

LASERS DE CO₂ ESTABILIZADOS EM FREQUÊNCIA E ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO DO ¹³CD₃OD

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 Doutor em Ciências

- Agosto de 2000 -

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

V822L

Viscovini, Ronaldo Celso

Lasers de CO₂ estabilizados em frequência e espectroscopia de alta resolução do ¹³CD₃OD / Ronaldo Celso Viscovini. -- Campinas, SP : [s.n.], 2000.

Orientador: Daniel Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

**1. Espectroscopia acústica - Ótica. 2. Espectroscopia de alta resolução. 3. Lasers de dióxido de carbono.
I. Pereira, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.**

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

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”;

- ao amigos Flávio, Reinaldo, Davi, Daniela e todos os bons "vizinhos" de laboratório;

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

- aos colegas Guilherme, David, Luciana, Eliane(II), Cristiane, e todos os demais companheiros de todos os dias;

- ao meu companheiro de jornada José Roberto (Zero);

- aos profs. Nilson, Pedreira, Walter, Evangelista, Palangana, 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 três importantes tarefas: a proposição de *assignments* para transições lasers no infravermelho longínquo (IVL) do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, o bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ e o desenvolvimento de uma nova técnica de estabilização de lasers em frequência.

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*) para 12 transições lasers IVL.

Para o bombeamento óptico da molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ utilizamos a banda 9P de um laser guia de ondas de CO_2 com capacidade de sintonia de 290MHz. Com este laser, fizemos um levantamento das transições de absorção desta molécula utilizando espectroscopia fotoacústica. Este levantamento serviu de orientação para conseguirmos, com o bombeamento óptico desta molécula, a geração de 14 novas linhas laser IVL, que foram caracterizadas quanto ao seu comprimento de onda, sua dessintonia, pressão ideal de operação, polaridade e intensidade relativas

A nova técnica de estabilização de lasers em frequência é baseada na análise digital de sinais. Com esta nova técnica pudemos estabilizar o laser guia de ondas de CO_2 usando sua curva de potência e os sinais fotoacústico e de geração de laser IVL, resultantes do bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

Abstract

In this work we accomplish three important tasks: a tentative assignment for far-infrared (FIR) laser transitions of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, optical pumping of this molecule and the development of a new technique for laser frequency stabilization.

Using the torso-rotovibrational model for the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ and the molecular constants estimated by us, we could propose assignments of 12 FIR laser transitions.

For the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ optical pumping we used the 9P band in a CO_2 waveguide laser, with a 290MHz tuning range. With this laser, we investigated the absorption transitions, by optoacoustic spectroscopy. Oriented by these optoacoustic data we generated 14 new FIR laser lines for this molecule. These transitions were characterized with respect to wavelength, frequency offset, ideal working pressure, relative polarity and relative intensity.

The new technique for frequency laser stabilization is based on digital signal analysis. With this technique, we could stabilize the CO_2 waveguide laser using its gain curve and the optoacoustic and FIR laser signals obtained by optical pumping of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ molecule.

Índice

INTRODUÇÃO	01
Organização da Tese	03
Capítulo I - LASERS DE CO ₂	05
1.1 - O Dióxido de Carbono (CO ₂)	05
1.2 - Vibração	06
1.3 - Rotação	10
1.4 - Lasers de CO ₂	11
1.4.1 - Bandas Regulares do Laser de CO ₂	11
1.4.2 - Largura de Linha	14
1.4.3 - Sintonização	15
1.5 - Laser Guia de Ondas de CO ₂	17
1.5.1- O Sistema Óptico	17
1.5.2- A Alimentação Elétrica	18
1.5.3 - O Sistema de Fluxo Gasoso	19
1.5.4 - A Refrigeração	20
1.5.5 - Suporte Mecânico	21
1.6 - Referências	22
Capítulo II - MOLÉCULA DE METANOL	23
2.1 - O Metanol (CH ₃ OH)	23
2.2 - Modelo Torso-Roto-Vibracional	25
2.3 - Vibração	25
2.4 - Rotação	30
2.5 - Torção	38
2.6 - Perturbação	40
2.7 - Regras de Seleção e de Polarização	41
2.8 - Bombeamento Óptico em Moléculas Polares	43
2.9 - "Assignments" de Transições Lasers do ¹³ CD ₃ OD	44
2.10 - Referências	48

Capítulo III - BOMBEAMENTO ÓPTICO DO $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	49
3.1 - A molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	49
3.2 - A Caverna Fabry-Perot	50
3.3 - A Montagem Experimental	52
3.4 - Espectroscopia Fotoacústica	54
3.5 - A Geração e Caracterização de Laser IVL	56
3.6 - Contaminação	59
3.7 - Resultados	60
3.8 - Referências	68
Capítulo IV - TÉCNICA DIGITAL DE ESTABILIZAÇÃO DE LASERS	69
4.1 - Estabilização em Frequência de Lasers	69
4.1.1 - Cella de Absorção	70
4.1.2 - Cella de Fluorescência	71
4.1.3 - Curva de Potência	71
4.2 - Técnica Modulada	72
4.3 - Técnica Digital	74
4.4 - Interfaceamento Digital	76
4.4.1 - DACs e ADCs	78
4.5 - A Montagem Experimental	80
4.6 - Resultados	82
4.6.1 - Estabilização com a Curva de Potência	82
4.6.2 - Estabilização com o Sinal Fotoacústico	89
4.6.3 - Estabilização com o Sinal de Laser IVL	89
4.7 - Referências	98
CONCLUSÃO	99
Apêndice A - VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	101
Apêndice B - INFRARED OPTOACOUST SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ AROUND 9P CO ₂ LASER LINES	110
Apêndice C - CHARACTERIZATION OF NEW FIR LASER LINES FROM CD ₃ -ROCKING AND ASYMMETRIC CD ₃ DEFORMATION MODES OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	122
Apêndice D - AN ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE FOR CONTROLLING AND MONITORING EXPERIMENTS	125
Apêndice E - ANALOGUE-TO-DIGITAL AND DIGITAL-TO-ANALOGUE CONVERTERS DEVICES TO ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE	130

INTRODUÇÃO

Os lasers firmaram-se, desde a sua descoberta na década de 60, como umas das mais importantes ferramentas industriais, médicas e principalmente de investigações científicas. Com seus altos graus de coerência e purezas espectrais, os lasers tornaram-se fontes de radiação ideais para as mais diversas aplicações. Junto com sua pureza espectral os lasers possuem a capacidade de sintonização em frequência, permitindo sua utilização em áreas como a espectroscopia e bombeamento óptico.

Embora esta sintonização costumeiramente seja bastante pequena, ela dificulta aplicações em outras áreas como a metrologia, onde se necessita de uma grande estabilidade no valor da frequência. Para contornar esta dificuldade foram desenvolvidos os métodos e as técnicas de estabilização de lasers em frequência.

Neste trabalho estudaremos os lasers de CO₂, suas aplicações no bombeamento óptico de moléculas polares e os principais métodos e técnicas de estabilização em frequência destes lasers.

Com um laser do tipo guia de ondas de CO₂, iremos realizar o bombeamento óptico do isótopo de metanol ¹³CD₃OD, procurando suas linhas de absorção através da espectroscopia fotoacústica. Utilizando a localização das linhas de absorção como guias, tentamos induzir pelo bombeamento óptico a geração de lasers no infravermelho longínquo (IVL) por este isótopo.

A região do infravermelho longínquo (IVL), com comprimentos de ondas de dezenas a milhares de μm, até 1970 apresentava um número muito baixo de linhas lasers, que eram conseguidas basicamente por descarga em meios gasosos: Ne (85 e 133μm), H₂O (78μm), D₂O (72μm) e HCN (337μm).

Um grande avanço foram os lasers IVL bombeados opticamente, apresentados no trabalho pioneiro de T.Y. Chang e T.J. Bridges (*Optics Communications* **1**, 9, 1970). Devido à utilização deste bombeamento, atualmente são conhecidas mais de 2000 linhas lasers IVL. Como meio ativo são utilizados diversos tipos de moléculas polares (CH_3F , CH_2F_2 , CH_3OH , HCOOH). Destes meios ativos, o metanol e seus isótopos são os mais importantes, sendo responsáveis pela maioria das emissões lasers IVL atualmente conhecidas.

Apesar do aumento do número de lasers IVL, ainda existe uma grande necessidade de novas linhas lasers 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 os lasers IVL têm se destacado muito, devido a sua alta estabilidade ($1/10^9$) e reprodutibilidade ($1/10^7$), são as de metrologia de tempo e padrões secundários de frequências.

Com a ajuda do modelo torso-roto-vibracional, também proporemos os números quânticos (*assignments*) de algumas das transições lasers IVL previamente conhecidas da molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

Partindo-se de uma nova técnica desenvolvida por nós, baseada no processamento digital, iremos realizar a estabilização em frequência do laser guia de ondas de CO_2 .

Para a estabilização utilizaremos como referência frequência a curva de potência do laser, mantendo a potência de saída no máximo. Isto melhora eficiência de emissão do laser que, aliado ao baixo custo de implantação e manutenção desta nova técnica, deverá despertar grande interesse para aplicações industriais e médicas.

Graças a esta nova técnica poderemos utilizar também como referências os sinais da espectroscopia fotoacústica e de emissão laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, o que potencializa a utilização destes sinais em aplicações científicas.

Organização da Tese

Para maior clareza, esta tese foi organizada em 4 capítulos e apresentando no final 5 apêndices, com os trabalhos publicados e submetidos:

No capítulo I - LASERS DE CO₂ - teremos uma introdução ao funcionamento dos lasers de CO₂, dando ênfase especial ao laser guia de ondas de CO₂.

No capítulo II - MOLÉCULA DE METANOL - estudaremos a molécula de metanol (CH₃OH), utilizando o modelo torso-roto-vibracional e teremos a proposição do "assignments" para algumas transições lasers no infravermelho longínquo (IVL) do isótopo ¹³CD₃OD.

No capítulo III - BOMBEAMENTO ÓPTICO DO ¹³CD₃OD - trataremos do bombeamento óptico da molécula de ¹³CD₃OD, a montagem experimental e seus principais resultados: a espectroscopia fotoacústica e a geração e caracterização de lasers IVL.

No Capítulo IV - TÉCNICA DIGITAL DE ESTABILIZAÇÃO DE LASER - veremos os principais métodos de estabilização em frequência de lasers, a técnica modulada e apresentaremos a técnica digital, que será usada para estabilizar o laser guia de onda de CO₂ a partir de sua curva de potência, da espectroscopia fotoacústica e da geração laser IVL do ¹³CD₃OD.

No Apêndice A temos o trabalho: "VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF ¹³CD₃OD", que fora publicado no *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 20, No. 2, 1999.

No Apêndice B temos o trabalho: "INFRARED OPTOACOUST SPECTROSCOPY OF ¹³CD₃OD AROUND 9P CO₂ LASER LINES", publicado no *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 21, No. 4, 2000.

No Apêndice C temos o trabalho: “CHARACTERIZATION OF NEW FIR LASER LINES FROM CD₃-ROCKING AND ASYMMETRIC CD₃ DEFORMATION MODES OF ¹³CD₃OD”, publicado no *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol 35, Nº 11, 1999.

No Apêndice D temos o trabalho: “AN ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE FOR CONTROLLING AND MONITORING EXPERIMENTS”, publicado no *Measurement Science & Technology*, Vol 11, 2000.

No Apêndice E temos o trabalho: “ANALOGUE-TO-DIGITAL AND DIGITAL-TO-ANALOGUE CONVERTERS DEVICES TO ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE” submetido para publicação no *Measurement Science & Technology*, em maio de 2000.

Capítulo I

LASERS DE CO₂

Neste capítulo apresentaremos aspectos relativos à molécula de **Dióxido de Carbono (CO₂)** e o funcionamento dos **Lasers de CO₂**, dando ênfase especial ao **Laser Guia de Onda de CO₂**, que será utilizado por nós no Bombeamento Óptico e na Estabilização em Frequência.

1.1 - O Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂), também conhecido como gás carbônico e anidrido carbônico, é um importante e preocupante gás diretamente ligado com a existência e manutenção da vida no planeta Terra.

O CO₂ é uma molécula triatômica linear centrada pelo átomo de carbono (C) e com duplas ligações (σ e π) para os átomos de oxigênio (O), conforme mostrado na figura 1.

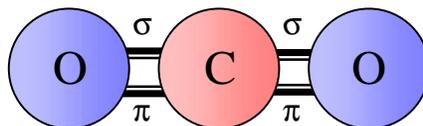


Figura 1 - Molécula de CO₂

Para entendermos a molécula de CO₂, precisamos analisar seu espectro de energia. O espectro de energia do CO₂ é resultado principalmente pela interação de 2 termos: o de Vibração e o de Rotação. Este modelo de espectro é conhecido como Roto-Vibracional. A seguir estudaremos estes termos separadamente.

1.2 - Vibração

Este termo surge do fato de que os potenciais de interação $V(r)$ entre átomos numa molécula possuem uma estrutura de poço, tendendo a infinito para distâncias inter-atômicas próximas a zero, tendendo a zero para distâncias inter-atômicas muito grandes e com um valor negativo mínimo para uma posição de equilíbrio (R_{eq}).

Um modelo para estes potenciais, mostrado na figura 2, proposto por Lennard-Jones^[1], considera os potenciais de interação $V(r)$ entre átomos como sendo:

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

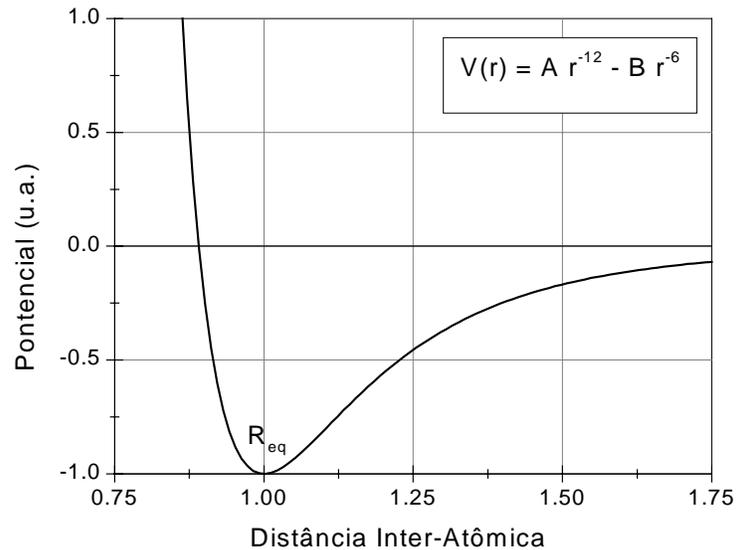


Figure 2 - Modelo de Lennard-Jones para os Potenciais Inter-Atômicos $V(r)$

Embora o modelo de Lennard-Jones encaixe-se bem nos potenciais inter-atômicos, sua resolução não é muito trivial, por isso algumas aproximações devem ser feitas para facilitar os cálculos. Para a região próxima da posição de equilíbrio (R_{eq}), podemos fazer uma aproximação para estes potenciais como sendo de osciladores harmônicos simples (V_{OHS}), conforme mostrado na figura 3.

$$V_{OHS}(r) = kr^2$$

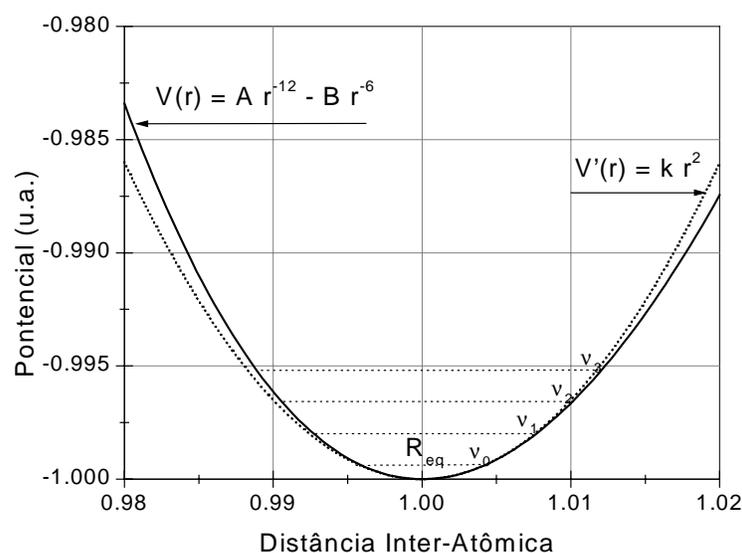


Figure 3 - Aproximação de Oscilador Harmônico Simples (H_v)
para o Potencial Inter-Atômico

Como a aproximação de oscilador harmônico simples (V_{OHS}) só é válida na região próxima à posição de equilíbrio (R_{eq}), onde o potencial é mínimo, devemos utilizá-la para moléculas com energias de interação inter-atômicas próximas do seu estado fundamental. Nesta aproximação, por analogia com os osciladores clássicos, podemos imaginar como se os átomos estivessem oscilando (vibrando) em torno da posição de equilíbrio, por isso são chamados de estados vibracionais. Portanto, nesta nossa aproximação, a Hamiltoniana vibracional (H_{vib}) será igual a de um oscilador harmônico simples:

$$H_{vib} = \frac{p^2}{2m} + \frac{kr^2}{2}$$

A solução da aproximação de oscilador harmônico simples (H_{vib}) nos dá autovalores de energia (E_v) para os estados vibracionais da molécula.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{com : } v = 0,1,2,3,..$$

Enquanto as moléculas di-atômicas possuem apenas 1 modo vibracional, as demais possuem um número maior de modos vibracionais, que são normais (ortogonais) entre si. Para a molécula de CO₂ podemos calcular o número de modos normais (N_{modos}) multiplicando o seu número de átomos ($n=3$) pelo número de graus de liberdade tridimensionais (3), subtraindo do total os graus de liberdade de translação (3) e rotação da molécula inteira^[1]. Como esta molécula é linear possui apenas 2 graus de rotacionais, portanto temos:

$$N_{\text{modos}} = 3n - 5 = 4 \text{ modos}$$

Dos 4 modos normais de vibrações do CO₂, 2 são degenerados, portanto temos apenas 3 modos distintos mostrados na figura 4 com suas respectivas energias^[2].

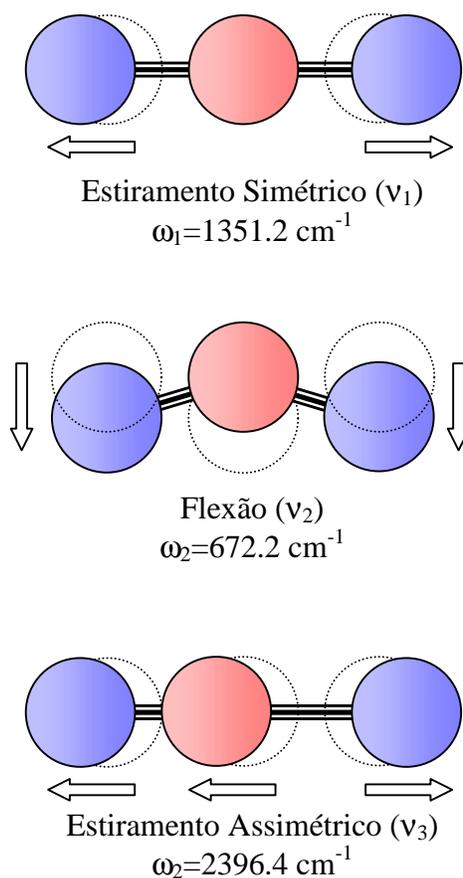


Figura 4 - Modos Normais de Vibração da Molécula de CO₂
com suas Respectivas Energias.

O modo de flexão (v_2) é degenerado em energia, pois existem 2 flexões possíveis, uma paralela ao plano da página, mostrada na figura 2, e outra perpendicular a esta. No entanto esta degenerescência é quebrada quanto estamos acima do primeiro estado excitado de flexão ($v_2 > 1$). Para o segundo estado excitado de flexão ($v_2 = 2$), por exemplo, temos 2 possibilidades: 2 flexões no mesmo plano ou 1 flexão em cada plano, que possuem níveis de energia levemente diferentes. Por isso os estados vibracionais costumam ser representados como:

$$(v_1, v_2^l, v_3)$$

onde: v_1 é o número quântico vibracional de estiramento simétrico, v_2 é de flexão, v_3 é de estiramento assimétrico e l é a diferença entre os v_2 dos planos de vibração.

A energia vibracional total de uma molécula de CO₂, desconsiderando a contribuição das quebras de degenerescências, será:

$$E_{\text{vib}} = (v_1 + 1/2)\hbar\omega_1 + (v_2 + 1/2)\hbar\omega_2 + (v_3 + 1/2)\hbar\omega_3$$

Na figura 5 temos o espectro dos modos vibracionais do CO₂, com níveis de energia de até 3000 cm⁻¹, em relação ao estado fundamental (00⁰0).

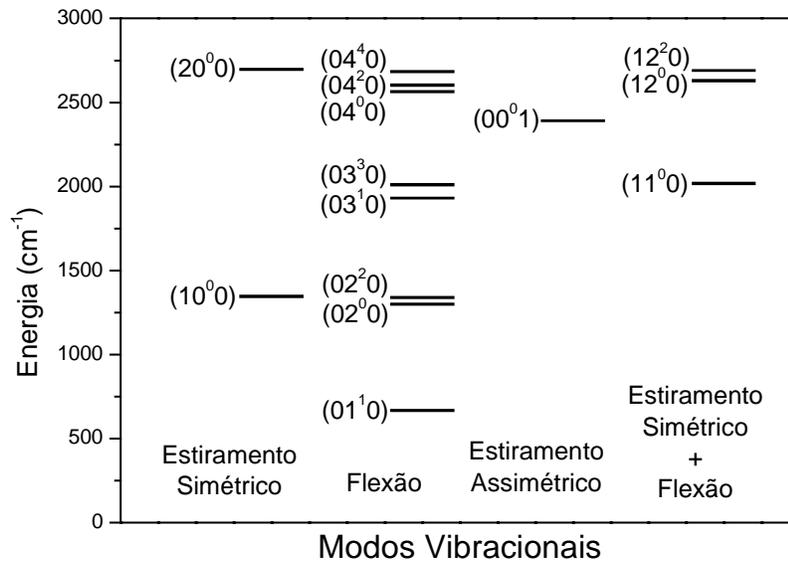


Figura 5 - Os Modos Vibracionais de Menores Níveis de Energia do CO₂

1.3 - Rotação

Além dos modos vibracionais, as moléculas possuem também a liberdade de realizar rotações. Estas rotações implicam na existência de momentos rotacionais (J) e de energias rotacionais (E_J).

Para a molécula de CO₂, podemos aproximar a energia rotacional (E_J) como sendo uma expansão em segunda ordem do momento rotacional (J):

$$E_J = B_v j(j+1) + D_v^2 (j+1)^2$$

onde j é o número quântico do momento rotacional (J), B_v e D_v são parâmetros moleculares que dependem do nível vibracional (v) da molécula.

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.

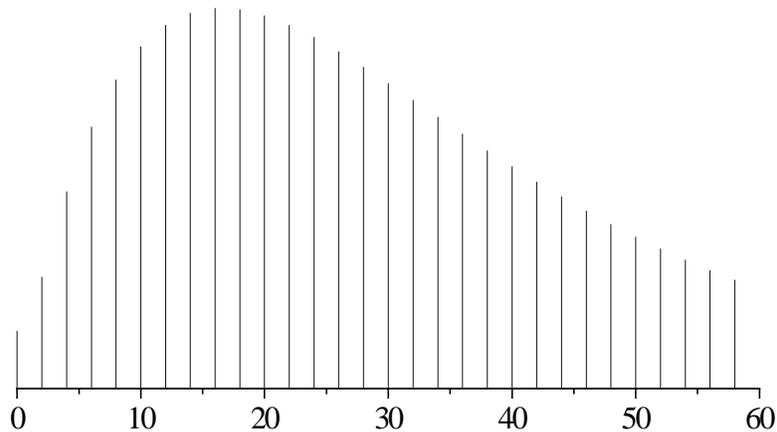


Figura 6 - Distribuição de Boltzmann para valores de J

Enquanto as energias dos níveis vibracionais do CO₂ são da ordem de centenas a milhares de cm⁻¹, as energias dos níveis rotacionais são da ordem de alguns cm⁻¹. Esta diferença faz com que os níveis rotacionais apareçam como finos desdobramentos dos níveis vibracionais.

1.4 - Lasers de CO₂

Os lasers de CO₂, inventados em 1964^[3], com seus espectros de centenas de linhas na região de 9-11 μ m, estão entre as mais importantes fontes de radiações eletromagnéticas^[4]. Estes lasers costumemente apresentam alta eficiência (>10%) e potência (>10W), podendo operar em monomodo TE₀₀, com grande estabilidade de frequência e potência^[5]. Existem várias transições vibracionais moleculares do CO₂ que podem gerar bandas de emissão lasers, sendo as principais apresentadas na tabela 1:

Tabela 1 - Principais Bandas de Emissão Laser do CO₂

Bandas de Emissão	Transição Vibracional
Regular 9	(00 ⁰ 1) \rightarrow (02 ⁰ 0)
Regular 10	(00 ⁰ 1) \rightarrow (10 ⁰ 0)
Quente 9H	(01 ¹ 1) \rightarrow (03 ¹ 0)
Quente 10H	(01 ¹ 1) \rightarrow (11 ¹ 0)
Seqüencial 9S	(00 ⁰ 2) \rightarrow (02 ⁰ 2)
Seqüencial 10S	(00 ⁰ 2) \rightarrow (10 ⁰ 2)

Como todas estas bandas de transições são muito semelhantes, iremos analisar apenas as regulares (9 e 10), que são as mais eficientes e importantes e que servirão de exemplos para as demais.

