerente no infravermelho longínquo (IVL). A cavidade laser IVL utilizada para esse fim (cavidades do tipo Fabry-Perot abertas) [ref 3] permite a observação de fenômenos não lineares nas moléculas laser ativas. Um dos principais fenômenos é o de saturação na transição de absorção, associada à emissão do laser IVL. Um "hole burning" no centro do perfil Doppler da transição de absorção é esperado quando o laser de  $\text{CO}_2$  é sintonizado. Como consequência desta saturação, um decréscimo na eficiência do laser IVL também ocorre quando bombeado exatamente na frequência de ressonância, podendo ser verificado pela queda na potência de saída do laser. Esta técnica é conhecida como Lamb Dip Transferido, e permite a determinação da dessintonia da transição de absorção em relação à frequência do laser de  $\text{CO}_2$ , com resolução sub-Doppler. A figura 4 exemplifica medidas deste tipo. A varredura rápida da fonte desenvolvida neste trabalho, e utilizada para a sintonização do laser de  $\text{CO}_2$ , permite-nos o monitoramento em tempo real dessas medidas, eliminando a necessidade de registradores XY, osciloscópios com retenção digital ou equipamentos ligados a computadores, inerentes às varreduras lentas.

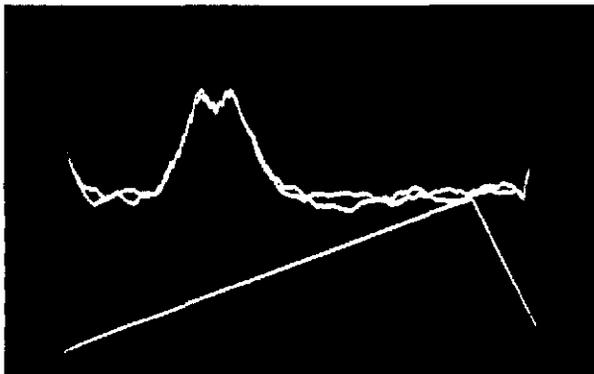


Figura 4 - Lamb Dip Transferido observado diretamente no osciloscópio, com uma varredura dente-de-serra (100-900V) de 100ms

Outra aplicação da fonte construída neste trabalho é em metrologia das frequências. A estabilização ativa de laser de  $\text{CO}_2$  desempenha papel fundamental na síntese de frequências óticas. Em experiências preliminares, usando a técnica de detecção sensível a fase, obtivemos uma sensível estabilização do laser, conforme a figura 5. Esta técnica é baseada na geração de um nível de erro quando existe variação de frequência do laser. Este sinal de erro serve então, de realimentação ao elemento de controle de frequência do laser (no caso a cerâmica piezoelétrica alimentada pela fonte), permitindo a correção ativa do sistema, e a consequente estabilização em frequência do laser.

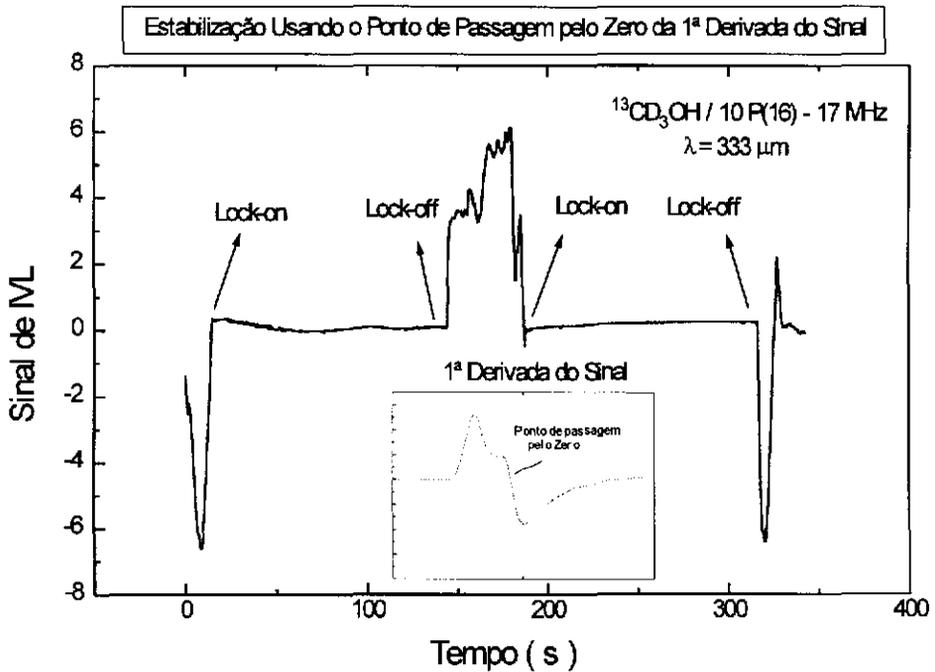


Figura 5 - Estabilização de laser de  $\text{CO}_2$  utilizando sinal de realimentação.

### Referências

- 1 - D. F. Stout, M. Kaufman, "Handbook of Operational Amplifier Circuit Design", Capítulo 14, McGraw-Hill Book Company, New York (1976).
- 2 - D. Pereira, F. Madeira, E. M. Telles, J. C. S. Moraes, H. Onisto, A. Scalabrin Revista de Física Aplicada e Instrumentação, **5**, 2, 242 (1990).
- 3 - E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira Revista de Física Aplicada e Instrumentação, **7**, 4, 130 (1992).