1.4.1 - Bandas Regulares do Laser de CO₂

O diagrama das transições envolvidas nas bandas regulares é apresentado na figura 7, onde notamos o envolvimento de 3 gases: o dióxido de carbono (CO₂), o nitrogênio (N₂) e o hélio (He). Com sua grande secção de choque para elétrons, o N₂ tem a função de absorver a energia da descarga elétrica excitando-se vibracionalmente. Como o nível vibracional do N₂ é metaestável, ou seja apresenta um tempo de vida grande, e a sua energia é muito próxima à de excitação do modo vibracional de estiramento assimétrico do CO₂ (00⁰1), existe a possibilidade de popular este modo através de colisões com o N₂ excitado.

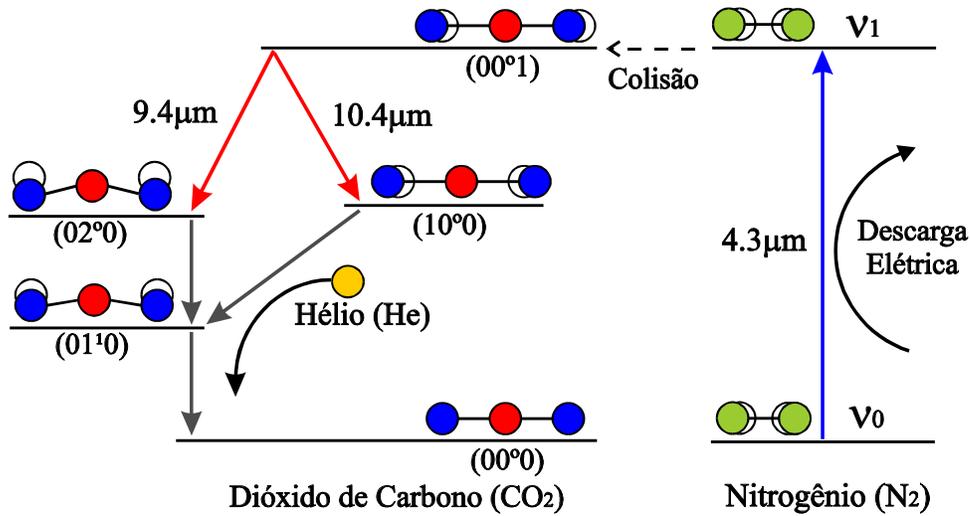


Figura 7 - Diagrama das Transições das Bandas Regulares do Laser de CO₂

Com o aumento seletivo da população do nível assimétrico (00⁰1), que também é metaestável, temos a condição de inversão de população em relação aos níveis de flexão (02⁰0) e simétrico (10⁰0) necessária para as transições lasers das bandas regulares 9 e 10 respectivamente. Como as duas transições possuem o mesmo nível superior, normalmente as bandas lasers regulares 9 e 10 não ocorrem ao mesmo tempo, prevalecendo a que tiver maior ganho e/ou menor perda.

Os átomos de He, com suas baixas massas, tem a função de depopular colisionalmente os níveis baixos da molécula de CO₂ (10⁰0), (01¹0) e (02⁰0), aumentando a inversão de população, melhorando o ganho e a eficiência dos lasers de CO₂.

Devido à simetria molecular, as bandas regulares só apresentam transições de momentos de rotação (J) pares do (00⁰1) para momentos de rotação (J) ímpares do (02⁰0) ou do (10⁰0)^[2]. Estas transições também devem obedecer à regra de seleção de radiação de dipolo elétrico:

$$\Delta J = \pm 1$$

Estas regras dão origem a dois ramos para cada banda, um com $\Delta J = -1$ conhecido como *Ramo P* e outro com $\Delta J = +1$ conhecido como *Ramo R*. Portanto teremos para as bandas regulares 4 ramos: **9P**, **9R**, **10P** e **10R**. Na tabela 2 temos as frequências de emissão das linhas destas bandas, segundo o valor de J do nível inicial (00⁰1).

Tabela 2 - Frequência das Transições das Bandas Regulares do Laser do CO₂ (cm⁻¹)

J	10P	10R	9P	9R
0	959.3917	961.7329	1063.735	1064.509
2	957.8005	963.2631	1062.166	1066.037
4	956.1850	964.7690	1060.571	1067.539
6	954.5451	966.2504	1058.949	1069.014
8	952.8809	967.7072	1057.300	1070.462
10	951.1923	969.1396	1055.625	1071.884
12	949.4793	970.5472	1053.924	1073.278
14	947.7420	971.9303	1052.196	1074.646
16	945.9802	973.2885	1050.442	1075.988
18	944.1940	974.6219	1048.661	1077.303
20	942.3833	975.9304	1046.854	1078.591
22	940.5481	977.2139	1045.022	1079.852
24	938.6883	978.4723	1043.163	1081.087
26	936.8038	979.7054	1041.279	1082.296
28	934.8945	980.9132	1039.379	1083.479
30	932.9604	982.0955	1037.434	1084.635
32	931.0014	983.2523	1035.474	1085.765
34	929.0174	984.3832	1033.488	1086.870
36	927.0083	985.4883	1031.477	1087.948
38	924.9740	986.5674	1029.442	1089.001
40	922.9143	987.6202	1027.382	1090.028
42	920.8291	988.6466	1025.298	1091.030
44	918.7183	989.6465	1023.189	1092.007
46	916.5817	990.6196	1021.057	1092.958
48	914.4192	991.5658	1018.901	1093.885
50	912.2307	992.4848	1016.721	1094.786
52	910.0158	993.3764	1014.518	1095.664
54	907.7745	994.2404	1012.292	1096.516
56	905.5065	995.0766	1010.043	1097.345
58	903.2117	995.8847	1007.771	1098.149

Considerando as intensidades aproximadas das linhas lasers para cada valor de J dos ramos 9R, 9P, 10R e 10P, temos um espectro de emissão para o laser de CO₂ como apresentado na figura 8, que é muito parecido com os observados^[2].

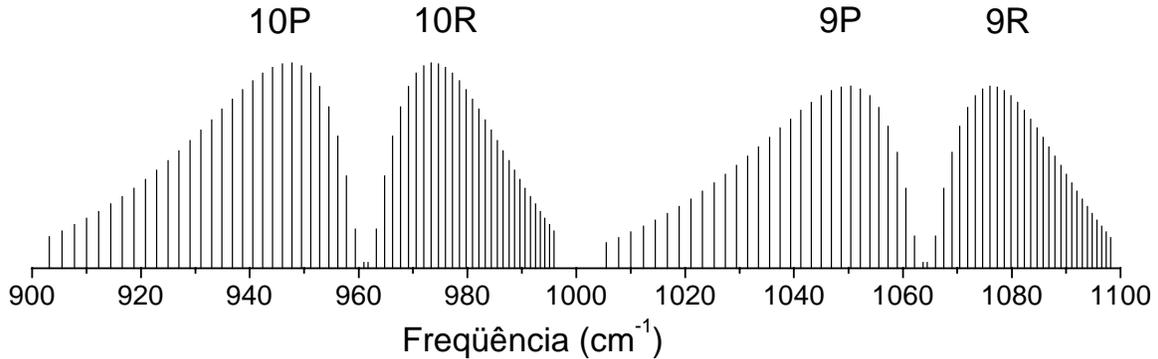


Figura 8 - Espectro de Emissão das Bandas Regulares do Laser de CO₂

1.4.2 - Largura de Linha

Cada uma destas linhas de transição laser apresenta uma certa largura espectral ($\Delta\nu$) em torno da sua frequência central (ν_0), conforme a figura 9.

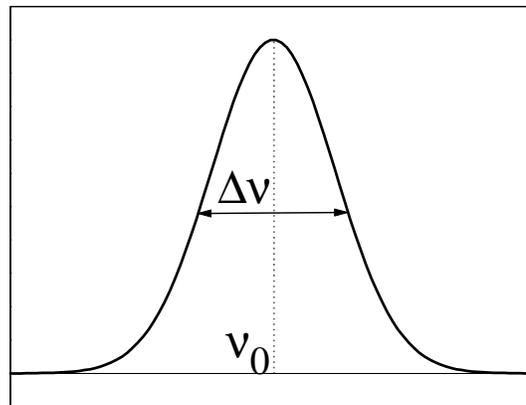


Figura 9 - Largura Espectral ($\Delta\nu$) de uma Transição Laser em torno da sua frequência central (ν_0)

Esta largura espectral ($\Delta\nu$) é devido a inúmeros fatores tais como:

- Tempo de vida natural: devido ao princípio da incerteza, no qual um tempo finito de vida para a transição implica numa incerteza na energia ($\Delta E \cdot \Delta t \geq h$).
- Efeito Doppler: devido ao deslocamento da frequência causada pela velocidade das moléculas. Como a velocidade das moléculas num gás é proporcional a raiz quadrada da sua temperatura absoluta, o alargamento Doppler também é: $\Delta\nu \propto \sqrt{T}$
- Efeito Colisional: devido as deformação nas moléculas causadas pela colisão com outras moléculas do meio. Este efeito depende do caminho médio das moléculas, que depende fortemente da pressão do gás.
- Potência de Radiação e Saturação: devido às interações entre a radiação circulante e a matéria que compõem o laser.

Destes fatores os mais relevantes para os lasers de CO₂ são os Efeitos Doppler e o Colisional, que podem ser aproximados pela seguinte expressão^[6]:

$$\Delta\nu = (7.58p_{\text{CO}_2} + 5.53p_{\text{N}_2} + 4.85p_{\text{He}}) \sqrt{T/300}$$

onde p_{CO_2} , p_{N_2} e p_{He} são as pressões (em Torr) do CO₂, do N₂ e do He da mistura, T é a temperatura (em K) e $\Delta\nu$ é o alargamento (em MHz).

Os lasers convencionais de CO₂ apresentam tipicamente pressões entre 10 e 20 Torr, sendo 10% de CO₂, 12% de N₂ e 78% de He, possuindo um alargamento de até 100MHz.

1.4.3 - Sintonização

Embora os lasers possam emitir em todas as frequências dentro de suas larguras de linha, as suas emissões costumam ser bem mais estreitas. Isto se deve ao fato de que os lasers são geralmente cavidades do tipo Fabry-Perot compostas por 2 espelhos, conforme mostrado na figura 10. Este tipo de cavidades, construídas pela primeira vez por Charles Fabry e Alfred Perot nos finais do século XIX, funcionam como filtro interferométrico de múltiplas passagens, selecionando apenas frequências próximas às de ressonância desta cavidade^[7].

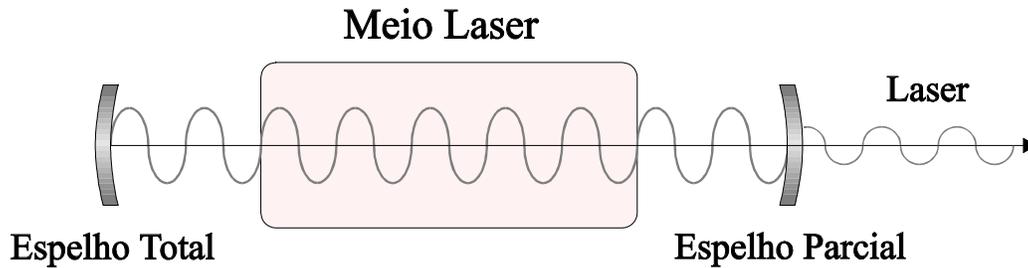


Figura 10 - Cavidade Fabry-Perot Típica de um Laser.

Modo TE₀₀, um número inteiro (n) de meio comprimento de onda ($\lambda/2$) da frequência de ressonância cabe exatamente dentro do comprimento (L) da cavidade Fabry-Perot:

$$n \frac{\lambda}{2} = L$$

Isto torna possível sintonizarmos a frequência (ν) de um laser variando-se a distância entre seus espelhos (caminho óptico). Mas esta sintonia tem um limite, pois se tivermos um deslocamento igual a meio comprimento de onda ($\Delta L = \lambda/2$) a cavidade simplesmente mudará o número de meia onda ($\Delta n = \pm 1$). Portanto a sintonia máxima possível ($\Delta \nu$) é:

$$\Delta \nu = \nu_{n+1} - \nu_n$$

como: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ temos:

$$\Delta \nu = \frac{c}{\lambda_{n+1}} - \frac{c}{\lambda_n}$$

como: $\lambda_n = \frac{2L}{n}$ temos:

$$\Delta \nu = c \left(\frac{n+1}{2L} - \frac{n}{2L} \right)$$

$$\boxed{\Delta \nu = \frac{c}{2L}}$$

Este máximo de sintonia ($\Delta \nu$) é conhecido como faixa espectral livre (*free spectral range* - F.S.R.). Laser de CO₂ tipicamente possuem comprimentos maiores que 1.5m ($L > 1.5\text{m}$), portanto seu F.S.R. são menores que 100MHz, condizentes com suas larguras de linha.

1.5 - Laser Guia de Ondas de CO₂

Apesar do grande número de linhas disponíveis para os diferentes tipos de laser de CO₂, a sintonização destas linhas costumam ser menores que 100MHz, conforme vimos. Como a distância entre as linhas geralmente são maiores que 1cm⁻¹ (onde 1cm⁻¹=30GHz) temos grandes lacunas no espectro de frequências que não são cobertas por estes lasers.

Para minimizar este problema, foram desenvolvidos os lasers de CO₂ com guias de ondas dielétricos^[8] (quartzo ou pirex). Estes lasers apresentam grande sintonização, devido, como veremos mais adiante, à sua capacidade de operar com maiores pressões.

Neste trabalho foi utilizado um laser guia de ondas de CO₂, que fora construído^[9] nos laboratórios do grupo Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP, e que apresenta uma sintonia 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, que serão apresentados em seguida.

1.5.1- O Sistema Óptico

O Sistema Óptico é composto por um tubo de quartzo, uma grade de difração, um espelho de seleneto de zinco (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 um faixa espectral livre (F.S.R.) 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 11.

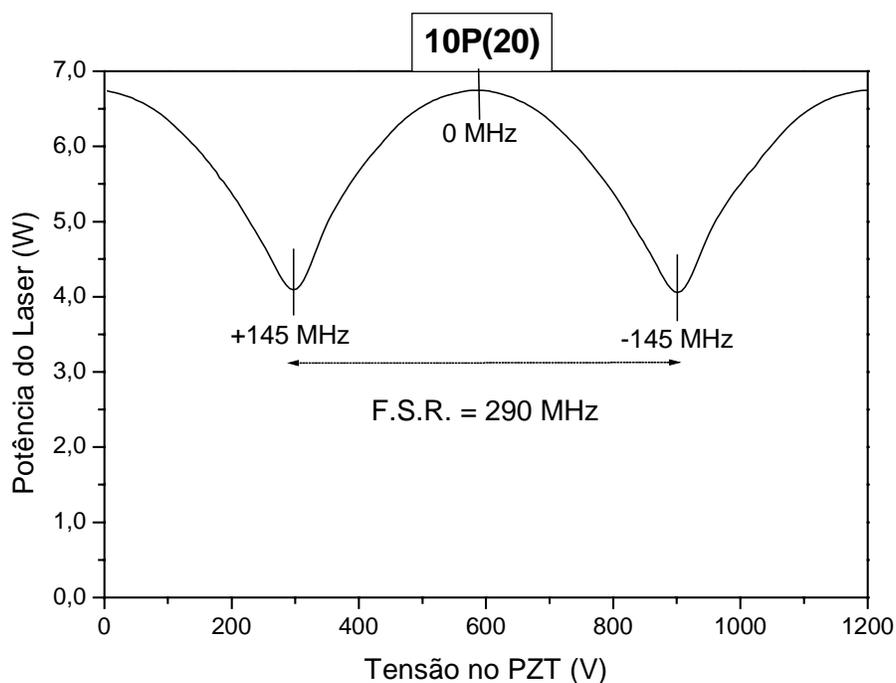


Figura 11 - Modo do Laser pela Varredura da Tensão do PZT

1.5.2- A Alimentação Elétrica

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 20KV. Através de um circuito estabilizador de corrente, baseado em válvulas do tipo tetrodo de alta tensão, podemos selecionar 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 tem um circuito que permite a operação em regime pulsado. Neste regime, com pulsos de 30 a 150 μ 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 12.

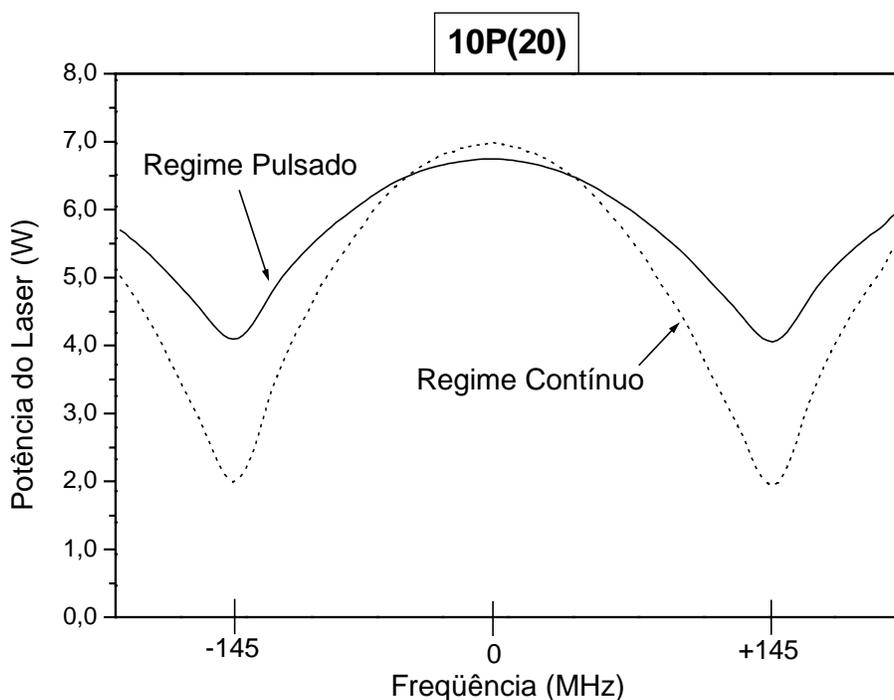


Figura 12 - Modos Laser em Regimes Contínuo e Pulsado

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.

1.5.3 - O Sistema de Fluxo Gasoso

O Sistema de Fluxo Gasoso possui um conjunto de 3 válvulas de agulhas, que permitem controlar individualmente a entrada de cada gás (CO₂, N₂ e He), de maneira a otimizar a composição (\cong 1CO₂: 2N₂: 5He) e a pressão (\cong 60Torr) da mistura gasosa, que entra continuamente na cavidade laser pelo catodo central. Uma bomba de vácuo retira continuamente essa mistura pelos anodos, removendo moléculas contaminantes, como o CO que são produzidas pela descarga elétrica e reduzem a eficiência do laser.

Devido à desexcitação mais eficiente pelas paredes do capilar, os lasers guia de ondas podem trabalhar com pressões maiores que a dos lasers convencionais. Com estas

pressões maiores temos um importante alargamento colisional^[6], da ordem de 4.8 MHz/Torr, possibilitando ganho em toda a faixa espectral livre (F.S.R.) de 290MHz.

Na figura 13 temos uma comparação entre as larguras das linhas de transição do CO₂ para as pressões típicas dos laser guia de ondas (60 Torr) e dos lasers convencionais (12 Torr). Fica evidente a importância dos lasers guia de ondas de CO₂ para obtermos uma maior faixa de frequências emissão.

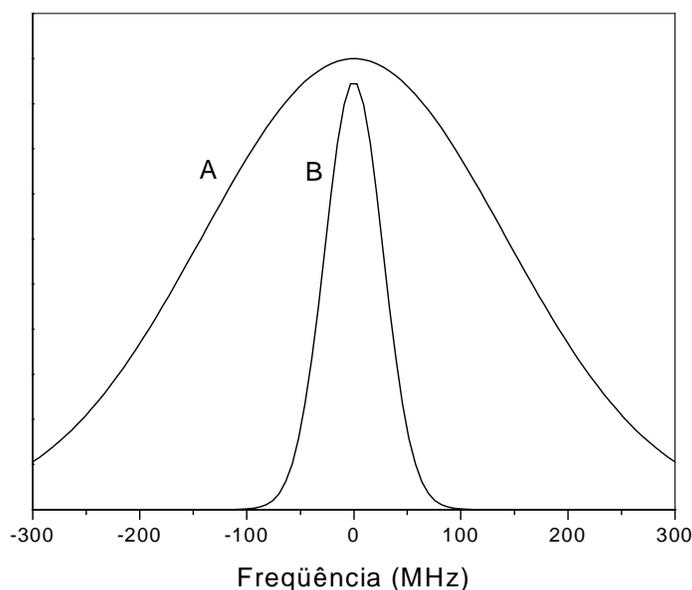


Figura 13 - Larguras das linhas de transição do CO₂ para as pressões típicas (A) dos laser guia de ondas (60 Torr) e (B) dos lasers convencionais (12 Torr)

1.5.4 - A Refrigeração

A Refrigeração é realizada por um circuito fechado, com uma mistura de etanol + etilenoglicol, 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.

1.5.5 - Suporte Mecânico

O Suporte Mecânico composto por barras de aço inox presas em cabeçotes de duralumínio garantem a estabilidade mecânica.

Na figura 14 temos a ilustração do laser guia de ondas utilizado por nós.

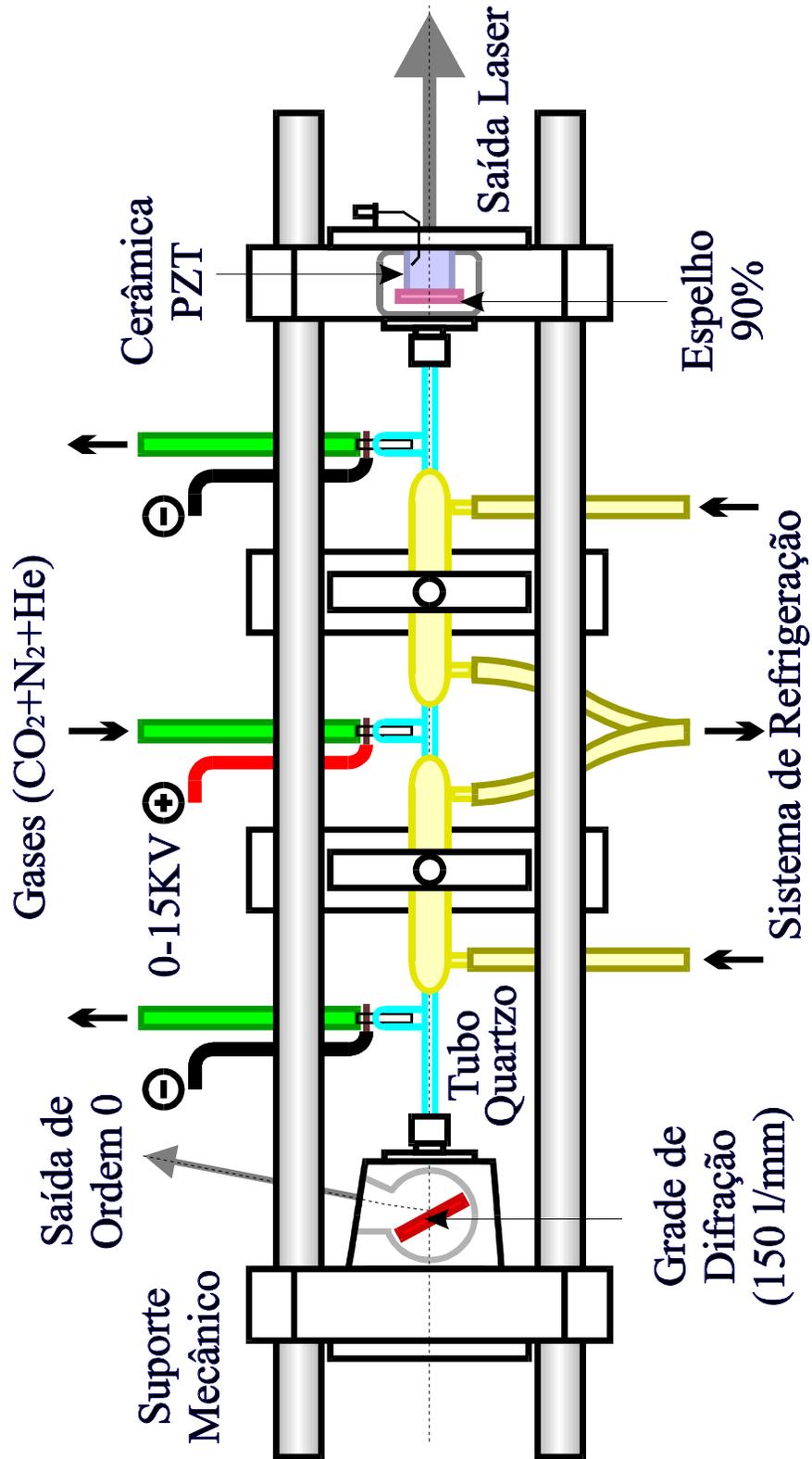


Figura 14 - Laser Guia de Ondas de CO₂

1.6 - Referências

- 1- G. HERZBERG. “*Molecular Spectra and Molecular Structure*”, Vol 2, “*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- 2- W.J. WITTEMAN. “*The CO₂ Laser*” in “*Optical Sciences*”, Vol 53, Spring-Verlag, Berlim (1987).
- 3- C.K.N. PATEL. *Phys Rev Lett* **12**, 588 (1964).
- 4- D.C. TYLE. “Carbon Dioxide Lasers” from “*Advances in Quantum Electronics*”, Vol 1, Academic Press (1976).
- 5- W.W. DULEY. “CO₂ Laser - Effect and Applications, Academic Press (1976).
- 6- J.J. DEGAN. *Appl Phys* **11**, 1 (1976).
- 7- J.T. VERDEYEN. “*Laser Electronics*”, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, (1981).
- 8- R.L. ABRAMS. “*Waveguide Gas Laser*” in “*Laser Handbook*”, Vol 3, North Holland (1979).
- 9- D. PEREIRA, F. MADEIRA, H. ONISTO, E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **5**, 2, 242 (1990).

Capítulo II

MOLÉCULA DE METANOL

Neste capítulo estudaremos o **Metanol (CH₃OH)** utilizando o modelo molecular **Torso-Roto-Vibracional**, para podermos entender o **Bombeamento Óptico** e propor "*Assignments*" para algumas transições lasers do ¹³CD₃OD.

2.1 - O Metanol (CH₃OH)

O metanol é o mais simples dos álcoois, conhecido também como carbinol e álcool metílico, é um composto muito importante na atualidade, sendo utilizado como combustível, solvente e reagente químico. Em condições normais de temperatura (25°C) e pressão (1 atm) - C.N.T.P. - o metanol apresenta-se como um líquido incolor, volátil, inflamável e tóxico. Outras interessantes propriedades físico-químicas^[1] do metanol são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do CH₃OH (C.N.T.P.)

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
Ponto de Fusão	-97.7 °C	Pressão de Vapor	125 Torr
Ponto de Ebulição	64.7 °C	Densidade	0.79 g/cm ³
Índice de Refração	1.326	Solubilidade (água)	infinita

A estrutura da molécula de metanol, mostrada na figura 1, é composta por 6 átomos, onde notamos que a molécula pode ser dividida em 2 partes: o grupo metílico (CH₃) e a hidroxila (OH). Considerando os raios atômicos e as distâncias moleculares^[2]: CH = 1.09Å, CO = 1.43Å e OH = 0.93Å, temos na figura 2 a representação da estrutura tridimensional (3D) do metanol.

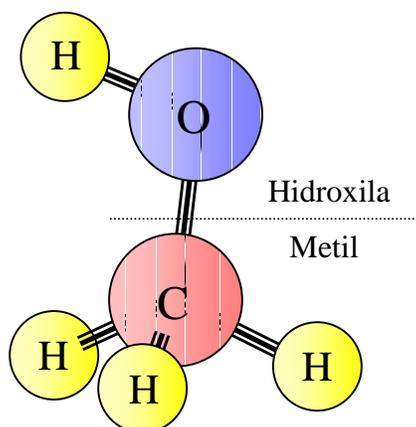


Figure 1 - Estrutura da Molécula de Metanol

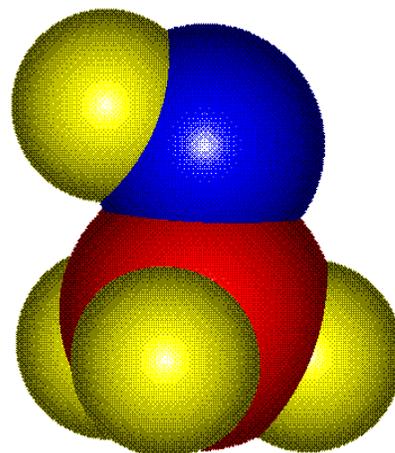


Figure 2 - Estrutura 3D da Molécula de Metanol

Esta molécula pertence ao grupo de simetria $C_s^{[3]}$, uma vez que possui apenas um plano de simetria (reflexão) que contém as ligações C-O-H, figura 3. Podemos imaginar um eixo de semi-simetria perpendicular ao plano do grupo metílico e quase paralelo à ligação C-O ($\theta \approx 3^\circ$). Baseando-se neste eixo de semi-simetria verifica-se que a molécula possui componentes de momento de dipolo elétrico paralelo ($\mu_{//} = 0.9$ Debye) e perpendicular ($\mu_{\perp} = 1.4$ Debye)^[2].

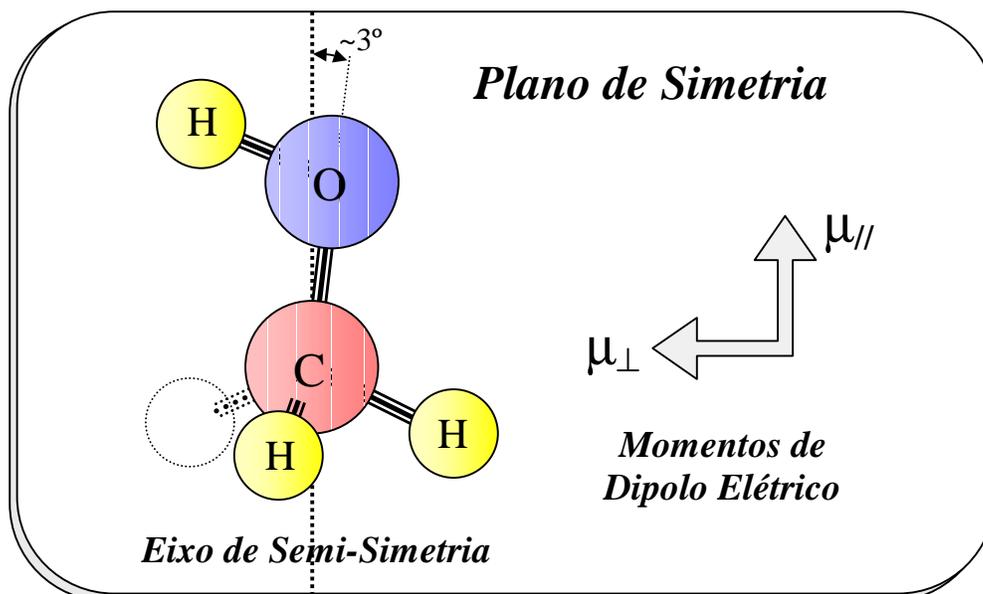


Figure 3 - Plano de Simetria, Eixo de Semi-Simetria e Momentos de Dipolo Elétricos da Molécula de Metanol

2.2 - Modelo Torso-Roto-Vibracional

Para estudarmos a riqueza estrutural da molécula de metanol utilizaremos o modelo Torso-Roto-Vibracional, que teve um grande desenvolvimento a partir dos trabalhos de Kwan e Dennison^[4,5]. Para isto usaremos a teoria de perturbação, considerando sua hamiltoniana (\mathbf{H}) de energia como sendo composta por 2 partes: uma não perturbada (\mathbf{H}^0) e uma outra de perturbação (\mathbf{H}'):

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}'$$

A hamiltoniana não perturbada, por sua vez, será composta por 3 termos: o de **Vibração** (\mathbf{H}_{Vib}), o de **Rotação** (\mathbf{H}_{Rot}) e o de **Torção** (\mathbf{H}_{Tor}), por isso o modelo chama-se Torso-Roto-Vibracional. Em seguida, iremos tratar cada um destes termos separadamente.

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

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

2.3 - Vibração

Como foi visto secção 1.2 podemos utilizar a aproximação de oscilador harmônico simples (OHS) para os potenciais vibracionais.

O número de modos vibracionais (N_{modos}) da molécula de metanol pode ser calculado multiplicando o seu número de átomos ($n=6$) pelo número de graus de liberdade tridimensionais (3), subtraindo do total os graus de liberdade de translação (3) e rotação (3) da molécula inteira^[6].

$$N_{\text{modos}} = 3n - 6 = 12 \text{ modos}$$

Estes 12 modos vibracionais podem ser divididos em 2 conjuntos^[2]:

- a) 8 modos que preservam o plano de simetria, conhecidos como modos no plano (\mathbf{a}'), mostrados na figura 4;
- b) 4 modos que não preservam o plano de simetria, conhecidos como modos fora plano (\mathbf{a}''), mostrados na figura 5.

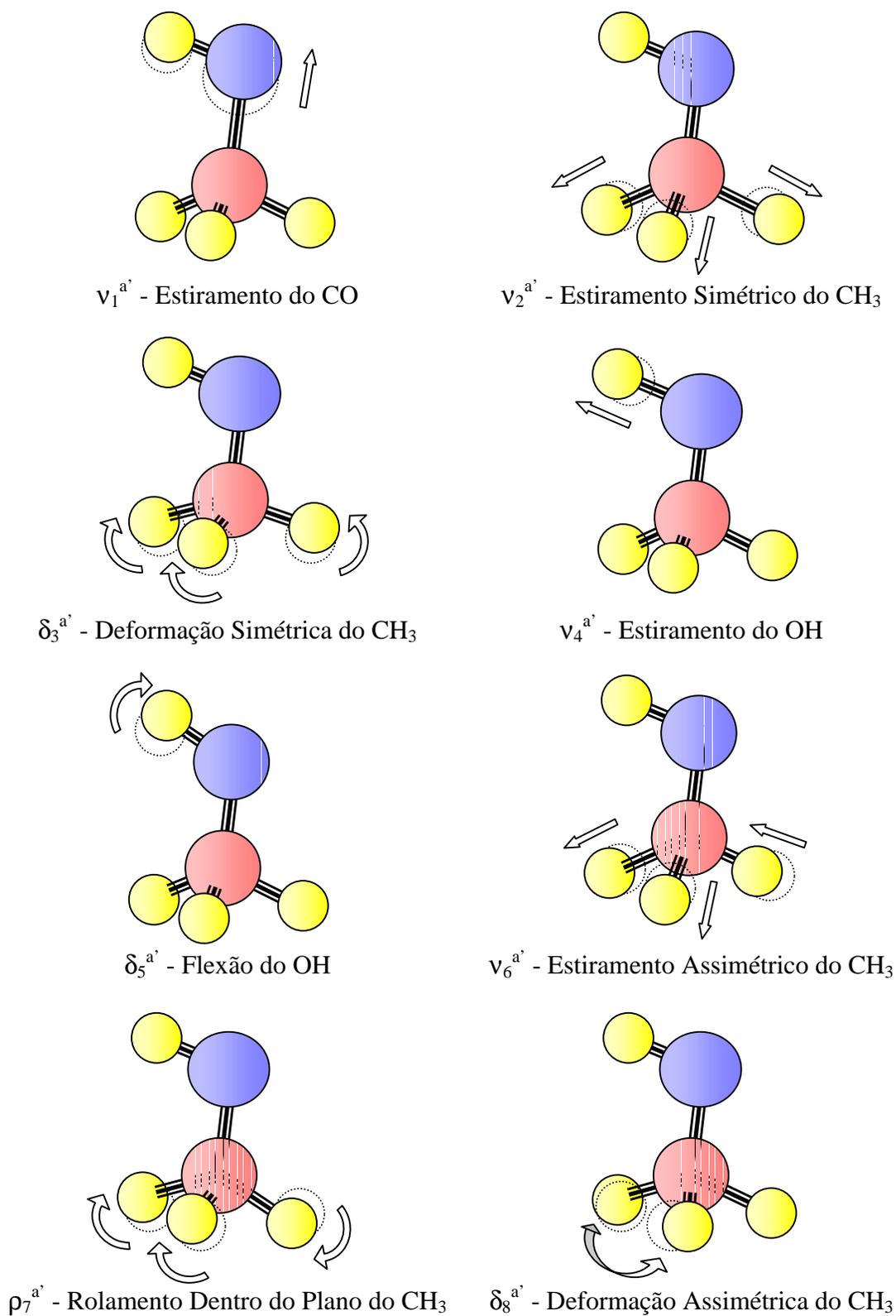


Figure 4 - Modos de Vibração (a') da Molécula de Metanol que preservam o Plano de Simetria, considerando o átomo de carbono (C) fixo.

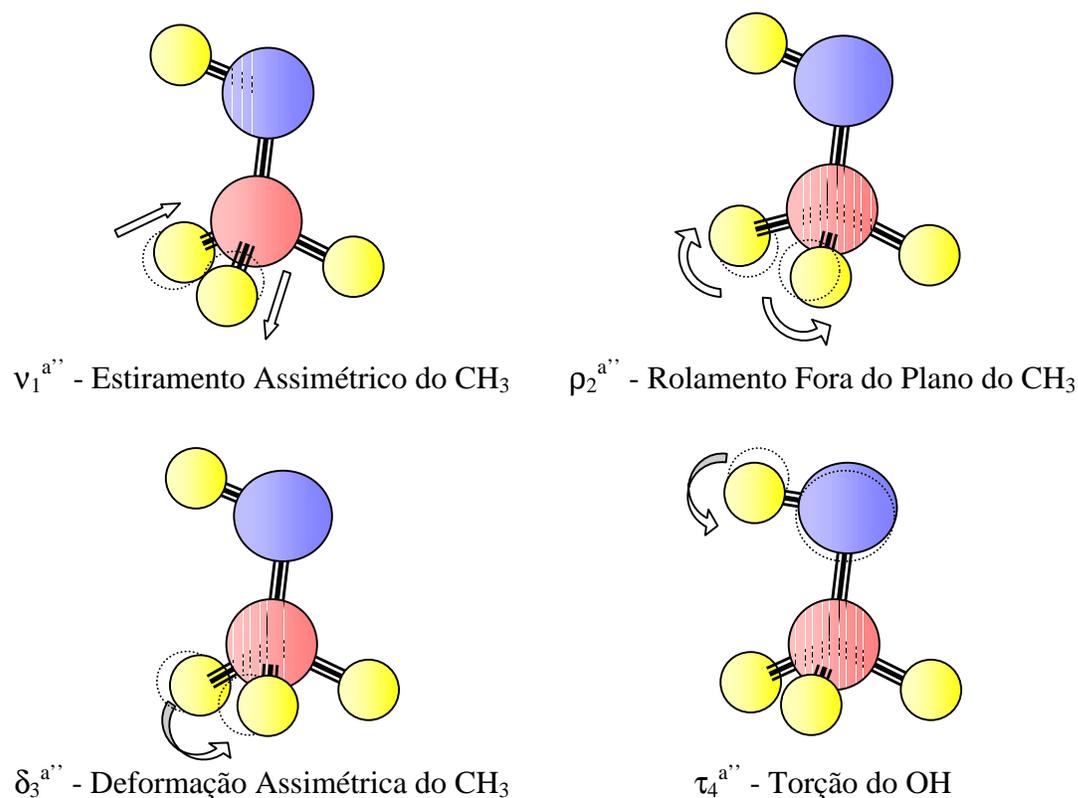


Figure 5 - Modos de Vibração (a'') da Molécula de Metanol que não preservam o Plano de Simetria, considerando o átomo de carbono (C) fixo.

Os modos normais de vibração das moléculas podem ser observados em experimentos de espectroscopia. Como estes modos são característicos para cada molécula, eles podem ser utilizados na espectroscopia para determinação das moléculas numa solução ou reação química. Devido às ordens típicas de energias envolvidas, estes modos vibracionais normalmente são na região infravermelha do espectro.

Na figura 6 temos, por exemplo, o espectro do isótopo de metanol $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, realizado num espectrômetro a Transformada de Fourier^[7], na região de 700cm^{-1} até 3000cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} . Podemos visualizar neste espectro alguns dos seus modos vibracionais.

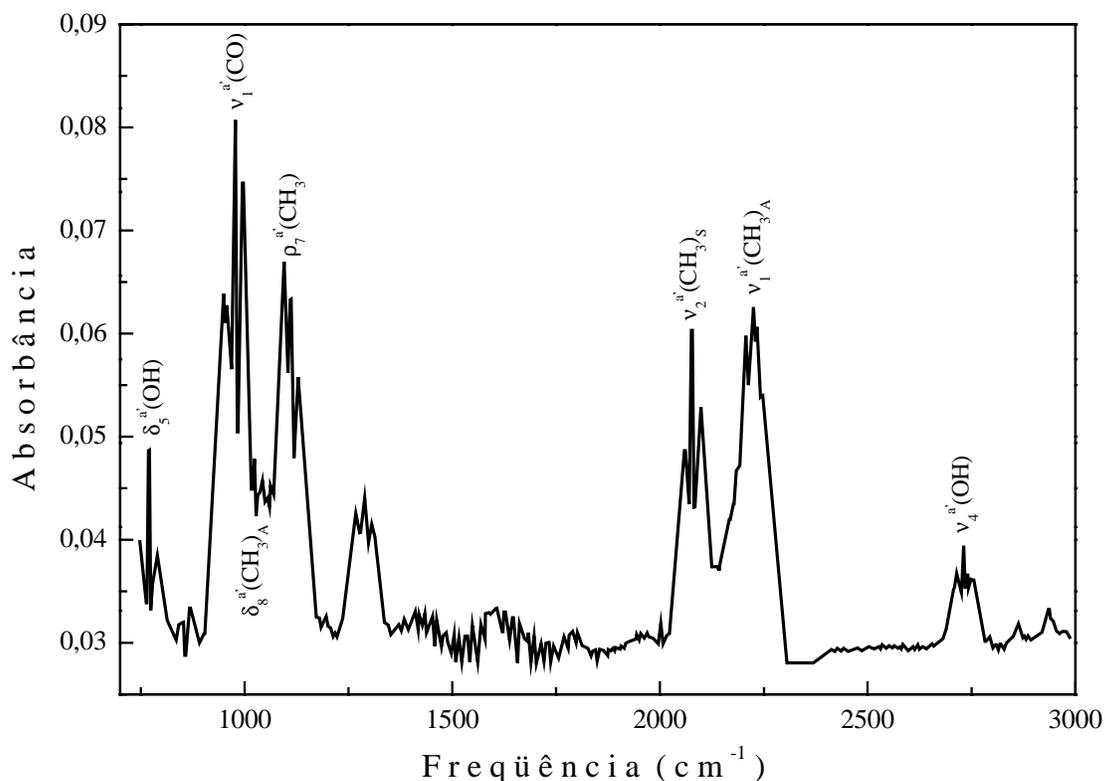


Figura 6 - Espectro de 700 - 3000 cm^{-1} do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, com resolução de 4 cm^{-1} , obtido em espectrômetro a Transformada de Fourier^[6]

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^[4]. 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^[7].

Tabela 2a - Frequências de Oscilações dos Modos do $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ e $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ (cm^{-1})^[7]

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
$\nu_2^{a'}$ (CH_3) _S	2844.2	2857.4	2074.4	2053.3
$\delta_3^{a'}$ (CH_3) _S	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
$\nu_6^{a'}$ (CH_3) _A	2999.0	3000.0	2238.3	2242.9
$\rho_7^{a'}$ (CH_3)	1074.5	1077.8	860.2	857.2
$\delta_8^{a'}$ (CH_3) _A	1478.4	1481.4	1068.2	1061.9
$\nu_1^{a''}$ (CH_3) _A	2970.0	2969.7	2213.9	2216.7
$\rho_2^{a''}$ (CH_3)	1145.0	1155.1	897.5	889.2
$\delta_3^{a''}$ (CH_3) _A	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 $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ (cm^{-1})^[7]

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
$\nu_2^{a'}$ (CH_3) _S	2068.5	2048.0	2068.3	2047.9
$\delta_3^{a'}$ (CH_3) _S	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
$\nu_6^{a'}$ (CH_3) _A	-	2224.2	-	2220.9
$\rho_7^{a'}$ (CH_3)	855.0	852.4	1064.5	1061.7
$\delta_8^{a'}$ (CH_3) _A	-	1059.1	1024.0	1025.1
$\nu_1^{a''}$ (CH_3) _A	2194.4	2198.7	2196.5	2198.7
$\rho_2^{a''}$ (CH_3)	-	882.8	-	882.8
$\delta_3^{a''}$ (CH_3) _A	-	1060.8	-	1060.8
$\tau_4^{a''}$ (OH)	-	258.2	-	197.8

É interessante notar a existência de vários modos com frequências próximas à 1000cm^{-1} , que é a região de emissão do laser de CO_2 . Portanto este laser, com suas linhas que vão de 900cm^{-1} à 1100cm^{-1} , torna-se uma importante fonte de bombeamento óptico para os isótopos de metanol.

2.4 - Rotação

Como foi visto na secção 2.1, a molécula de metanol não possui nenhum eixo de simetria rotacional. Entretanto ela tem um semi-eixo de simetria, mostrada na figura 7a. Em torno deste semi-eixo, podemos aproximar a rotação desta molécula como sendo a de um pião simétrico, conforme figura 7c.

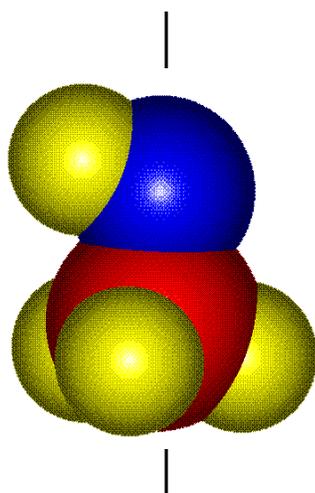


Figura 7a

Molécula de Metanol

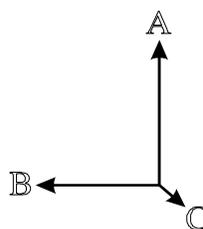


Figura 7b

Eixos Coordenados

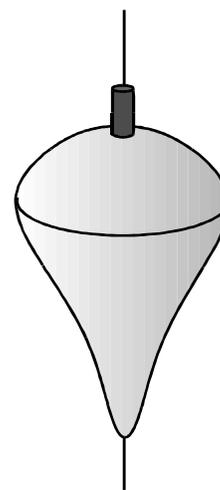


Figura 7c

Pião Simétrico

A Hamiltoniana rotacional (H_{Rot}) e suas auto-funções são dadas por^[6]:

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

onde P_a , P_b e P_c são os momentos angulares em torno dos eixos A, B e C da figura 7b; I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia em torno dos mesmo eixos; θ , ϕ e ψ são os ângulos modificados de Euler; Θ 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^[6]:

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

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:

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

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

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

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 CH₃ (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:

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

De modo que os autovalores de energia rotacionais do metanol (E_{vJK}^{Rot}) podem ser reescrita como:

$$E_{vJK}^{\text{Rot}} = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_v J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_{KK} K^4$$

Para fazermos uma análise roto-vibracional de média resolução do espectro de absorção do metanol, consideraremos transições do modo vibracional fundamental (ν_0) para o primeiro modo excitado do estiramento CO (ν_{co}). Estas transições obedecem às 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_{JK} e D_{KK} não sofrem grandes diferenças entre os modos inicial (ν_0) e final (ν_{co}) do estiramento CO. Desta maneira a variação de energia nestas transições (ΔE) que dependerá apenas do valor de J será dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v'J'K'} - E_{vJK} \\ &= \nu_0 + B_{v'} J'(J'+1) - B_v J(J+1) - D_{v'} J'^2 (J'+1)^2 + D_v J^2 (J+1)^2 \end{aligned}$$

onde o estado final é identificado pelo símbolo linha (') e $\nu_0 = \hbar\omega$ 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: $J' = J - 1$):

$$\begin{aligned} \Delta E_{P(J)} &= \nu_0 - (B_{v'} + B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 + \\ &2 (D_{v'} + D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4 \end{aligned} \quad (\text{eq. 2})$$

Para a Banda Q (J → J' com: J' = J):

$$\Delta E_{Q(J)} = \nu_0 + (B_{v'} - B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 - \quad (eq. 3)$$

$$2 (D_{v'} - D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4$$

Para a Banda R (J → J' com: J' = J + 1):

$$\Delta E_{R(J)} = \nu_0 + (2B_{v'} - 4D_{v'}) + (3B_{v'} - B_v - 12D_{v'}) J + \quad (eq. 4)$$

$$(B_{v'} - B_v - 13D_{v'} + D_v) J^2 - (6D_{v'} - 2D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4$$

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 8.

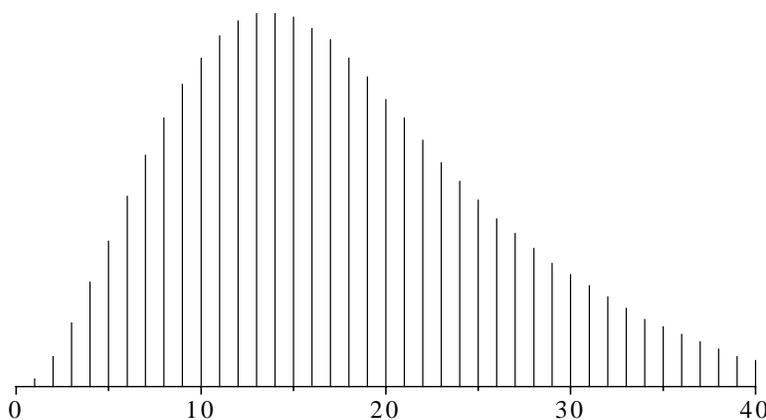


Figura 8 - Distribuição de Boltzmann para Valores de J

Considerando esta distribuição de população molecular, teremos um espectro teórico de absorção do estiramento CO (transição de ν_0 para ν_{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 9.

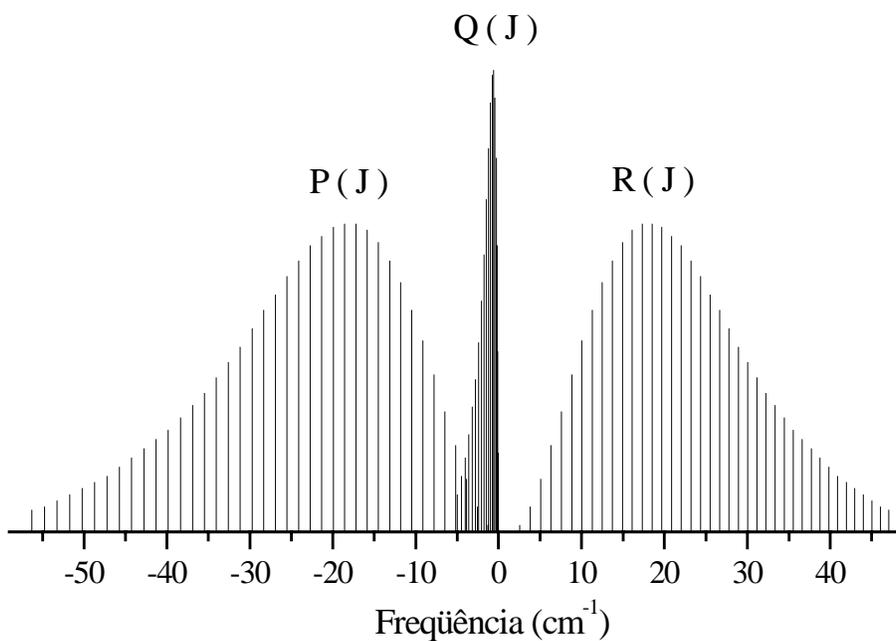


Figura 9 - Espectro teórico das bandas rotacionais P, Q, e R do modo vibracional de estiramento CO do metanol, com o zero sendo a origem da banda Q (ν_0).

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^[8]:

$$\nu_0 = 980.365 \text{ cm}^{-1},$$

$$B_{\nu'} = 0.6395 \text{ cm}^{-1},$$

$$B_{\nu} = 0.6427 \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{\nu'} = 9.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{\nu} = 9.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}.$$

Com estes valores podemos calcular o espectro teórico de absorção e compará-lo com um espectro real, obtido por espectroscopia^[7] à Transformada de Fourier (T.F.) com resolução de 0.12 cm^{-1} . Na figura 10 verificamos a excelente concordância entre esse dois espectros, no que diz respeito à estrutura de ramos P, Q e R.

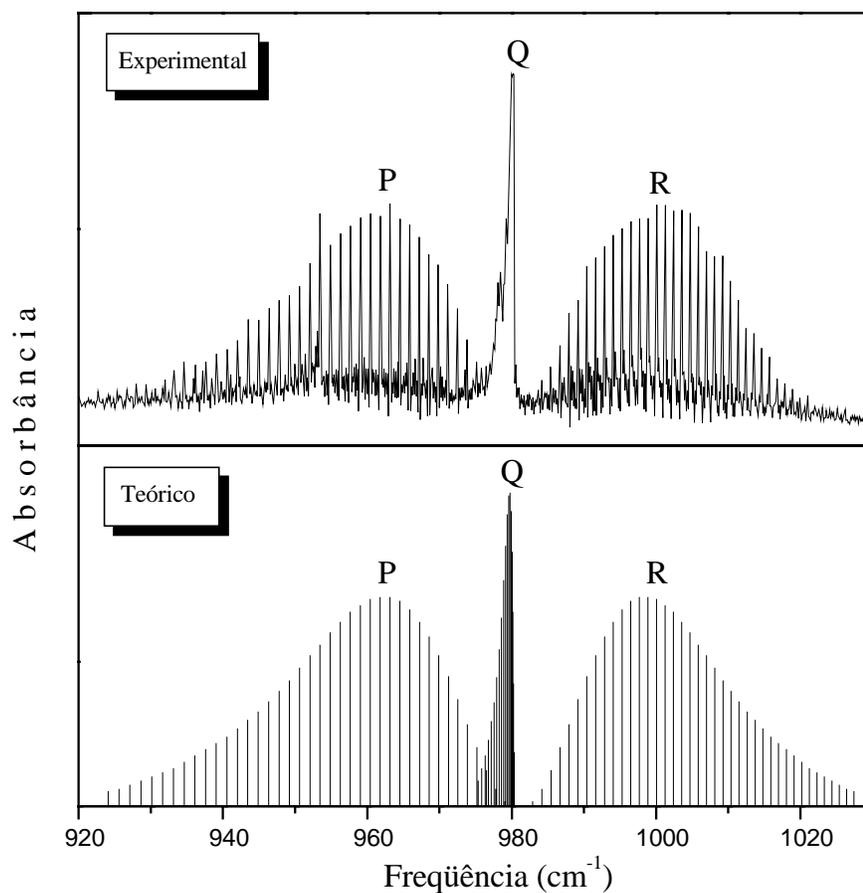
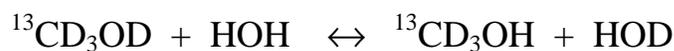


Figura 10 - Concordância entre o Espectro Teórico e o Experimental obtido com T.F. (resolução de 0.12cm^{-1}) para o modo de estiramento CO do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ ^[6]

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 se deve ao fato de que em presença de vapor de água (H_2O) ou outras impurezas contendo hidrogênio, os 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 11, onde temos um espectro T.F.^[7], com resolução de 0.12cm^{-1} , do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ da Sigma Aldrich com pureza nominal de 99% de ^{13}C e 99% de D_4 . Podemos notar a presença da banda Q do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ em torno de 975cm^{-1} , e também da banda Q do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, em torno de 980cm^{-1} , com um “shift” isotópico de 5cm^{-1} . O tempo de obtenção do espectro foi da ordem de 2 horas.

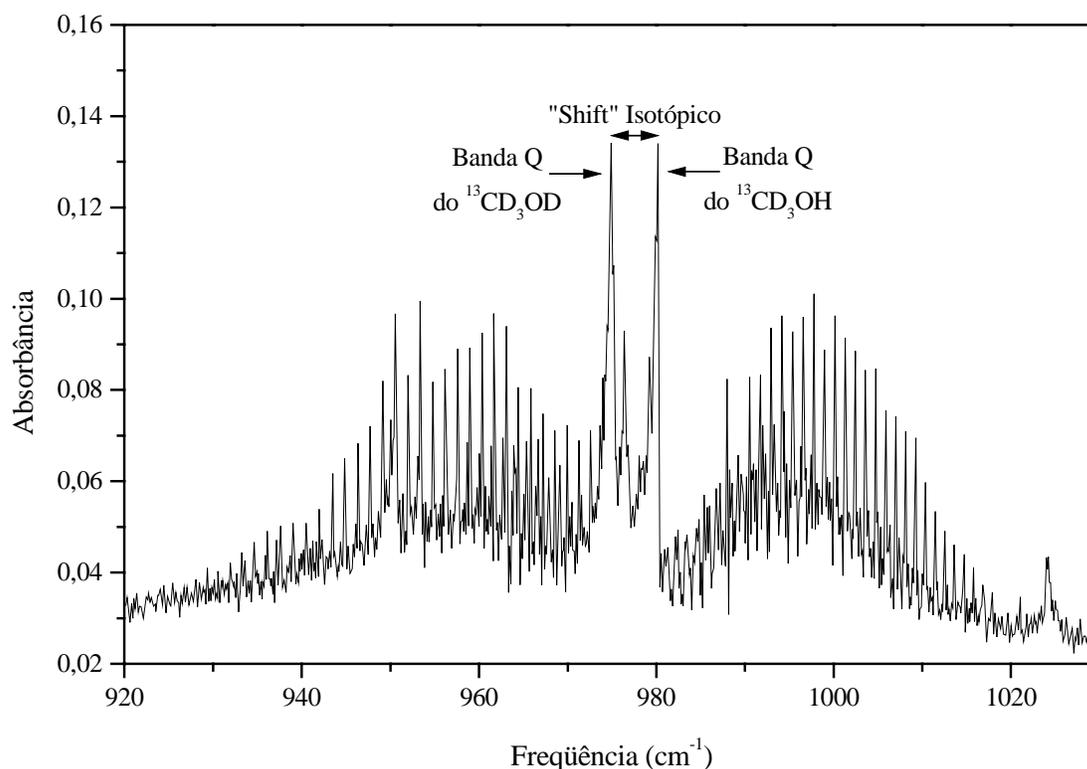


Figura 11 - Espectro T.F de resolução de 0.12cm^{-1} do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ onde é visível a contaminação por $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ ^[6]

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 11, o espectro da figura 10, temos o espectro para o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ^[7], mostrado na figura 12.

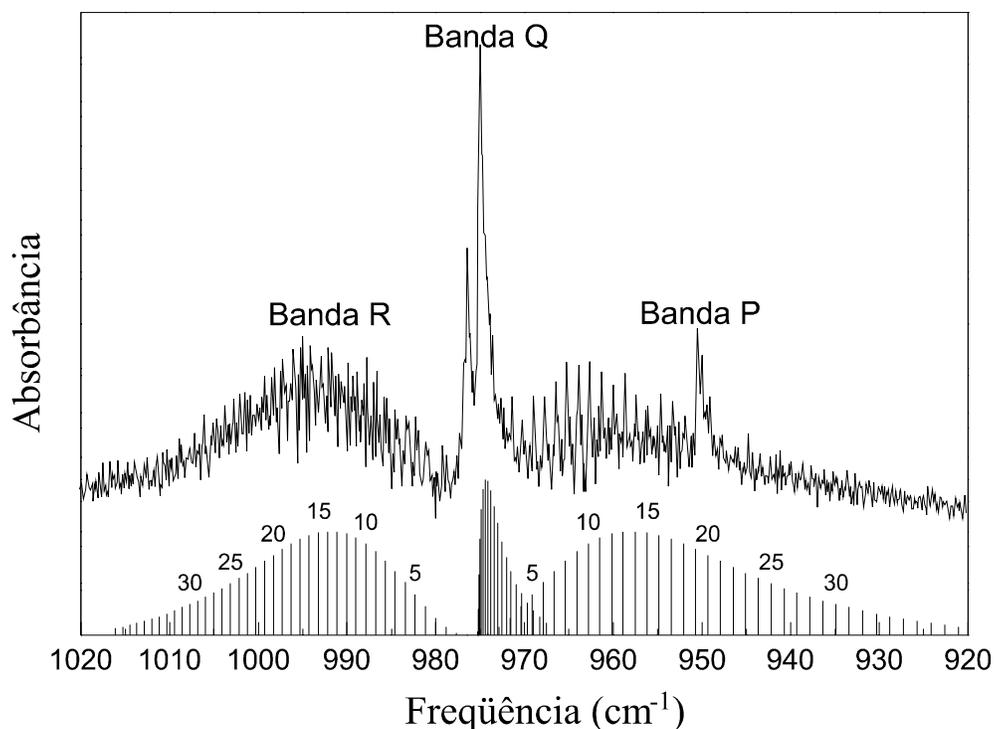


Figura 12 - Espectro com resolução de 0.12cm^{-1} do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, com ajuste das bandas P(J), Q(J) e R(J)^[6]

Embora esse espectro subtraído para $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ possa não representar exatamente a realidade, ele nos permite ter uma noção das freqüências de absorção para as bandas P(J) e R(J). Ajustando o espectro teórico (eq. 2 e 4) e o experimental da figura 12, podemos estimar os valores das constantes de energia vibracional do modo estiramento CO e dos níveis rotacionais:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 975.30 \text{ cm}^{-1}, \\ B_{\nu'} &= 0.598 \text{ cm}^{-1}, & D_{\nu'} &= 9.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}, \\ B_{\nu} &= 0.603 \text{ cm}^{-1}, & D_{\nu} &= 9.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Com estes valores, poderemos estimar (eq. 1b e 1c) os momentos de inércia I_b e I_c , que serão muito importantes para propormos os números quânticos (“assignments”) das transições laser IVL na secção 2.9. Devido à baixa resolução do espectro (0.12cm^{-1}), nesta primeira análise não consideramos o efeito de torção, que será visto na próxima secção.

2.5 - 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 13, imposta para a hidroxila (OH) pelos hidrogênios do grupo metil (CH_3), figura 14.

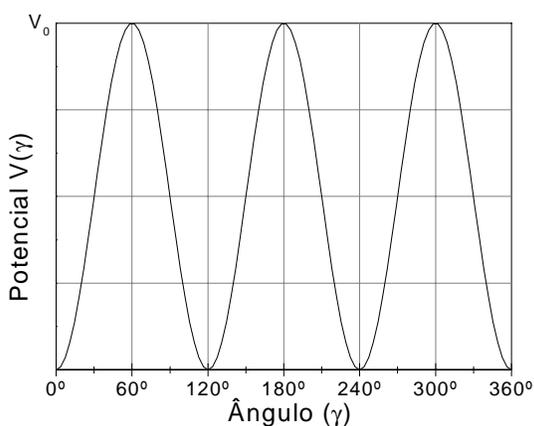


Figura 13

Barreira de Potencial $V(\gamma)$

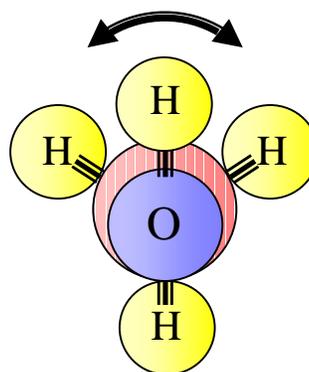


Figura 14

Vista Superior do Metanol

O potencial $V(\gamma)$, por ser formado de barreiras finitas em seqüências, permite que o OH realize vibração (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:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_i V_{3i} [1 - \text{Cos}(3i\gamma)]$$

onde γ é o ângulo de rotação do grupo OH em relação ao CH_3 .

Como o primeiro termo ($i=1$) desta expansão é muito maior que os demais termos^[9] ($V_3 / V_6 \sim 10^{-3}$), podemos fazer uma razoável aproximação para o potencial $V(\gamma)$ como sendo:

$$V(\gamma) \cong \frac{1}{2} V_3 [1 - \text{Cos}(3\gamma)]$$

Unindo-se este potencial $V(\gamma)$ com sua energia cinética canonicamente conjugada $[F P_\gamma^2]$ temos a Hamiltoniana não perturbada de torção (H_{Tor})^[5]:

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

$$\text{onde: } F = \frac{\hbar}{4\pi c} \left(\frac{I_a I_b - I_{ab}^2}{I_{a1} I_{a2} I_b - I_{a2} I_{ab}^2} \right) \quad \text{e} \quad P_\gamma = \frac{1}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \right)$$

As soluções desta Hamiltoniana são as auto-funções de Mathieu^[10] ($R_{n\tau K}^{\text{Tor}}$), com os autovalores ($E_{n\tau K}^{\text{Tor}}$):

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

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

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 τ 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 τ 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:

$$\text{se: } \tau + K = 3m \quad \Rightarrow \quad E_1 ,$$

$$\text{se: } \tau + K = 3m + 1 \quad \Rightarrow \quad A ,$$

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

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.

2.6 - Perturbação

Como foi visto, a Hamiltoniana não perturbada (H^0), possui autovalores de energias ($E_{vJKn\tau}^0$) que são a soma dos autovalores de vibração ($(v + 1/2)\hbar\omega$) de rotação (E_{vJK}^{Rot}) e de torção ($E_{n\tau K}^{\text{Tor}}$), e auto-funções $\Psi^0(v, J, K, n, \tau)$ que são o produto das auto-funções de vibração, de rotação e de torção. Tomando uma base formada pelas auto-funções $\{|\Psi^0\rangle\}$ podemos, utilizando a teoria de perturbação, calcular uma energia perturbada ($E'_{vJKn\tau}$)^[5]:

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

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

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

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

$$\beta = G_v \langle P_\gamma^2 \rangle + L_v K \langle P_\gamma \rangle + F_v \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle$$

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 (α) representa as distorções centrífugas devidas à torção e dependem de 7 parâmetros (k_1 a k_7) conhecidos como constantes empíricas de Kirtman^[11]. O terceiro termo (β) 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^[12]:

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

onde os coeficientes S_K e T_K caem rapidamente com o aumento de K , de modo que ΔE 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 .

A energia total ($E_{vJKn\tau}$) será dada pela soma da parcela não perturbada ($E_{vJKn\tau}^0$) e o termo de perturbação ($E'_{vJKn\tau}$):

$$E_{vJKn\tau} = E_{vJKn\tau}^0 + E'_{vJKn\tau} \quad \text{onde: } E_{vJKn\tau}^0 = (v + 1/2)\hbar\omega + E_{vJK}^{\text{Rot}} + E_{n\tau K}^{\text{Tor}}$$

2.7 - Regras de Seleção e de Polarização

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

Para a **absorção**, voltaremos a considerar as transições do modo vibracional fundamental (ν_0) para o primeiro modo excitado (ν_{CO}) 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 τ também não muda, e temos a regra:

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

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

Transição Tipo a:

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

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

Transição Tipo b:

(associada com μ_{\perp}):

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

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

ou seja, manter: $\tau + K = 3m$ para E_1

$$\tau + K = 3m + 1 \text{ para } A$$

$$\tau + K = 3m + 2 \text{ para } E_2; \text{ onde } m \text{ é número inteiro.}$$

Na figura 15 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)

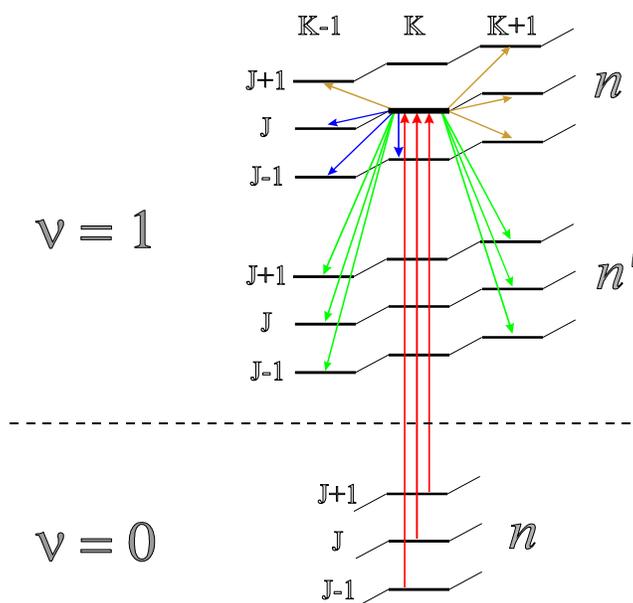


Figura 15 - Transições Permitidas de Absorção e de Emissão para a Molécula de Metanol

Em termos de polarização, verifica-se experimentalmente que quando existe absorção de radiação polarizada normalmente infravermelho (IV) e ocorrem emissões geralmente no infravermelho longínquo (IVL), estas emissões também são polarizadas e obedecem as seguintes regras obtidas através de argumentação empírica^[4]:

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

$\Delta J_{\text{Absorção}} + \Delta J_{\text{Emissão}} = \text{número impar}$
 \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 na secção 2.9.

2.8 - 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 16. 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.

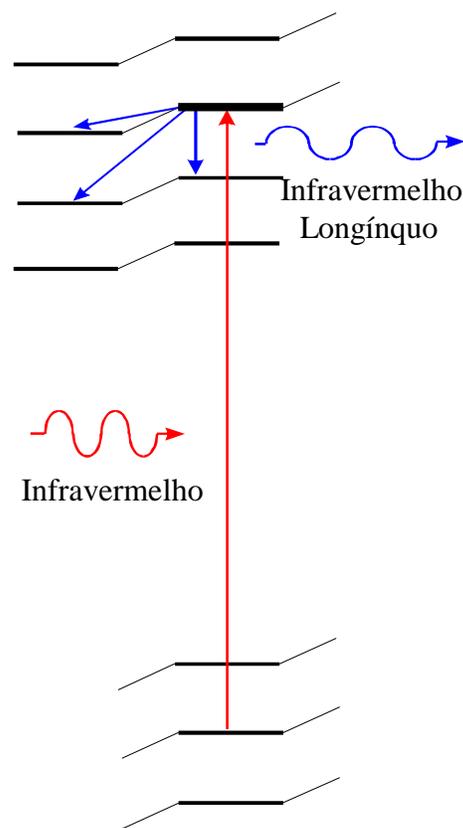


Figura 16

Bombeamento Óptico

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

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

- Alguns modos vibracionais do metanol possuem frequências próximas a 1000cm^{-1} , o que possibilita o uso dos lasers de CO_2 como fontes de bombeamento óptico. Como estes laser podem emitir em centenas de linhas (bandas regulares, seqüências, quentes e variações isotópicas) aumentam a chance de coincidências com as linhas de absorção desta molécula. Além disso, configurações especiais, como o laser guia de ondas apresentado no capítulo anterior, possuem uma grande sintonia ($\sim 300\text{MHz}$), permitindo uma maior abrangência de frequências para o bombeamento óptico.

- Como os modos excitados possuem uma diferença de energia da ordem de 1000cm^{-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.

2.9 - "Assignments" de Transições Lasers do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Nesta seção faremos a análise de algumas transições lasers no infravermelho longínquo (IVL) do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ bombeado por linhas dos ramos 10R e 10P do laser de CO_2 , com o objetivo de identificar ("assignments") os números quânticos dos dois estados envolvidos na transição. A identificação de um estado será feita pelos seus números quânticos de Vibração (v), de Momento Angular Total (J), de Projeção do Momento Angular (K), de Torção (n) e de Tunelamento (τ). Como as linhas de bombeio do laser de CO_2 estarão na região entre 937cm^{-1} da 10P(28) até 985cm^{-1} da 10R(36), as transições de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ devem ser do estado vibracional fundamental (v_0) para o primeiro excitado do estiramento CO (v_0), que ocorre na região de 975cm^{-1} , vide figura 4 e tabela 2b.

A identificação dos números quânticos associados às transições IVL é feita comparando-se as linhas medidas com as calculadas por computador com o Modelo Torso-Roto-Vibracional.

Para podermos calcular as linhas de transição precisaremos dos valores dos parâmetros moleculares I_b , I_c , I_{ab} , I_{a1} , I_{a2} , V_3 , V_6 , D_v (D_{JJ}), D_{JK} , D_{KK} , F_v , G_v , L_v , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 e k_7 para o estado fundamental (v_0) e excitado de um modo excitado do estiramento CO (v_{co}).

Para obtermos os parâmetros I_b e I_c comecemos relembando a convenção adotada na seção 2.4: $B_v \Leftrightarrow \frac{1}{2} (B+C)$

Substituindo as equações I_b e I_c temos:

$$B_v = \frac{1}{8\pi c} \hbar \left(\frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} + \frac{1}{I_c} \right) \quad (eq. 5)$$

Na tabela 3 podemos observar que a razão entre I_b e I_c (I_b/I_c) não muda substancialmente com a troca do ^{12}C para o ^{13}C . Por isso iremos adotar para o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ os mesmos valores de I_b/I_c do CD_3OD , ou seja, 0.9492 tanto para o estado fundamental (ν_0) como para o excitado do estiramento CO (ν_{co})

Tabela 3 - Comparação da Razão I_b/I_c entre os Isótopos de Metanol com ^{12}C e ^{13}C .

Isótopo	Estado Fundamental (ν_0)			Excitado do Estiramento CO (ν_{co})		
	I_b^*	I_c^*	I_b/I_c	I_b^*	I_c^*	I_b/I_c
CH_3OH	34.00385	35.30626	0.9631	34.2828	35.6380	0.9620
$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	34.8622	36.1608	0.9640	35.2553	36.6382	0.9622
CD_3OH	42.28084	43.53986	0.9711	42.40559	43.85993	0.9668
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$	42.92912	44.18564	0.9711	43.12884	44.40091	0.9715
CD_3OD	44.3764	46.7488	0.9492	44.3764	46.7488	0.9492

* Em unidades de $10^{-40} \text{ g cm}^{-1}$

E finalmente, para I_{ab} , por se tratar de um parâmetro menos relevante do que I_b e I_c , podemos adotar o mesmo valor do CD_3OD , uma vez que ele não dever ser muito diferente.

Aplicando tudo isto na equação 5 temos os valores de I_b e I_c mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros Moleculares I_b e I_c do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	I_b ($10^{-40} \text{ g cm}^{-1}$)	I_c ($10^{-40} \text{ g cm}^{-1}$)
Estado Fundamental (ν_0)	45.2243	45.6028
Excitado do Estiramento CO (ν_{co})	47.6421	48.0408

Para obtermos os valores de V_3 procederemos da mesma forma, comparando isótopos com ^{12}C e com ^{13}C , conforme tabela 5:

Tabela 5 - Comparação da Razão V_3/V_3 entre os Isótopos de Metanol com ^{12}C e ^{13}C .

Isótopos ^{13}C	Estado	V_3 (cm^{-1})	Isótopos ^{12}C	Estado	V_3 (cm^{-1})	Razão V_3/V_3
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$	v_o	370.218	CD_3OH	v_o	370.250	0.9999
	v_{co}	368.659		v_{co}	370.214	0.9958
$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	v_o	361.99*	CD_3OD	v_o	362.02	0.9999
	v_{co}	360.50*		v_{co}	362.02	0.9958

* Valores de V_3 adotados para o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ para manter as Razões V_3/V_3

Os valores dos parâmetros D_v foram conseguidos diretamente com o ajuste da seção 2.4 como sendo $9.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ tanto para o estado fundamental (v_o) como para o excitado do estiramento CO (v_{co}). Os demais parâmetros são de menor relevância e poderemos usar os mesmo do $\text{CD}_3\text{OD}^{[10]}$, que é o isótopo mais parecido com o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Na tabela 6 temos o resumo de todos os parâmetros moleculares do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, que serão usados para os cálculos das transições, para o "assignments".

Tabela 6 - Resumo dos parâmetros usados para o "assignments" do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Parâmetro	v_o	v_{co}	Unidades	Parâmetro	v_o	v_{co}	Unidades
I_b	45.2243	45.6028	10^{-40} g.cm^2	k_1^*	1.8	1.8	10^{-6} cm^{-1}
I_c	47.6421	48.0408		k_2^*	-4.68	-4.68	10^{-4} cm^{-1}
I_{ab}^*	1.3363	1.3363		k_3^*	-13.19	-13.19	
I_{a1}^*	2.3384	2.3384		k_4^*	-23.73	-23.73	
I_{a2}^*	10.6173	10.6173		k_5^*	52.16	52.16	
V_3	361.99	360.50	cm^{-1}	k_6^*	23.04	23.04	10^{-3} cm^{-1}
V_6^*	-1.27	-1.27		k_7^*	0	0	
D_{KK}^*	7.0	7.0	10^{-6} cm^{-1}	F_v^*	-1.6838	-1.6838	10^{-3} cm^{-1}
D_{JK}^*	4.0	4.0		G_v^*	-54.327	-54.327	10^{-6} cm^{-1}
D_v	0.9	0.9		L_v^*	9.0	9.0	

* Valores mantidos iguais aos do CD_3OD

Com estes parâmetros foi possível, pela primeira vez, fazer propostas de “assignments” para transições lasers da molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Um total de 12 linhas IVL^[13,14] tiveram seus números quânticos propostos, mostradas na tabela 7, segundo a notação τ (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. Este trabalho foi publicado sob o título “VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ” no *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol 20, Nº 2, 1999, sendo apresentado no APÊNDICE A.

Tabela 7 - Propostas de “Assignments” de Linhas Laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Linha Laser CO ₂	Absorção	Transição Laser no IVL	Polaridade Relativa	Calculado (cm ⁻¹)	Medido (cm ⁻¹)
10P(06) - 69MHz	P(0,02,15)	E ₂ (0,09,14) → (0,09,13)		16.7075	16.92
		→ (0,08,15)		8.7734	8.38
		→ (0,08,14)	⊥	26.6740	*
		→ (0,08,13)		43.3826	*
10P(14) - 21MHz	P(0,10,20)	E ₁ (0,10,19) → (0,09,19)	⊥	29.2544	29.13
		→ (0,09,18)		51.9126	51.73
		→ (0,10,18)		22.6594	*
10P(16) + 63MHz	P(0,07,21)	E ₁ (0,07,20) → (0,06,20)	⊥	21.4166	21.05
		→ (0,06,19)		45.2862	45.02
		→ (0,07,19)		23.8615	*
10P(24) - 28MHz	P(0,15,26)	E ₂ (0,15,25) → (0,15,24)		29.8504	29.84
		→ (0,14,24)		75.5796	75.36
		→ (0,14,25)	⊥	44.7938	*
10P(28) + 40MHz	P(0,13,29)	A(0,13,28) → (0,13,27)		33.3132	33.49
		→ (0,12,27)		73.0932	71.94
		→ (0,12,28)	⊥	39.7619	*
10R(36) + 88MHz	R(0,08,08)	E ₂ (0,08,09) → (0,07,09)	⊥	21.9774	23.40
		→ (0,07,08)		32.7212	33.28
		→ (0,08,08)		10.7444	*

* Linhas Previstas

2.10 - Referências

- 1- J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER. “*Techniques of Chemistry*”, Vol 2 “Organic Solvents”, Wiley-Interscience, New York, 145 (1970).
- 2- S. B. ZHAO, S.N. GHOSH. *Int J Infrared Milli* **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- E.V. IVASH, D.M. DENNISON. *J Chem Phys* **21**, 10, 1084, (1953).
- 5- Y.Y. KWAN, D.M. DENNISON. *J Mol Spectrosc* **43**, 291 (1972).
- 6- G. HERZBERG. “*Molecular Spectra and Molecular Structure*”, Vol 2, “*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- 7- F.C. CRUZ, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, P.A.M. VAZQUEZ, Y. HASE, F. STRUMIA. *J Mol Spectrosc* **156**, 22 (1992).
- 8- J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. DILONARDO, L. FUSINA. *Infrared Phys* **31**, 4, 365, (1991).
- 9- R.M. LEES, J.G. BAKER. *J Chem Phys* **48**, 12, 5299, (1968).
- 10- D. PEREIRA. *Tese de Doutorado*, IFGW, Unicamp (1985).
- 11- B. KIRTMAN. *J Chem Phys* **37**, 11, 2516, (1962).
- 12- E.V. IVASH, D.M. DENNISON. *Phys Rev* **89**, 895, (1953).
- 13- R.C. VISCOVINI, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *IEEE J Quantum Elect* **33**, 6, 916 (1997).
- 14- R.C. VISCOVINI, E.M. TELLES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *Appl Phys B* **65**, 1, 33 (1997).

Capítulo III

BOMBEAMENTO ÓPTICO DO $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Neste capítulo trataremos do **Bombeamento Óptico da Molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$** . Veremos a **Cavidade Fabry-Perot** e a **Montagem Experimental** utilizada para este bombeamento. Por fim, teremos os principais resultados deste bombeamento que são a **Espectroscopia Fotoacústica** e a **Geração e Caracterização de Transições Lasers no Infravermelho Longínquo (IVL)**.

3.1 - A molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Assim como os demais isótopos de metanol, o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ é um excelente candidato para o bombeamento óptico, conforme visto na secção 2.8. Este isótopo possui 3 importantes modos vibracionais na região de emissão do laser de CO_2 :

- Estiramento do CO ($\nu_1^{a'}$) centrado em 974cm^{-1} próximo à 10R(18).
- Rolamento Dentro do Plano do CH_3 ($\rho_7^{a'}$) centrado em 1064cm^{-1} próximo à 9P(0).
- Deformação Assimétrica do CH_3 ($\delta_3^{a''}$) centrado em 1060cm^{-1} próximo à 9P(4).

O modo de Estiramento do CO ($\nu_1^{a'}$) do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ fora bombeado opticamente tendo como resultado dezenas de emissões lasers na região do infravermelho longínquo (IVL)^[1,2,3], mostrando a potencialidade desta molécula para este fim.

Neste trabalho iremos realizar o bombeamento óptico dos modos de Rolamento Dentro do Plano do CH_3 ($\rho_7^{a'}$) e Deformação Assimétrica do CH_3 ($\delta_3^{a''}$) da molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ utilizando, pela primeira vez, a banda 9P de um laser de CO_2 guia de ondas.

3.2 - A Caverna 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 caverna ressonante, mostrada na figura 1, 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^[4].

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_2 . O outro espelho está acoplado a um sistema micrométrico com resolução de $0.5\mu\text{m}$, 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 lasers 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 caverna 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 caverna, 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 de vácuo mecânica ($\sim 10^{-3}$ Torr), regulada por válvulas agulha, podemos controlar a pressão e o fluxo de gases nesta caverna. 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 $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

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

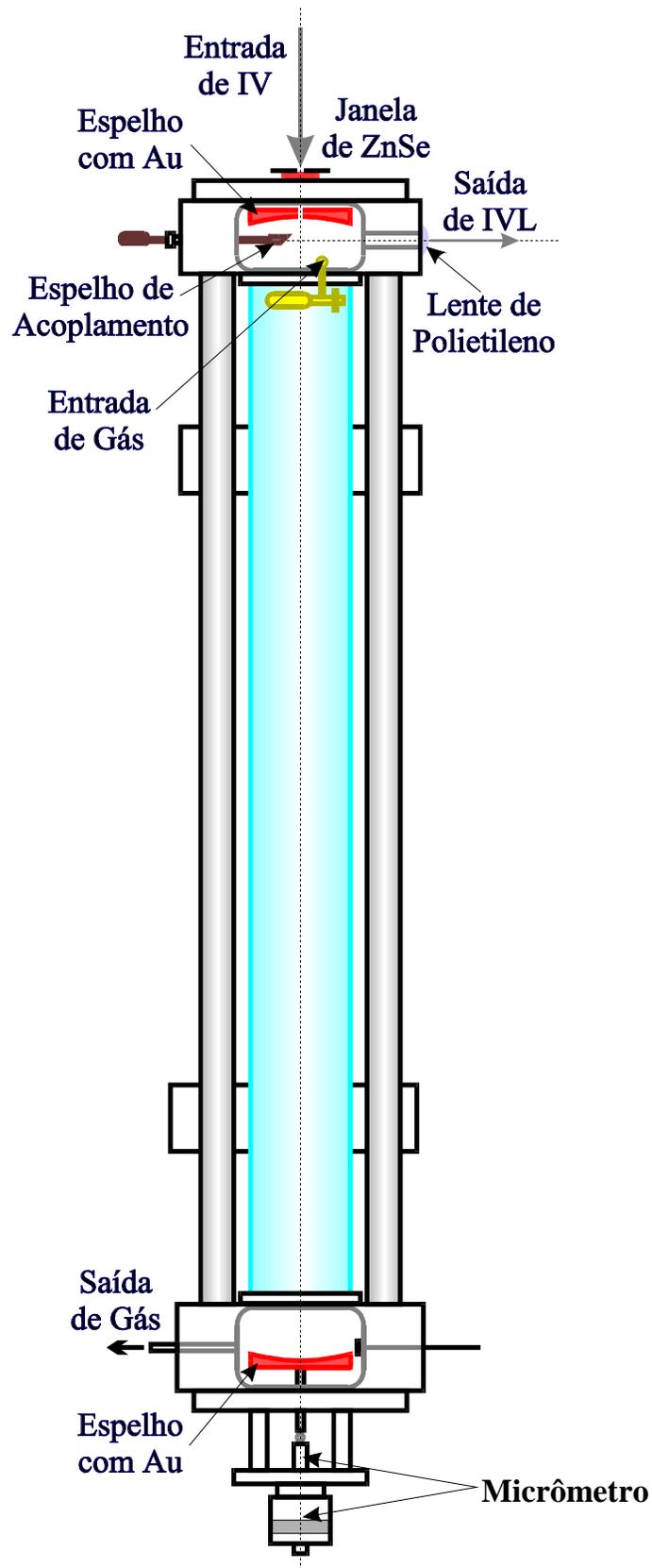


Figura 1 - Cavidade Fabry-Perot

3.3 - A Montagem Experimental

A montagem experimental utilizada neste trabalho é ilustrada na figura 2, 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_2 , com seu feixe de radiação IV de 10 μm . Na frente deste laser um *beam splitter* (BS) 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_2 da *Lasercraft*, toda vez que queremos saber a linha de emissão que o laser de CO_2 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 ($f=30\text{cm}$) e entra na cavidade Fabry-Perot. Dentro desta cavidade a radiação IV reflete entre os espelhos de Au, bombeando as moléculas de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Se houver ressonância entre uma transição de emissão destas moléculas e um dos modos de ressonância da cavidade, podemos ter a oscilação de uma linha laser IVL. Um espelho de acoplamento desvia parte desta radiação IVL 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, também desenvolvida por nós^[5], possibilita controlarmos a tensão na cerâmica piezoelétrica, de maneira a sintonizarmos o laser de CO_2 . 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 uma varredura de toda a faixa espectral (F.S.R.) do laser. Um amplificador *lock-in* "SR530" 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 com o *software* "SR575-v2.13" que acompanha este *lock-in*.

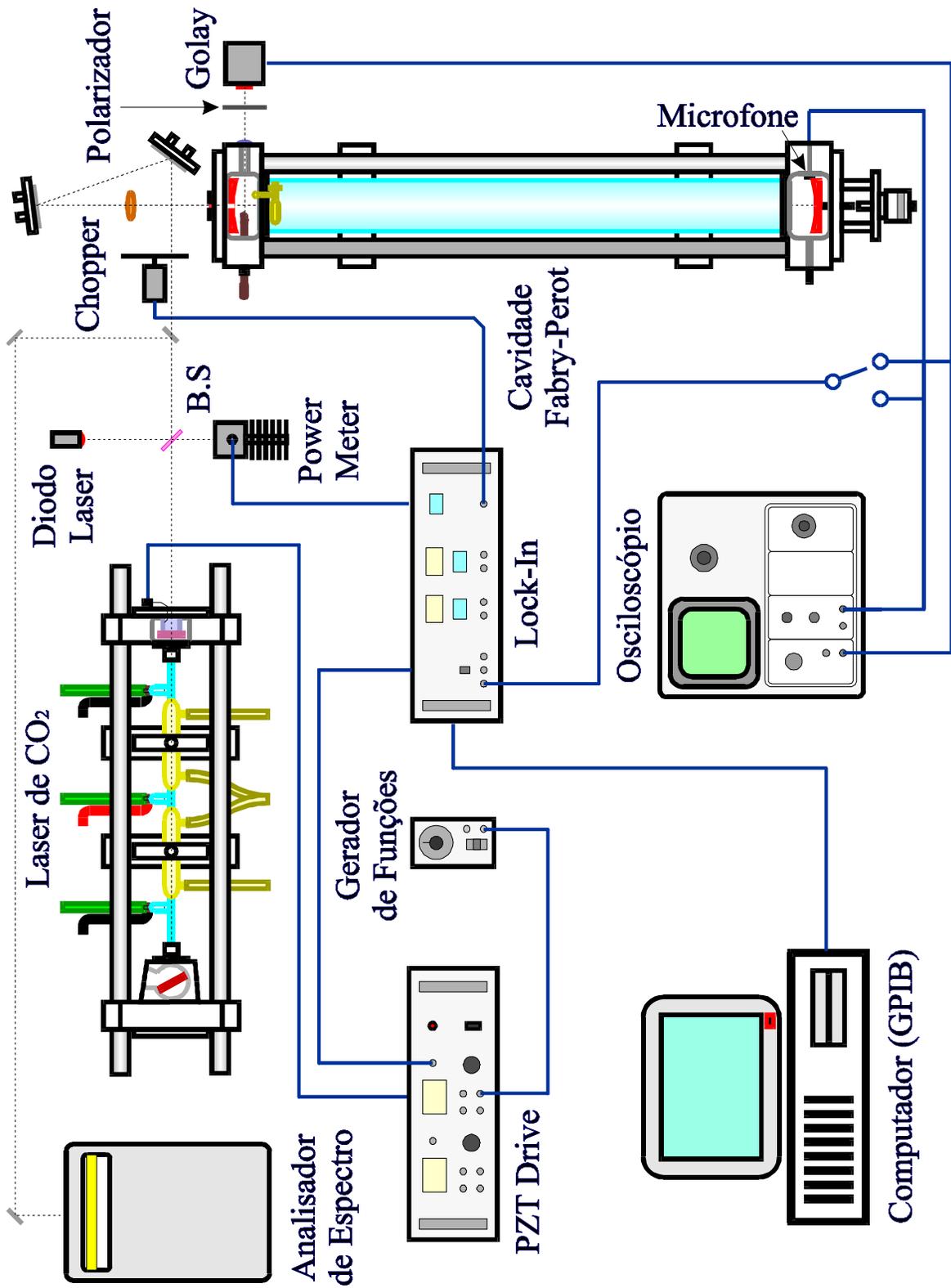


Figura 2 - Montagem Experimental

3.4 - Espectroscopia Fotoacústica

Com o bombeamento óptico aumentamos a população de alguns níveis roto-vibracionais 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.

A amplitude do sinal do efeito fotoacústico depende da intensidade da radiação de bombeamento, da absorvância do meio para esta radiação, da pressão, do volume e da geometria da cela de bombeio^[6]. Uma vez mantida as demais condições constantes temos uma relação direta entre a amplitude do sinal fotoacústico e a absorvância, permitindo a utilização deste efeito para a realização de uma espectroscopia de absorção, chamada Espectroscopia Fotoacústica^[6,7].

A fotoacústica é uma das mais importantes técnicas espectroscópicas existentes, devido a sua altíssima sensibilidade. Isto acontece porque a espectroscopia fotoacústica mede diretamente a absorção, em vez da transmissão como na maioria das técnicas espectroscópicas de absorção.

Utilizando-se como fonte de bombeio uma radiação eletromagnética intensa, como um laser, e amplificador *lock-in* para aumentar a razão sinal/ruído, podemos obter sensibilidade suficiente para detecção de concentrações tão baixas como partes por bilhões (ppb). O laser de CO_2 é particularmente interessante para a espectroscopia fotoacústica, devido a seu grande número de linhas e potência de emissão, sendo utilizado para detecção de várias moléculas como o etileno (C_2H_4), o ozônio (O_3), o dióxido de enxofre (SO_2), o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), a amônia (NH_3), o óxido nitroso (N_2O), o benzeno (C_6H_6), o próprio dióxido de carbono (CO_2) e o metanol (CH_3OH). Em nosso trabalho o sinal fotoacústico servirá de guia para encontrar as transições de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, onde temos a maior probabilidade de conseguirmos geração de lasers IVL.

Na Figura 3 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 9P(14) do nosso laser guia de ondas de CO_2 , com seu modo de 290MHz (curva superior). Podemos verificar, neste espectro, a existência de pelo menos 2 linhas de absorção, com dessintonias (*offsets*) em aproximadamente -50MHz e +70MHz.

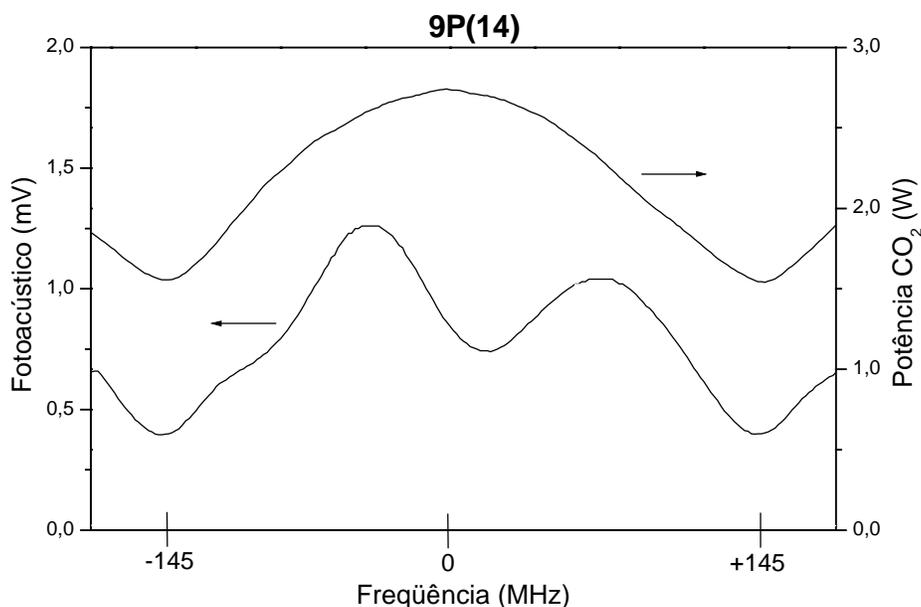


Figura 3 - Espectro do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ (200mTorr) para Linha 9P(14)

É interessante notar que este espectro está limitado apenas pela largura Doppler das transições de absorção, visto que o laser de CO_2 possui uma resolução da ordem de MHz^[8]. 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})^[6]. 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^[5,9]. Isto permite, com o auxílio de um filtro *lock-in*, termos resultados melhores que os obtidos em celas pequenas com única passagem de radiação, e até mesmo observar efeitos de absorção saturada^[4].

3.5 - A 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, dentro de uma cavidade ressonante estas inversões de população podem ser utilizadas na produção de radiações laser, com frequências na região do infravermelho longínquo (IVL).

A região IVL compreende comprimentos de ondas de dezenas de micrometros (μm) até alguns milímetros (mm), ou seja, de centenas de GHz até vários THz. Esta região do espectro é pobre em fontes de radiação, uma vez que as oscilações eletrônicas não alcançam frequências tão altas, e fontes térmicas precisam estar em temperaturas criogênicas para ter seu máximo de emissão nesta região. Por isso as linhas lasers IVL geradas pelo bombeamento óptico são muito importantes para podermos estudar esta região do espectro. Muitas aplicações têm surgido para estas linhas, que são tão variadas como: padrões secundários de frequências, estágios intermediários em cadeias de frequência, diagnóstico de plasma e até estudos moleculares em astrofísica.

A condição básica para termos uma oscilação laser é que o ganho do meio ativo (com inversão populacional) seja maior ou igual às perdas de radiação (absorção). No nosso caso esta condição pode ser alcançada para algumas 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;

Na figura 4 temos o exemplo de uma emissão laser IVL, juntamente com o espectro fotoacústico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ e a curva de potência do laser de CO_2 para a linha 9P(14).

Podemos notar, como geralmente é constatado, que a transição laser IVL coincide com uma forte absorção fotoacústica. Por isso ao encontramos sinais fotoacústico, ajustamos a cavidade Fabry-Perot procurando ressonância com alguma transição laser IVL.

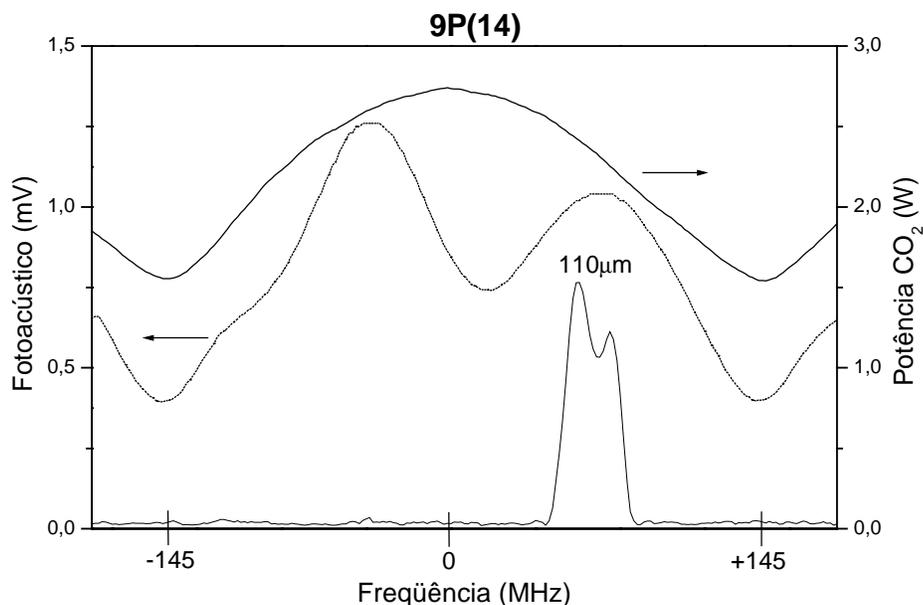


Figura 4 - Emissões Laser IVL de $110,0\mu\text{m}$ na Linha 10P(26)

Satisfeita as condições de ganho e ressonância, teremos a emissão de radiação laser IVL, que pode ser detectado pela *Golay*. É interessante notar um decréscimo (“*dip*”) no sinal dos lasers IVL, próximos ao centro de suas curvas de emissão. Este fenômeno é devido à saturação na transição de absorção, que reflete na potência deste laser, e recebe o nome de “*Lamb-Dip*” Transferido (L.D.T.)^[10]. Utilizando-se deste fenômeno podemos determinar com precisão ($\cong 10\text{MHz}$) a frequência de bombeamento para a transição de absorção, conseguindo assim uma resolução sub-Doppler. Os comprimentos de onda dos lasers IVL podem ser determinados pela varredura longitudinal da cavidade Fabry-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 6 temos uma dessas varreduras onde aparecem os modos de 3 linhas laser IVL, que possuem a mesma transição de absorção 9P(18).

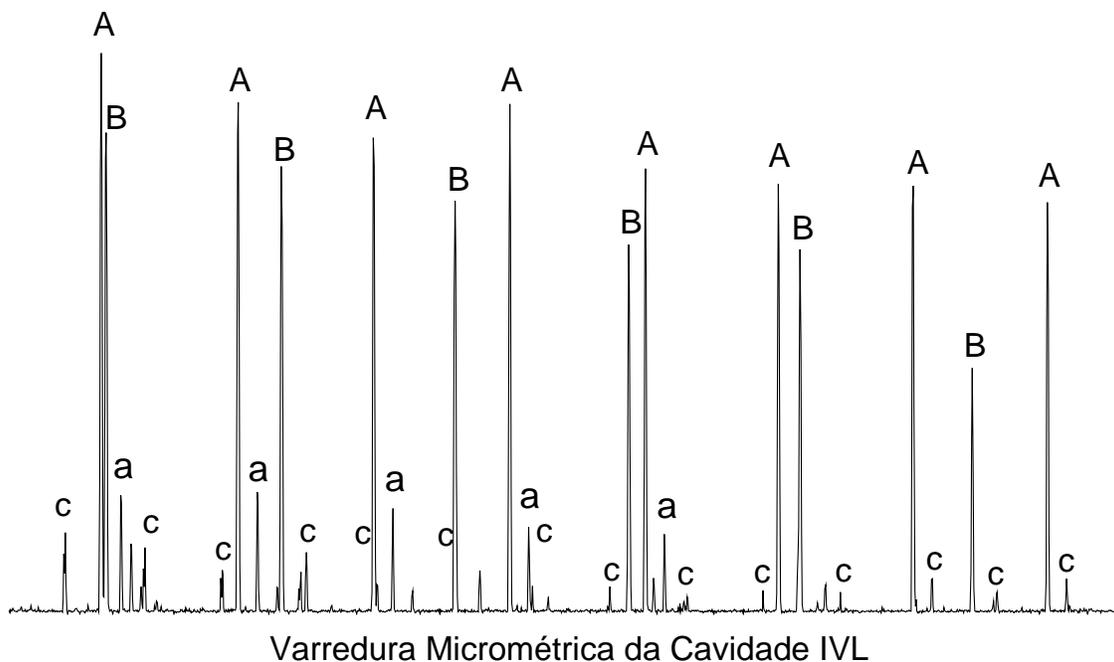


Figura 5 - Varredura Longitudinal da Cavityde Fabry-Perot com 3 Linhas Laser

IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ bombeado pela linha 9P(18) do Laser de CO_2 :

A e a são Modos da Linha de $272.4\mu\text{m}$; **B** de $348.1\mu\text{m}$ e **C** de $155.1\mu\text{m}$

Além do comprimento de onda e da frequência de bombeamento, podemos caracterizar uma linha laser IVL quanto a 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 cavityde 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^[11]: VS (muito forte) para linhas com potência $> 10\text{mW}$, S (forte) com potência entre 1mW e 10mW , M (média) entre 0.1mW e 1mW e W (fraca) para potências $< 0.1\text{mW}$. Esta intensidade é medida quando atingimos seu valor máximo, ou seja, quando alcançamos a condição ideal de trabalho.

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

3.6 - 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 $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Devido à contaminação algumas linhas lasers VS e S conhecidas do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ costumeiramente são observadas durante o bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

Na figura 6 temos um exemplo de contaminação do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, no bombeamento pela linha 10P(08) do CO_2 ^[3]. 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 $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ ^[12].

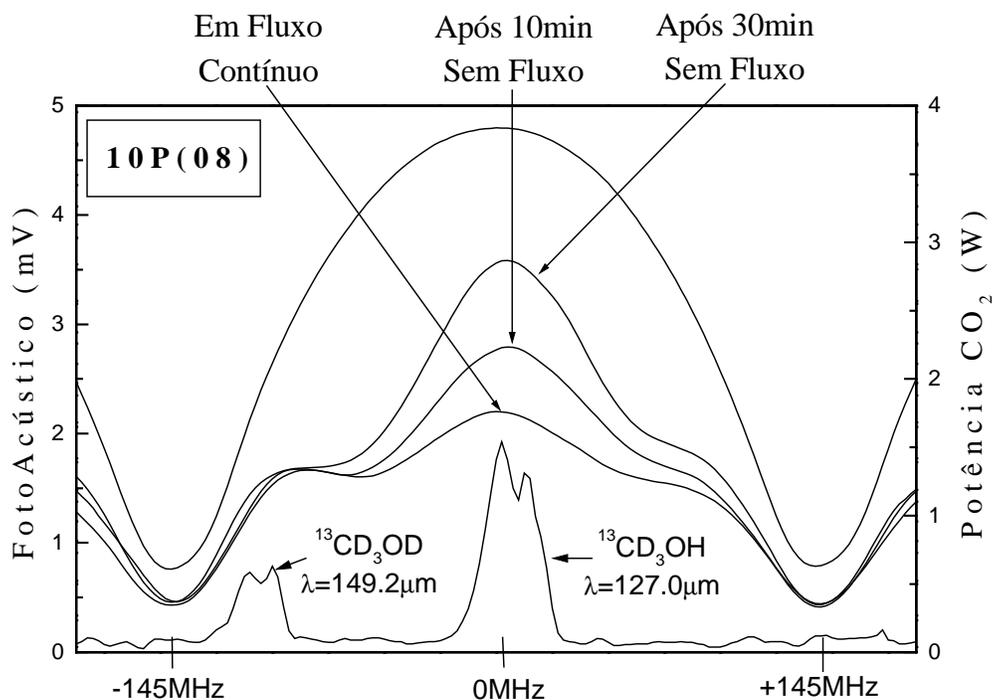


Figura 6 - Efeito de Contaminação de $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ no $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

3.7 - Resultados

Neste trabalho bombeamos a molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com as linhas da banda 9P de um laser guia de ondas CO_2 , registrando o seu espectro fotoacústico, procurando absorções desta molécula que possam originar transições lasers IVL.

Foram detectadas 14 novas transições IVL com comprimentos de ondas entre $103.4\mu\text{m}$ e $491.3\mu\text{m}$. Também foram medidos os valores de *offsets* para 5 transições lasers previamente conhecidas, mas que não tinham estes valores determinados.

Na tabela 1 temos relação de todas as linhas lasers IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ bombeados opticamente pela banda 9P, incluindo as novas e as anteriormente conhecidas.

Nas figuras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 temos respectivamente o espectro fotoacústico para as linhas de bombeamento 9P(10), 9P(12), 9P(14), 9P(16), 9P(18), 9P(20), 9P(22), 9P(24), 9P(26), 9P(28), 9P(30) e 9P(32) e, quando for o caso, o traçado de um dos lasers IVL encontrados em cada *offset*.

Podemos observar nestas figuras e tabela como a utilização do laser guia de ondas ampliou significativamente o número de linhas lasers, passando de 8 linhas conhecidas para um total de 22 linhas.

É interessante notar que todas as novas transições lasers encontradas neste trabalho possuem *offset* maior que ± 50 MHz fora, portanto do alcance dos lasers convencionais de CO_2 , ressaltando a importância de lasers com grandes sintonizações, como os lasers guias de ondas de CO_2 , para o bombeamento óptico.

Os espectros fotoacústicos registrados neste trabalho foram publicados sob o título “INFRARED OPTOACOUSTIC OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ AROUND 9P CO_2 LASER LINES” no *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol 21, Nº 4, 2000, que é apresentado no APÊNDICE B.

As linhas lasers IVL foram publicadas sob o título “CHARACTERIZATION OF NEW FIR LASER LINES FROM CD_3 -ROCKING AND ASYMMETRIC CD_3 DEFORMATION MODES OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ” no *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol 35, Nº 11, 1999, sendo apresentando no APÊNDICE C.

Tabela 1 - Relação das Linhas Lasers IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$
Bombeados Opticamente pela Banda 9P do Laser de CO_2

Linha Laser CO_2	Comprimento de Onda (μm)	Offset (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (Pa)	Intensidade Relativa	Referência
9P(10)	103.4	+95	#	14	W	Nova
9P(12)	183.5	+52		20	M	Nova
	310.7	+52		24	S	Nova
	162.2			12	S	[1]
	247.0			12	W	[1]
9P(14)	110.0	+69	\perp	20	M	Nova
9P(18)	155.1	+105		24	M	Nova
	272.4	+105		20	M	Nova
	348.1	+105		16	S	Nova
9P(20)	129.2	+126		24	M	Nova
9P(24)	241.9	-120		24	S	Nova
	151.0	-38 *		12	W	[1]
	332.6	+129		28	M	Nova
	491.3	+129		20	M	Nova
9P(26)	189.7	+95		20	M	Nova
9P(28)	151.8	-42 *		12	W	[1]
	407.1	-42 *		7	M	[1]
9P(30)	317.7	+78		16	M	Nova
	338.3	+78		16	M	Nova
9P(32)	243.0	-20 *		8	W	[1]
	358.4	-20 *		8	M	[1]
9P(38)	129.2		\perp	70	W	[1]

Polaridade relativa não determinada devida baixa intensidade da linha.

* Offset medido neste trabalho.

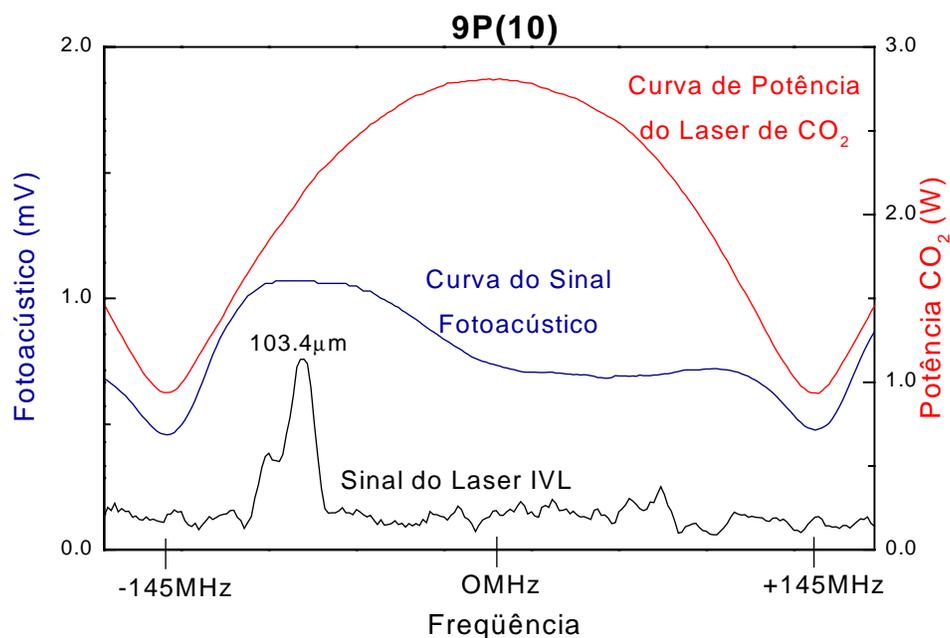


Figura 7 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(10)

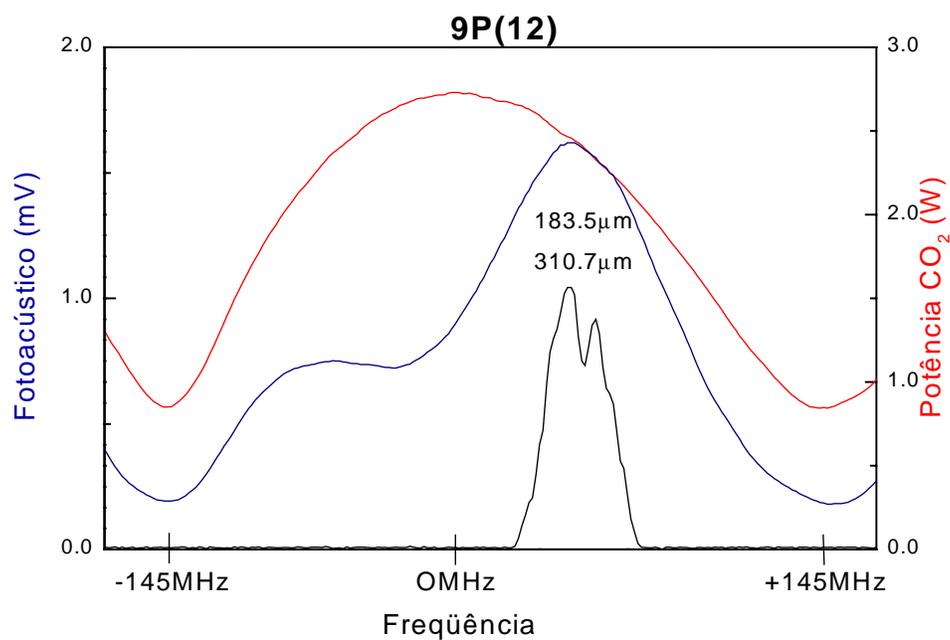


Figura 8 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(12)

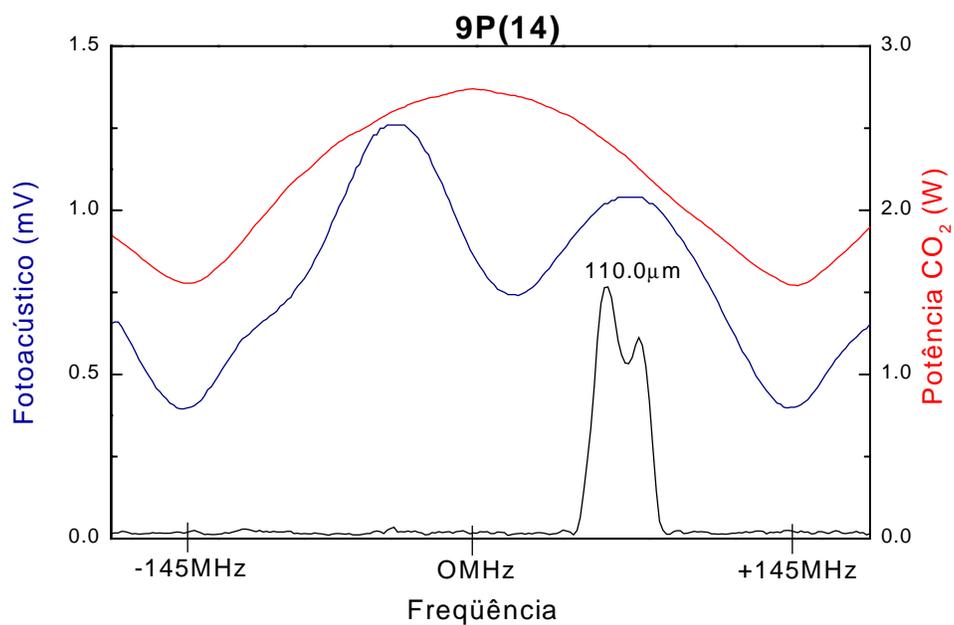


Figura 9 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(14)

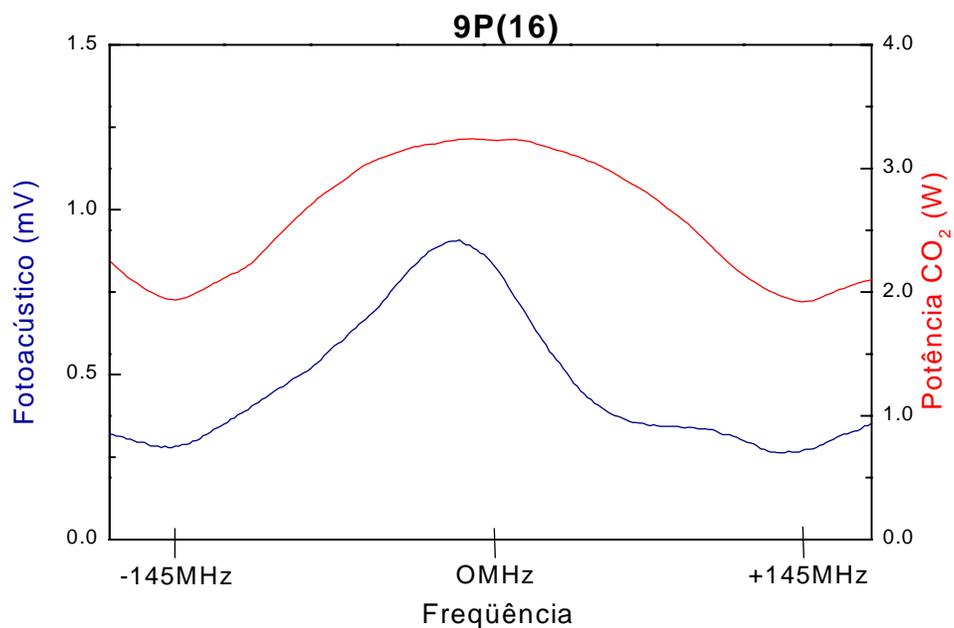


Figura 10 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(16)

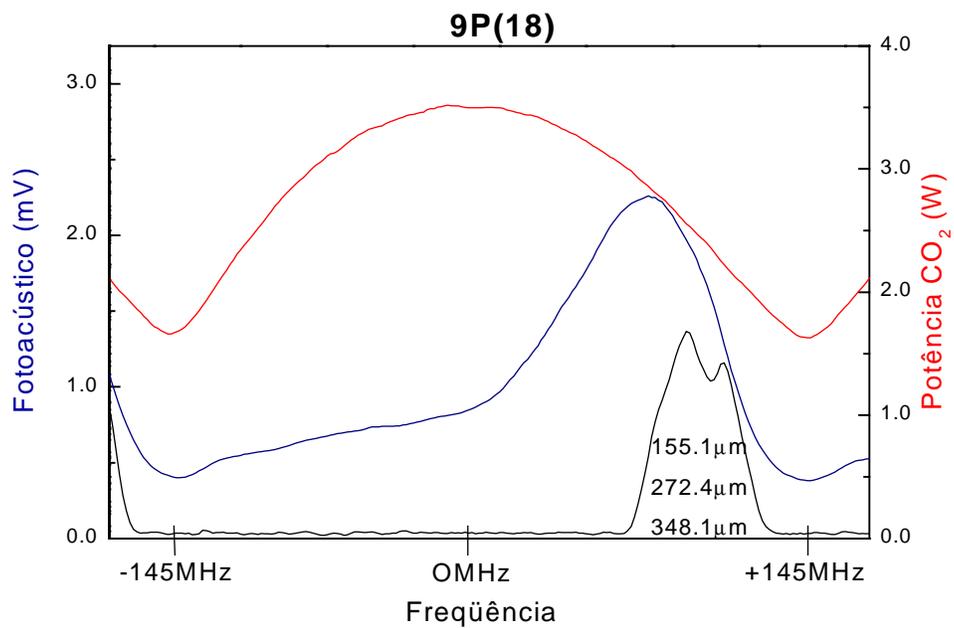


Figura 11 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(18)

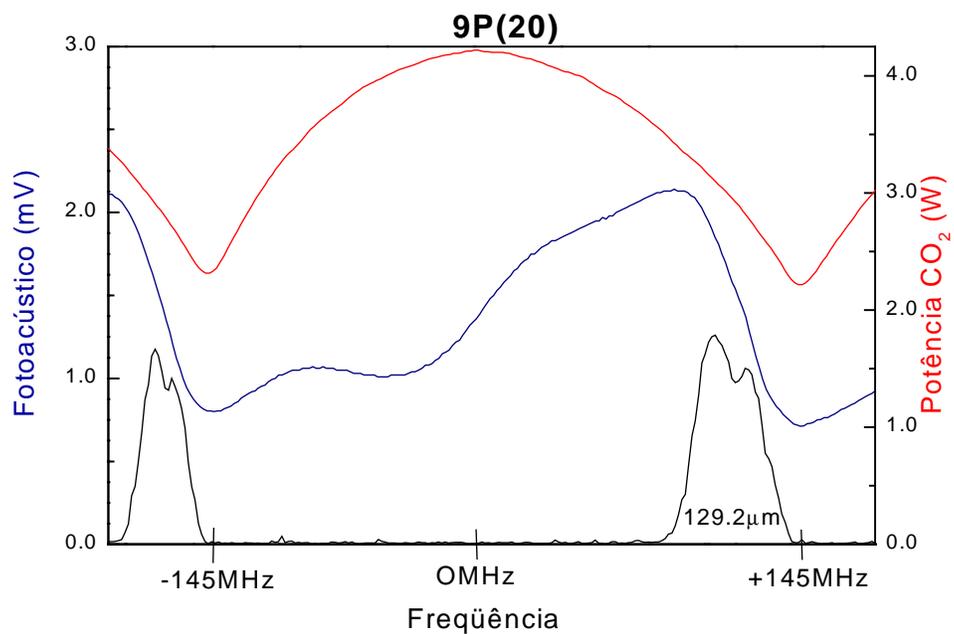


Figura 12 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(20)

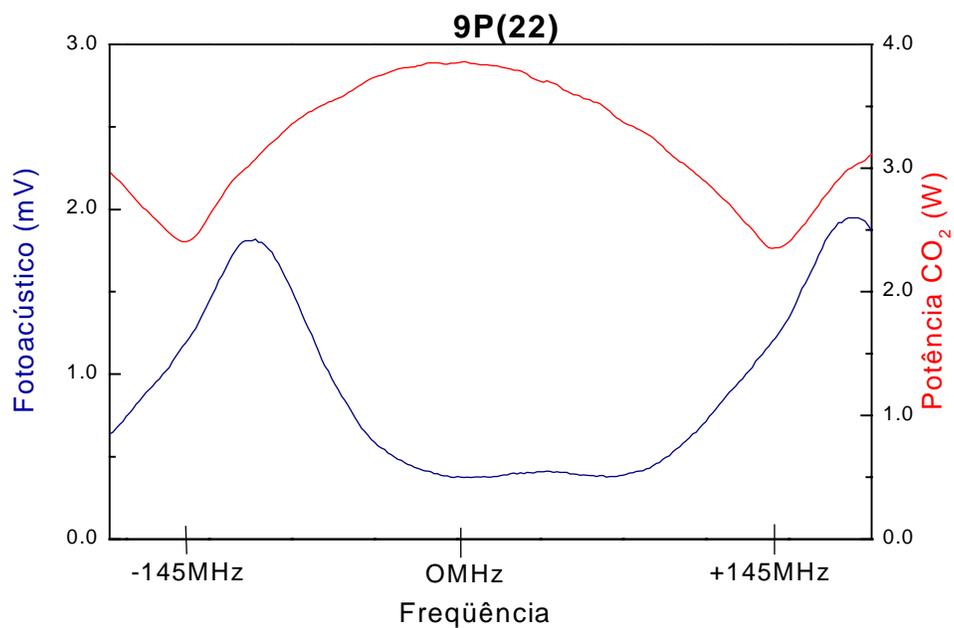


Figura 13 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(22)

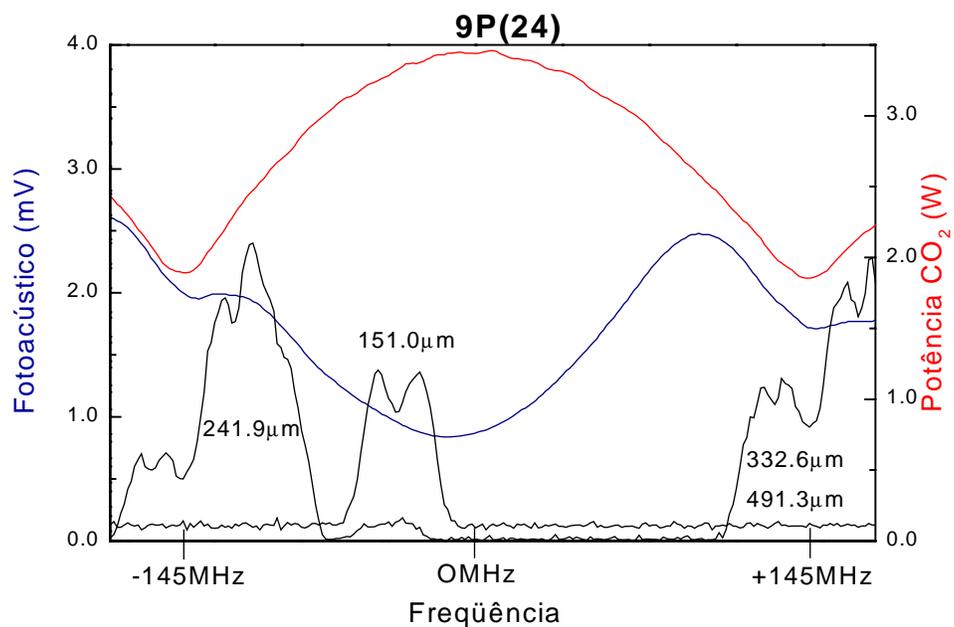


Figura 14 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(24)

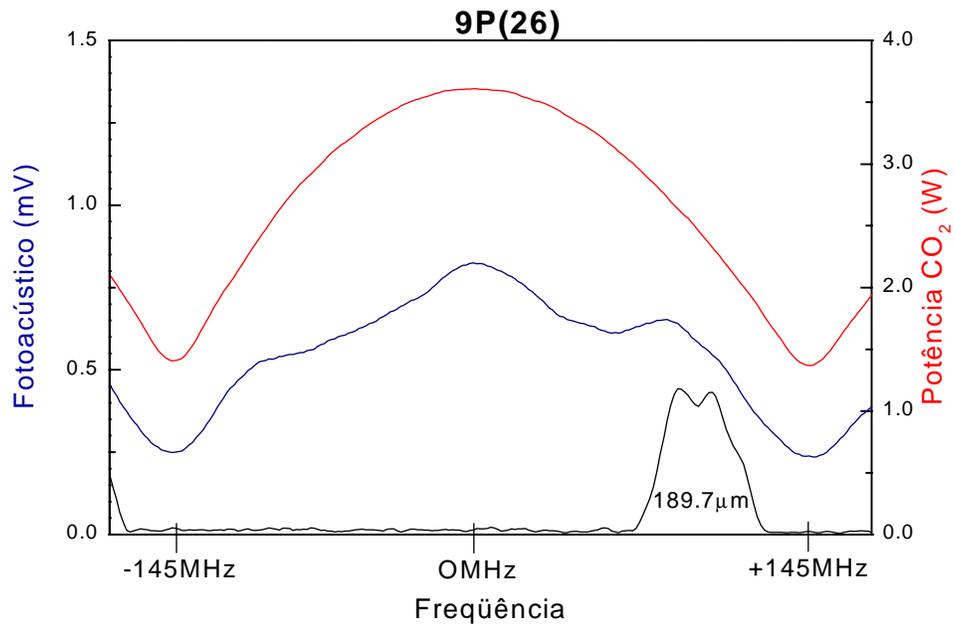


Figura 15 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(26)

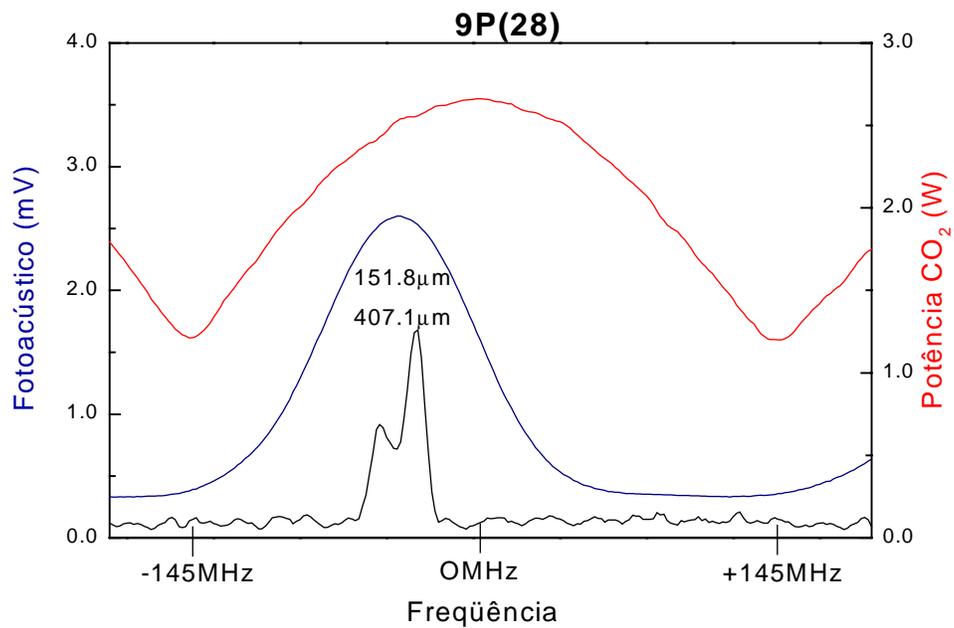


Figura 16 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(28)

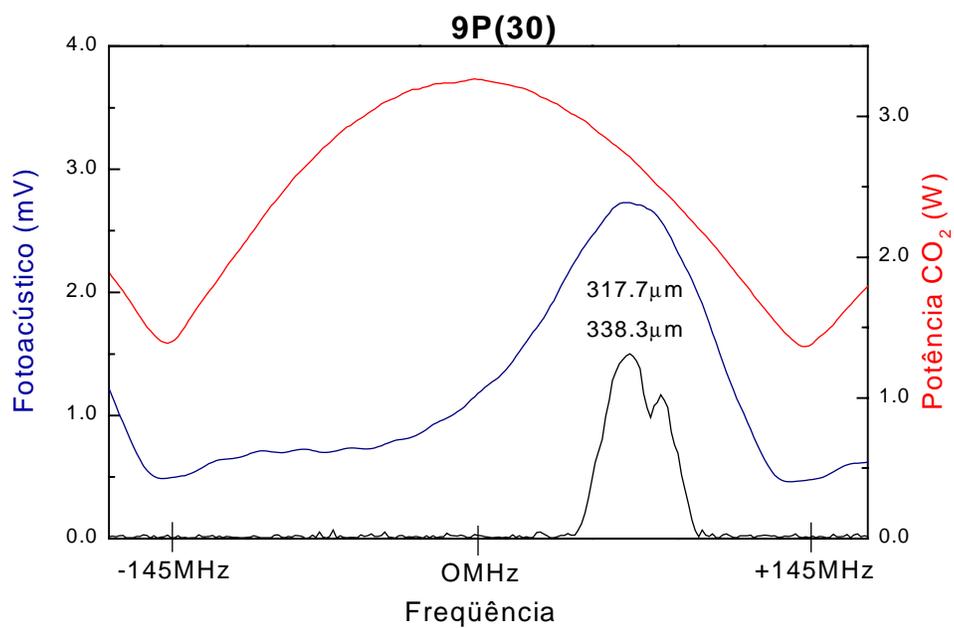


Figura 17 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(30)

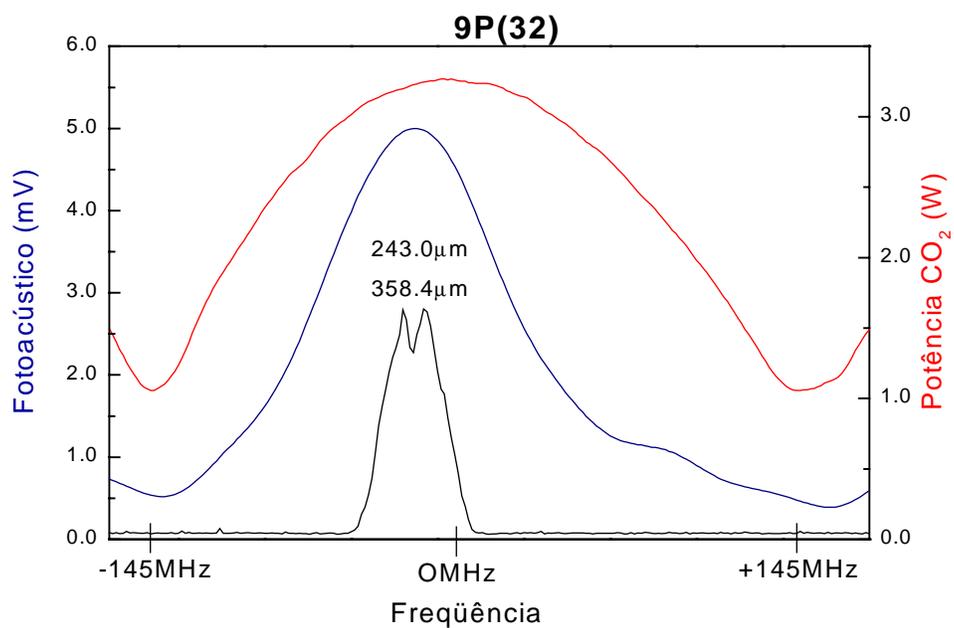


Figura 18 - Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(32)

3.8 - Referências

- 1- E.C. VASCONCELLOS, K.M. EVENSON. *Int J Infrared Milli* **6**, 11, 1157 (1985).
- 2- R.C. VISCOVINI, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *IEEE J Quantum Elect* **33**, 6, 916 (1997).
- 3- R.C. VISCOVINI, E.M. TELLES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *Appl Phys B* **65**, 1, 33 (1997).
- 4- E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Appl Phys B* **52**, 36 (1991).
- 5- R.C. VISCOVINI, E.M. TELLES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *XIX ENFMC - Anais do Grupo de Instrumentação*, 38-40, (1996).
- 6- Y.Y. PAO. “*Optoacoustic Spectroscopy an Detection*”, Academic Press, New York (1977).
- 7- D. PEREIRA E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **5**, 3, 356 (1990).
- 8- 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).
- 9- E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, 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

TÉCNICA DIGITAL DE ESTABILIZAÇÃO DE LASERS

Neste capítulo veremos os principais métodos de **Estabilização em Frequência de lasers** e partindo-se da **Técnica Modulada** apresentaremos a **Técnica Digital de Estabilização** para um **Laser Guia de Onda de CO₂**. Com esta nova técnica poderemos estabilizar este laser a partir de sua **Curva de Potência** e dos resultados do **Bombeamento Óptico**: a Espectroscopia Fotoacústica e a Geração Laser IVL.

4.1 - Estabilização em Frequência de Lasers

Como vimos os lasers são importantes fontes de radiação eletromagnética, devido a fatores tais como a sua altíssima monocromaticidade. Esta capacidade dos lasers de emitirem numa faixa de frequência bastante estreita possibilita sua larga utilização em áreas como a comunicação, a metrologia e espectroscopia. Nas seções 1.4.2 e 1.4.3 vimos também que os lasers podem ser sintonizados dentro da sua faixa espectral livre (F.S.R.), dependendo do comprimento da cavidade ressonante, da largura de linha e das condições de operação. Desta forma, poder escolher e estabilizar as frequências emitidas por um laser incrementa consideravelmente suas potencialidades.

Uma vez mantidos constantes os demais parâmetros, para estabilizarmos a frequência de um laser precisamos corrigir sua cavidade ressonante. Para isso necessitamos de um analisador de frequência que nos forneça um sinal de erro, a partir do qual podemos ajustar o comprimento da cavidade ressonante, geralmente utilizando uma cerâmica piezoelétrica (PZT) acionada por uma fonte de alta tensão (*PZT Driver*). Na figura 1 temos o esquema geral da estabilização em frequência de um laser.

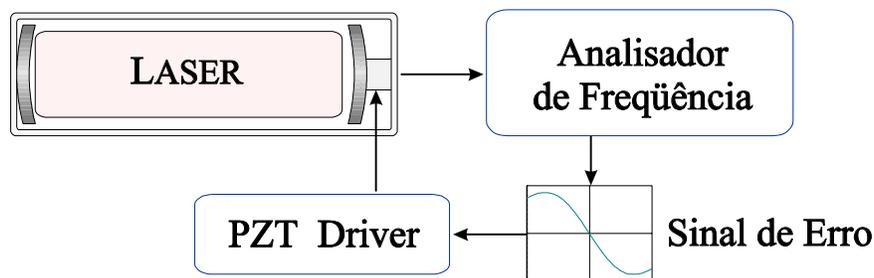


Figura 1 - Esquema geral da estabilização em frequência de um laser

Para atuar, o analisador de frequência necessita de uma frequência de referência. Dependendo do tipo de referência usada podemos ter inúmeras montagens possíveis. Os referenciais mais utilizados são os atômicos e os moleculares, que são baseados em determinadas transições dos átomos e das moléculas. Estas referências são preferidas devido à sua estabilidade em longo prazo, uma vez que pode-se escolher transições atômicas e moleculares que não apresentem modificações no decorrer do tempo.

Um grande interesse para os lasers de CO₂ estabilizados em frequência é nas cadeias de frequências, conectando o padrão primário de Cs de microondas com transições no visível^[1], embora isto possa ser conseguido por outra técnica^[2]. Para este laser temos diversas moléculas para referências de frequências tais como: o hexaflureto de enxofre (SF₆), o tetróxido de ósmio (OsO₄), o metano (CH₄), o metanol (CH₃OH) e seus isótopos, e o próprio dióxido de carbono (CO₂). Partindo destes referenciais moleculares podemos ter diferentes métodos para estabilização dos lasers de CO₂, sendo os mais importantes a Cella de Absorção, a Cella de Fluorescência e a Curva de Potência de Saída, que serão vistos a seguir.

4.1.1 - Cella de Absorção

Este método é baseado nas linhas de absorção das moléculas dentro da largura espectral do laser. Sua montagem consiste em passar uma parte da radiação de saída do laser por uma cela contendo a referência molecular e medindo a diferença da radiação que fora absorvida. A estabilização é feita corrigindo o laser para mantermos o máximo de absorção. Devido a um grande número de linhas intensas de absorção, o SF₆ e o OsO₄ são moléculas preferidas para a estabilização dos lasers de CO₂^[3,4,5]. Para o OsO₄ foram conseguidas estabilidades da ordem de 4×10^{-15} para um intervalo de 1000s^[6].

4.1.2 - Cella de Fluorescência

Este método é parecido com o da cela de absorção, mudando apenas o sinal medido. Sua montagem consiste também em passar uma parte da radiação de saída do laser por uma cela contendo a referência molecular, mas o sinal que é detectado é a radiação de fluorescência, causada pelo decaimento após a absorção. Este método tem a grande vantagem de medir diretamente um sinal emitido, a radiação de fluorescência, e não a diferença num sinal, como no caso da absorção de radiação. A estabilização do laser, também neste caso, consiste em mantermos no máximo o sinal de fluorescência.

Uma importante variante deste método é o que utiliza a fluorescência saturada, que aparece como um decréscimo (*dip*) no centro da fluorescência, devido à saturação na transição de absorção. A estabilização é conseguida mantendo-se o laser no mínimo do decréscimo de fluorescência. Como este *dip* é mais estreito que o sinal de fluorescência, a estabilização saturada apresenta resultados melhores que a de fluorescência normal.

Para os lasers de CO₂ a principal referência molecular para a fluorescência é o próprio CO₂^[7], com sua fluorescência em 4.3μm. Esta molécula apresenta a vantagem de ter uma transição de absorção para a cela de fluorescência igual à própria transição de emissão do laser, que já teve sua frequência muito bem determinada.

4.1.3 - Curva de Potência

Como vimos nas seções 1.4.2 e 1.4.3 a potência de saída do laser apresenta uma variação de intensidade conforme a frequência de emissão, passando por um máximo na frequência natural da transição. Esta frequência natural é a aquela livre dos efeitos Doppler e colisionais.

Sua montagem é muito simples, bastando monitorar a saída de potência do laser, uma vez que a referência molecular é o próprio meio laser, no caso dos lasers de CO₂ é o dióxido de carbono (CO₂). A estabilização é conseguida mantendo o laser no máximo da potência de saída^[8].

4.2 - Técnica Modulada

Como vimos nas seções anteriores os métodos de estabilizações de lasers são geralmente baseados em máximos e mínimos de curvas de sinais. Isto representa um problema, uma vez que um sinal de erro para um sistema de correção necessita ser positivo quando o laser estiver com a frequência acima do valor da referência, negativo quando estiver abaixo, ou vice-versa, e zero quando esta frequência estiver próxima da referência, conforme mostrado na figura 1.

Para resolver este problema normalmente é utilizada a técnica modulada de medida. Esta técnica consiste em fazermos uma pequena modulação na frequência do laser e analisarmos a variação de amplitude, conforme visto na figura 2. A modulação em frequência é feita com uma modulação na tensão da cerâmica PZT, geralmente senoidal, conseguida através do PZT *Driver*.

Na figura 2 temos uma curva típica (gaussiana) onde fora aplicada a técnica modulada. Podemos notar que a variação de amplitude depende da inclinação da curva de sinal, sendo próxima de zero para o valor máximo da curva. Notamos também que se a inclinação for negativa a variação de amplitude apresenta inversão de fase em relação à modulação.

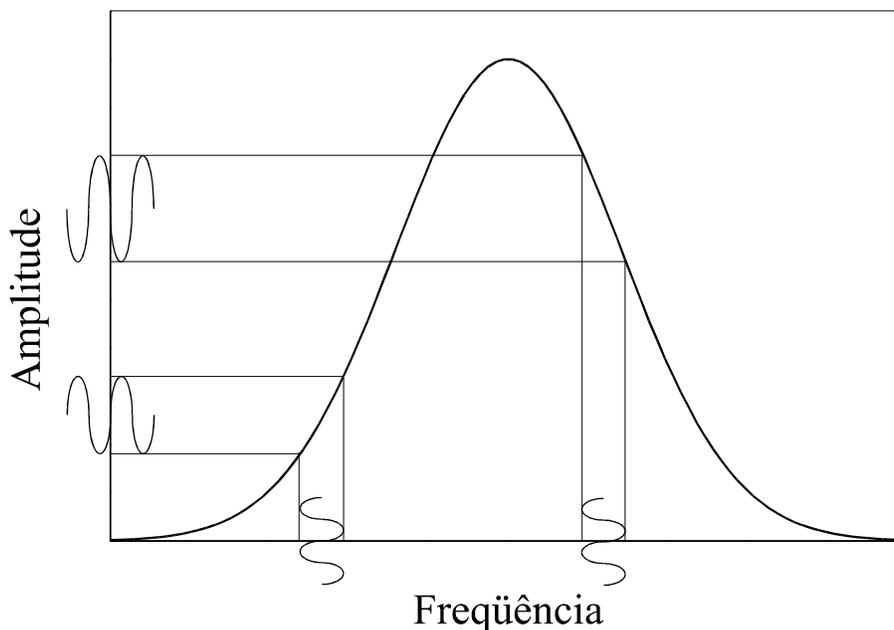


Figura 2 - Técnica Modulada Aplicada numa Gaussiana

Matematicamente esta técnica possibilita medir a derivada da curva de sinal. Isto pode ser provado partindo-se de uma função sinal $f(x)$ e expandido-a em primeira ordem para uma pequena variação Δx temos:

$$f(x + \Delta x) \cong f(x) + f'(x).\Delta x$$

Tomado Δx como uma modulação senoidal de amplitude δ :

$$\Delta x = \delta \text{sen}(\omega t)$$

Temos:

$$f(x + \delta \text{sen}(\omega t)) \cong f(x) + f'(x).\delta \text{sen}(\omega t)$$

Passando esta função sinal por uma filtragem eletrônica (*lock-in*) que detecta a amplitude do termo que tiver a mesma frequência da modulação (ω) temos:

$$\|f(x + \delta \text{sen}(\omega t))\|_{\omega} \cong \|f(x)\|_{\omega} + \|f'(x).\delta \text{sen}(\omega t)\|_{\omega}$$

$$\|f(x + \delta \text{sen}(\omega t))\|_{\omega} \cong \delta.f'(x)$$

Como a filtragem eletrônica demanda vários períodos, a frequência de modulação necessita ser alta, geralmente acima de kHz. Na figura 3 temos uma gaussiana e sua primeira derivada, onde podemos notar como a derivada de uma curva com máximo (ou mínimo) transforma-se numa curva que atravessa o zero, ou seja, ideal para um sinal de erro.

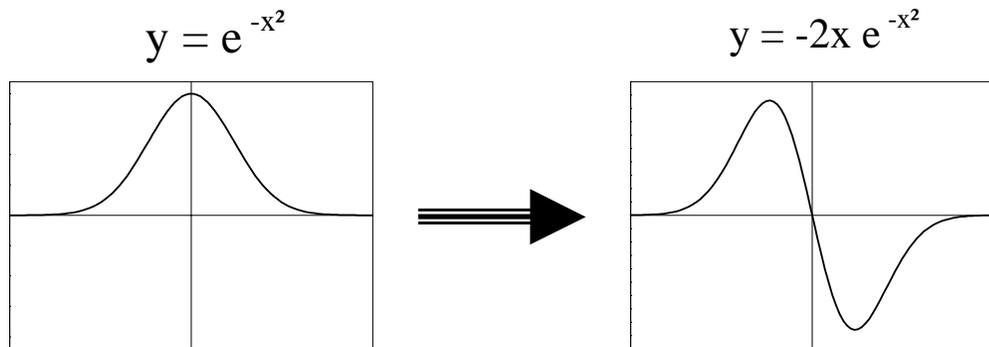


Figura 3 - Gaussiana e sua Primeira Derivada (Sinal de Erro)

4.3 - Técnica Digital

Apesar da técnica modulada poder ser utilizada na maioria dos sistemas de estabilização, sua necessidade de altas frequências de modulação representa uma limitação para sistemas onde os detectores e/ou os métodos de medidas apresentam baixas velocidades de resposta. No caso dos lasers de CO₂ estas dificuldades são particularmente sentidas tendo em vista que:

- a) Apesar de existirem detectores rápidos para a região de oscilação do laser de CO₂ (~10 μ m) e a região da sua fluorescência (~4.3 μ m), eles normalmente são refrigerados criogenicamente e bastante caros, dificultando sua utilização em aplicações em áreas como a industrial e a médica. Enquanto isso, existem medidores térmicos (*Power Meters*) que são muito mais baratos e de fácil utilização, mas com tempos de resposta da ordem de segundos.
- b) Técnicas como a espectroscopia fotoacústica, que são moduladas mecanicamente por *chopper* com frequências de dezenas de Hz, são insensíveis a modulações mais rápidas no laser de CO₂.
- c) Alguns detectores, como os pneumáticos do tipo *Golay* e os piroelétricos usados para a detecção dos lasers no infravermelho longínquo (IVL) gerados pelo bombeamento óptico, apresentarem resposta lenta e também necessitam de modulação por *chopper*.

Para resolver estas dificuldades da técnica modulada desenvolvemos uma nova técnica baseada na análise digital da curva de sinal.

Esta técnica, chamada de técnica digital, consiste em medir a variação da amplitude do sinal ao ser realizado um deslocamento discreto na frequência do laser. Isto é conseguido com a utilização de um Computador e Conversores Analógico-Digital (ADC) e Digital-Analógico (DAC). Inicialmente mede-se a amplitude do sinal com um ADC para uma frequência previamente selecionada por um DAC ligado ao *PZT Driver*, em seguida altera-se esta frequência mudando o valor do DAC e mede-se novamente a amplitude do sinal. Calculando a diferença entre os valores das amplitudes temos a inclinação da curva de sinal. Como esta técnica possibilita medir a variação da amplitude com apenas um passo podemos utilizar detectores e métodos com respostas lentas. Na figura 4 apresentamos uma demonstração desta técnica aplicada a um sinal senoidal.

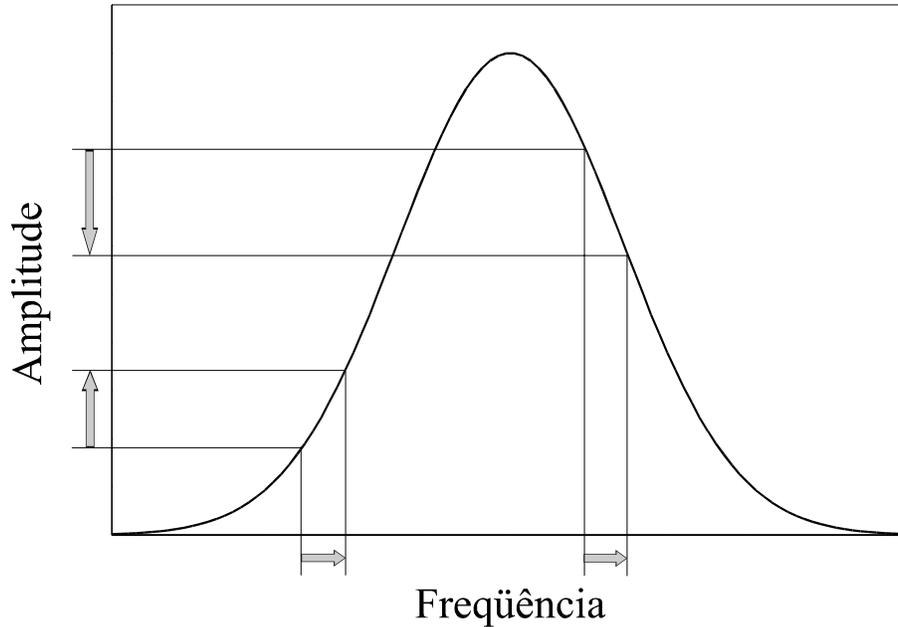


Figura 4 - Técnica Digital Aplicada numa Gaussiana

A estabilização pode ser conseguida acertando a direção da mudança no valor do DAC, buscando sempre o máximo (ou mínimo) da amplitude do sinal. Ou seja, é dado um passo e é verificado se aumenta a amplitude, se aumentar é dado o próximo passo na mesma direção, caso contrário inverte-se o sentido do próximo passo. Na figura 5 temos o fluxograma para estabilização utilizando a técnica digital.

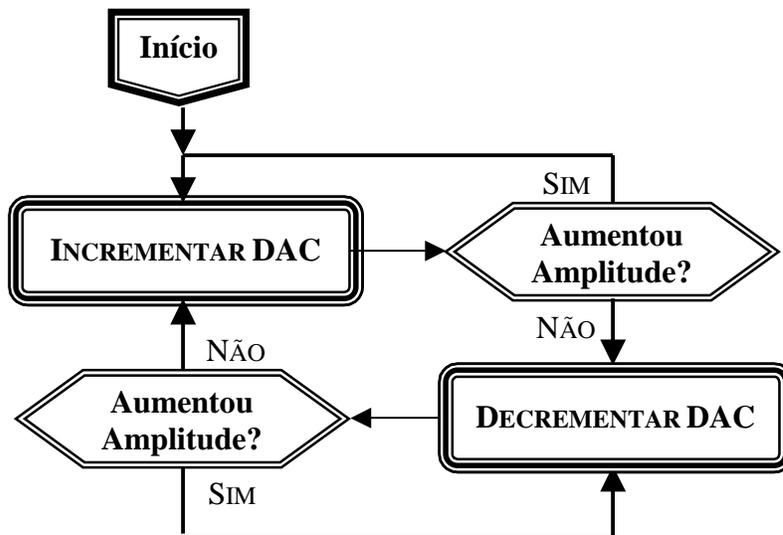


Figura 5 - Fluxograma da Estabilização com a Técnica Digital

4.4 - Interfaceamento Digital

O coração da técnica digital é o sistema de aquisição, análise e controle digital. Para desempenhar estas importantes funções utilizamos um microcomputador IBM-PC compatível e uma interface com conversores analógico-digital (DAC) e digital-analógico (ADC). A fim de termos um maior controle do sistema, optamos pelo desenvolvimento e confecção da nossa própria interface eletrônica.

Os microcomputadores geralmente trazem internamente portas paralelas para comunicação com as impressoras. Estas portas costumeiramente são padrão *centronics*, unidirecionais de 8 bits, somente de saída, o que limita bastante sua utilização.

Em 1994 um novo padrão foi desenvolvido pela Intel, Xircom e Zenith Data System conhecido como *Enhanced Parallel Port* (EPP)^[9]. Embora compatível com o padrão *centronics*, o EPP permite comunicação bidirecional de dados e endereços, com simplicidade de configuração e programação, sendo encontrado na maioria dos computadores *pentium* ou superiores.

Baseado no padrão EPP desenvolvemos um circuito para interfaceamento de baixo custo e grande versatilidade. Este circuito possui um decodificador de endereço que permite comunicar-se individualmente com 8 dispositivos (*devices*), de 8 ou 16 bits, com mais um *bit* extra de *status*.

O sistema de endereçamento possibilita também a implantação de até 16 circuitos de interfaceamento na mesma saída EPP do computador, os quais podem ser acessados independentemente. A comunicação é bidirecional e com velocidades de 500Kbytes por segundo. A programação é muito simples, sendo que a maioria dos comandos são realizados com apenas uma escrita ou leitura de *bytes* em endereços de "I/O" do computador.

Na figura 6 temos o diagrama completo da interface EPP, tendo sido testado com êxito para comunicação bidirecional de até 10^{10} bytes. Este trabalho fora publicado em detalhes sob o título "AN ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE FOR CONTROLLING AND MONITORING EXPERIMENTS" no *Measurement Science & Technology*, Vol 11, 2000, sendo apresentado no APÊNDICE D.

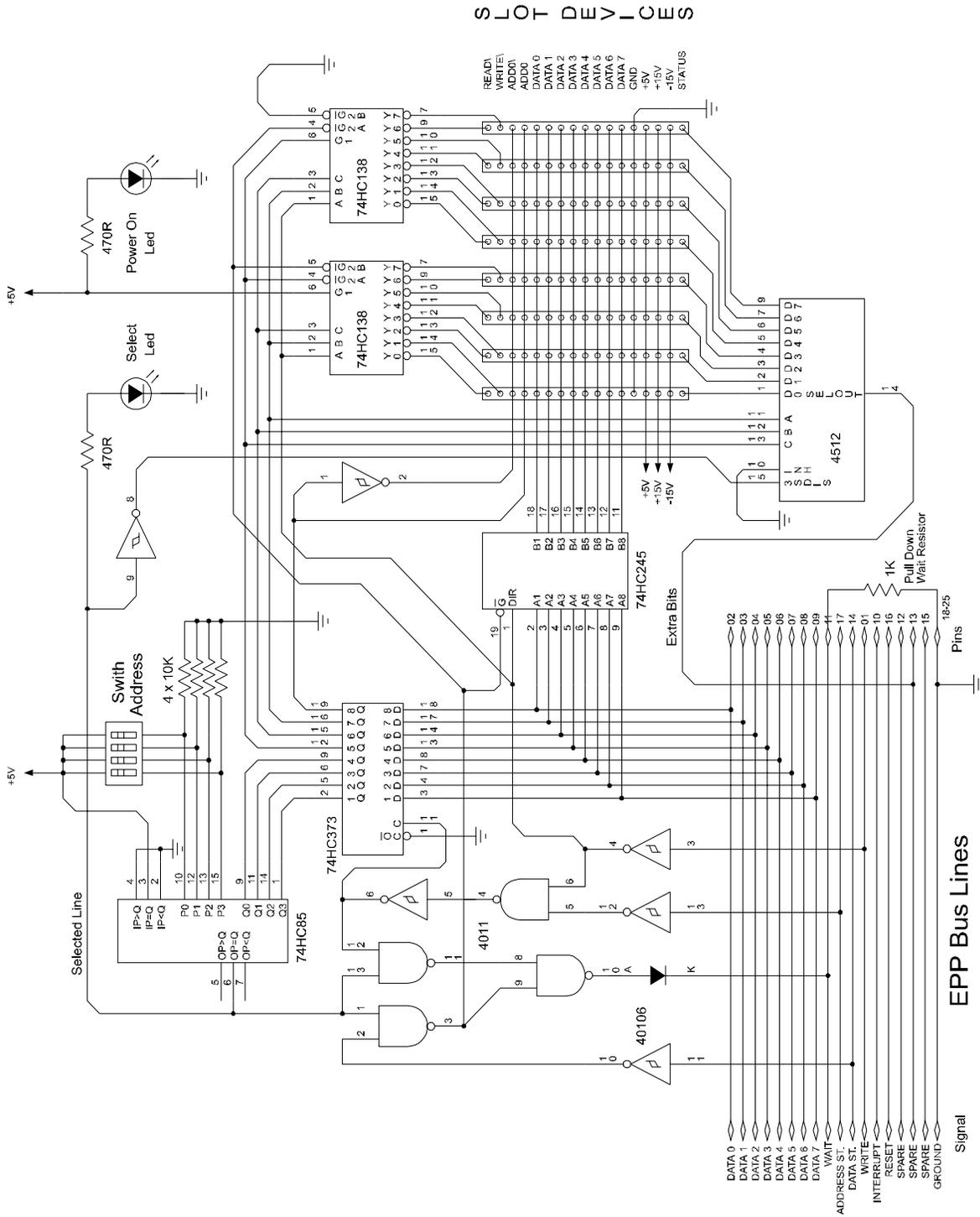


Figura 6 - Diagrama da Interface EPP

4.4.1 - DACs e ADCs

Com a utilização desta interface EPP, pudemos desenvolver alguns dispositivos (*devices*) para diversas aplicações, especialmente conversores digitais-analógico (DACs de 8 e 12 bits) e analógico-digitais (ADCs de 8, 12 e 16 bits).

Dos conversores desenvolvidos, apresentamos a seguir apenas os dois mais importantes, que são utilizados na estabilização digital do laser de CO₂: o DAC de 12 bits e o ADC de 12/16 bits com ganho programável.

O conversor digital-analógico de 12 bits é baseado no circuito integrado (CI) AD7248, que possui um tempo de atualização menor que 4μs. Este dispositivo apresenta três opções de operação para tensões de saídas: 0-5V, 0-10V e ±5V, selecionáveis por chave. Na opção de operação de 0-10V este DAC apresenta uma resolução para saída de tensão de 2.44mV.

Na figura 7 temos o diagrama do DAC de 12 bits, onde podemos notar a conexão com a interface EPP (*slot devices*), o seletor de tensão de operação e conector BNC de saída de sinal (*output*).

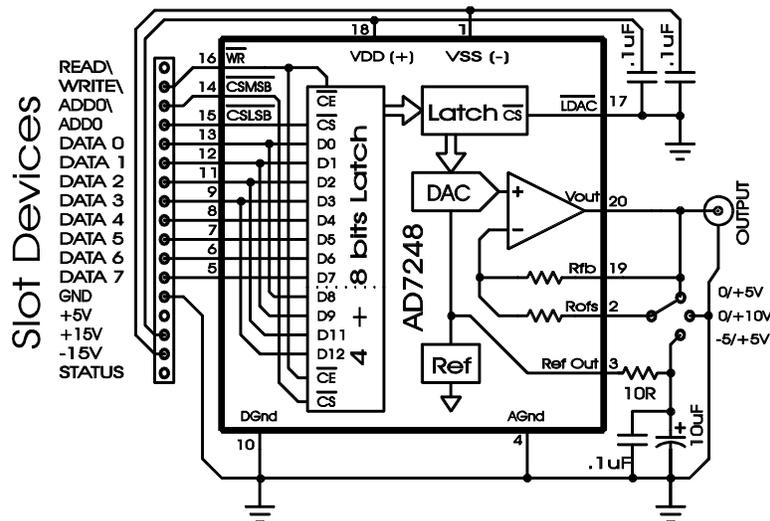


Figura 7 - Conversor Digital-Analógico de 12 bits

O diagrama do conversor analógico-digital de 12/16 bits com ganho programável é mostrado na figura 8. Este ADC é baseado nos circuitos integrados (CI) ADS 7824 para 12 bits (resolução de 4.88mV) e ADS 7825 para 16 bits (resolução de 0.3mV), que apresentam 4 entradas independentes de sinais (In0-In3) selecionáveis por software, e com tempos de conversão menores que 25µs são capazes de realizar mais de 40000 conversões por segundo. O ganho é dado pelos amplificadores instrumentais PGA 204, com ganhos 1-10-100-1000, e PGA 205, com ganhos 1-2-4-8, também selecionado por software.

Estes e os outros conversores DAC e ADC foram submetidos para publicação sob o título “ANALOGUE-TO-DIGITAL AND DIGITAL-TO-ANALOGUE CONVERTERS DEVICES TO ENHANCED PARALLEL PORT INTERFACE” no *Measurement Science & Technology*, em junho de 2000, sendo apresentado em detalhes no APÊNDICE E.

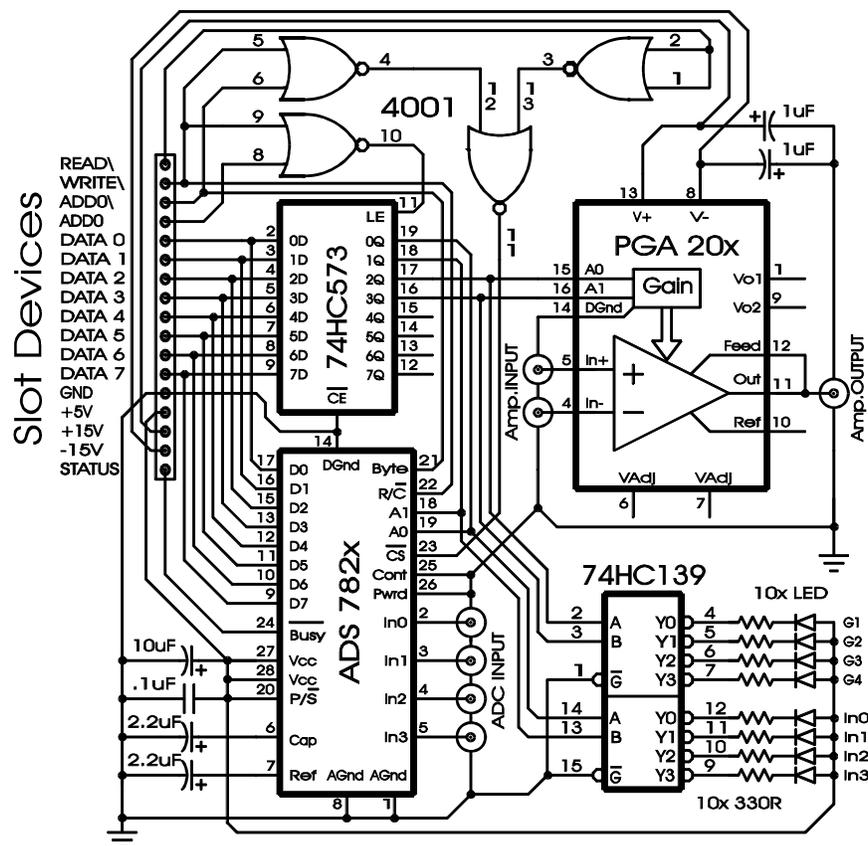


Figura 8 - Conversor Analógico-Digital de 12/16 bits

4.5 - A Montagem Experimental

Na figura 9 temos a montagem experimental utilizada para estabilização digital do laser de CO₂. Nesta figura podemos observar que foi mantido o sistema de bombeamento óptico, apresentado na figura 2 do capítulo III, uma vez que utilizaremos a espectroscopia fotoacústica e a geração de lasers IVL como referências para estabilização.

Nesta montagem notamos também o sistema de aquisição, análise e controle digital, composto pelo computador com saída EPP, a interface EPP, o conversor DAC de 12 bits e conversor ADC de 16 bits com o amplificador operacional de instrumentação na entrada.

O DAC foi setado para trabalhar no intervalo 0-10V. Como o *PZT Driver* apresenta um ganho de 100x, teremos de 0-1000V na cerâmica piezoelétrica (*PZT*), que apresenta uma variação de aproximadamente 500kHz por Volt, então podemos sintonizar até 500MHz.

Após testarmos o ADC de 12 bits, preferimos utilizar o de 16 bits, devido a sua maior resolução que permitiu melhorar a estabilização do sistema. Com a utilização do ADC de 16 bits, a principal limitação do sistema é o nível de ruído dos sinais de entrada. Para reduzir o ruído cada medida é dada pela média de 10000 leituras no ADC, que demoram apenas 0.25s para serem realizadas. Das 4 entradas deste ADC utilizamos apenas 2, sobrando as demais para futuras aplicações.

Uma das entradas (In0) foi conectada, via amplificador instrumental (PGA 205), na saída do *power meter* para a medida da potência do laser de CO₂. Esta medida é feita através de uma parte da radiação desviada pelo *beam splitter* (BS), permitindo monitorar a potência do laser durante o bombeamento óptico.

A outra entrada (In1) foi conectada diretamente à saída do *lock-in* para a medição dos sinais da espectroscopia fotoacústica e da geração de lasers IVL. Como o *lock-in* possui controle de ganho, não necessitamos de um amplificador para esta entrada de sinais.

Depois de algumas tentativas, decidimos utilizar passos de tensão no DAC de 1V, ou seja, variações de 500kHz na frequência do laser. Verificamos que passos menores tinham dificuldade de acompanhar as mudanças deste laser e passos maiores representavam uma variação muito grande na frequência.

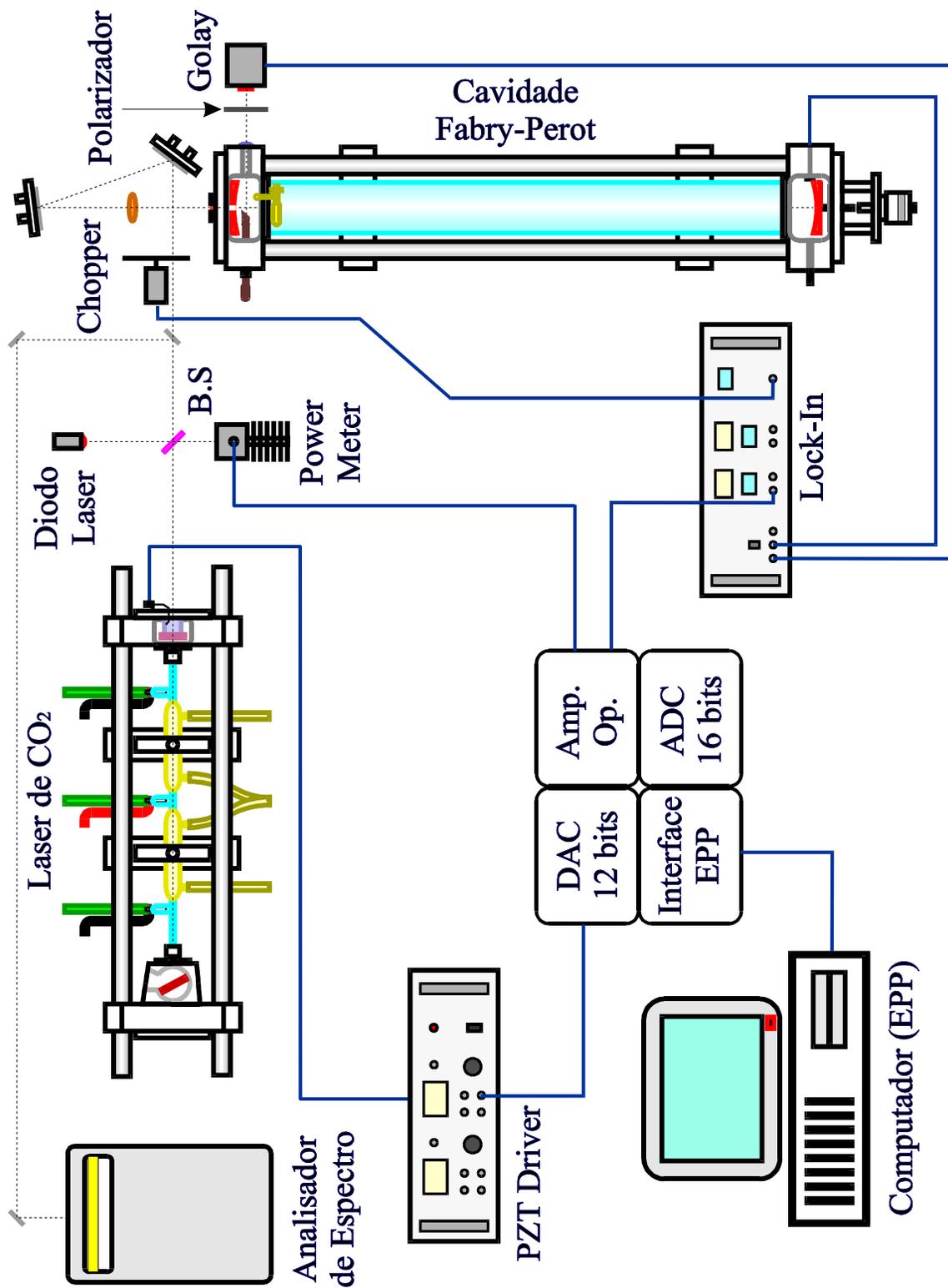


Figura 9 - Montagem Experimental

4.6 - Resultados

Para testarmos a estabilização escolhemos a linhas 10P(18) e 10P(20) do laser de CO₂ e o ¹³CD₃OD para o bombeamento óptico. Na figura 10 temos a curva de potência da 10P(18) com o sinal fotoacústico^[10] do ¹³CD₃OD onde podemos ver duas intensas absorções com *offset* de -40MHz e +100MHz. Na figura 11 temos curva de potência da 10P(20), o sinal fotoacústico^[10] do ¹³CD₃OD com uma absorção central e uma transição laser IVL^[11] de comprimento de onda $\lambda=335.6\mu\text{m}$ com *offset* de +8MHz.

4.6.1 - Estabilização com a Curva de Potência

Para estabilização a partir das 2 curvas de potência (10P(18) e 10P(20)), realizamos o seguinte procedimento: posicionamos o laser no máximo de potência, deixamos livre (*lock-off*) por 500s, acionamos o sistema de estabilização (*lock-on*) por 600s, deixamos livre novamente por 1000s e por fim acionamos a estabilização. Os resultados nas potências do laser podem ser observados na figura 12, para a 10P(18) e na figura 16, para a 10P(20). A variações da tensão no PZT (em V) e a amplitudes da correção de frequência (em MHz) são mostrados nas figuras 13 e 14, para 10P(18) e figuras 17 e 18, para a 10P(20).

A partir destas amplitudes de correção podemos calcular a variância (σ) de Allen^[12]:

$$\sigma = \frac{1}{v} \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\Delta v_i - \Delta v_{i-1})^2}{2(N-1)}}$$

onde v é a frequência do laser de CO₂, $(\Delta v_i - \Delta v_{i-1})$ é a amplitude de correção de frequência e N é número de medidas até aquele momento.

Tomando um tempo inicial (t_0) de 2200s obtemos uma variância de Allen para 100s de 1.69×10^{-8} para a 10P(18) e de 2.66×10^{-8} para a 10P(20). Nas figuras 15 e 19 temos a evolução temporal das variâncias de Allen para a 10P(18) e 10P(20).

Na figura 20 temos a comparação entre as potências de saídas para a 10P(20) com o laser estabilizado e não estabilizado, num intervalo de 3000s. Na figura 21 temos a mesma comparação para as variâncias de Allen, sendo a variância de Allen para o laser não estabilizado calculada considerando-se a relação entre a variação de frequência e a de amplitude na potência do laser, mostrado na figura 11.

Existem áreas, como a industrial e a médica, onde importa somente a potência de saída do laser. A estabilização utilizando a curva de potência, aliada ao baixo custo e a simplicidade da técnica digital, pode fornecer um importante acréscimo de potência, que compensaria o seu custo de implantação para estas áreas.

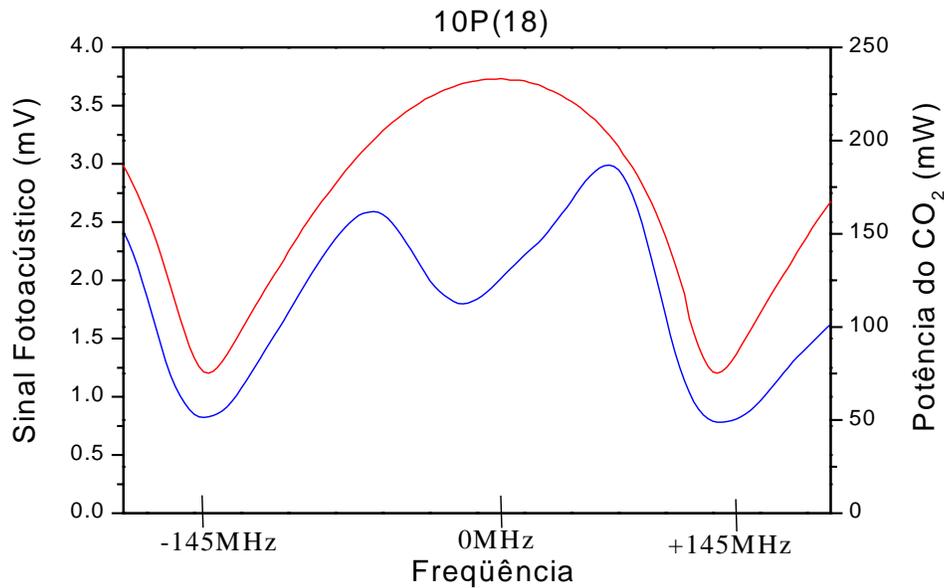


Figura 10 - Curva de Potência da 10P(18) com o Sinal Fotoacústico do ¹³CD₃OD

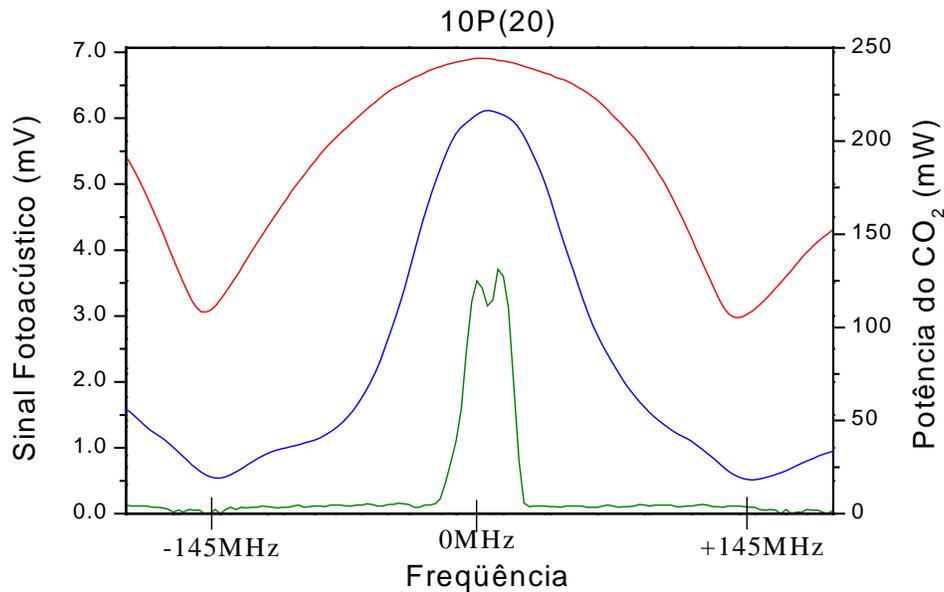


Figura 11 - Curva de Potência da 10P(20) com o Sinal Fotoacústico do ¹³CD₃OD e a Transição Laser IVL 335.6µm

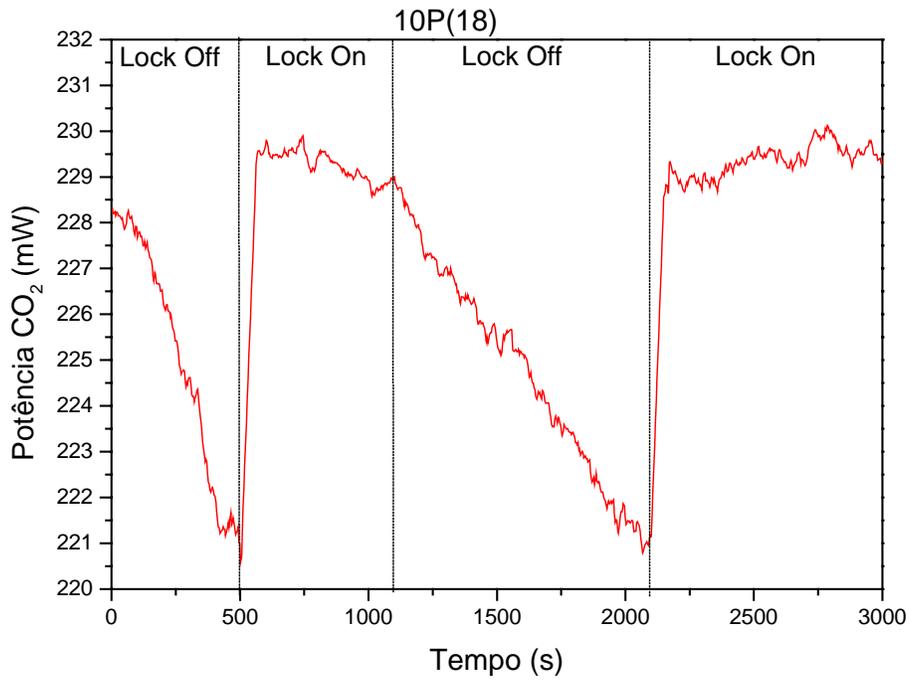


Figura 12 - Potência de Saída na 10P(18) - Estabilização pela Curva de Potência

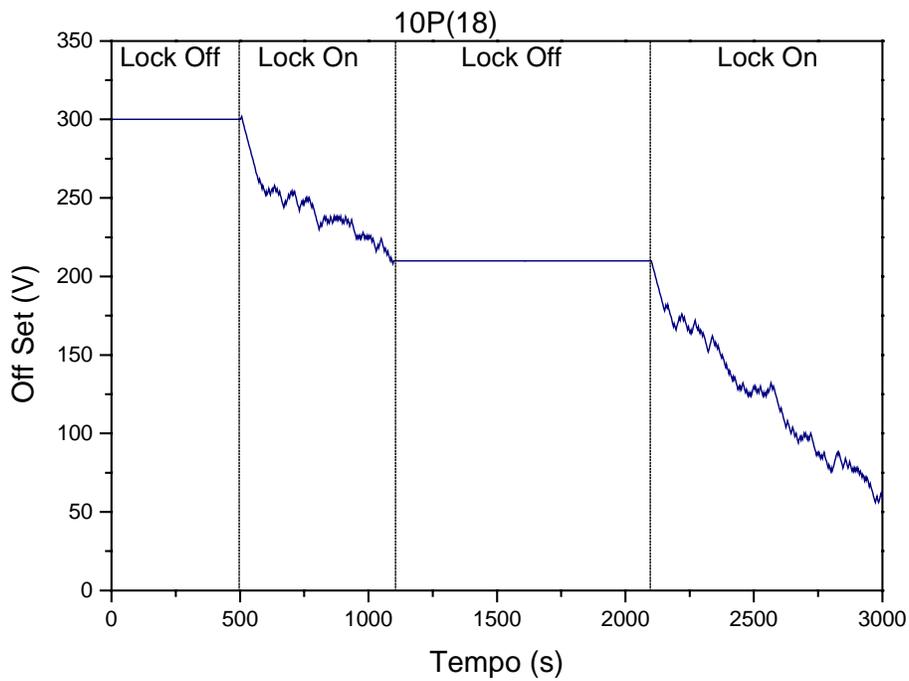


Figura 13 - Variação do *Offset* na 10P(18) - Estabilização pela Curva de Potência

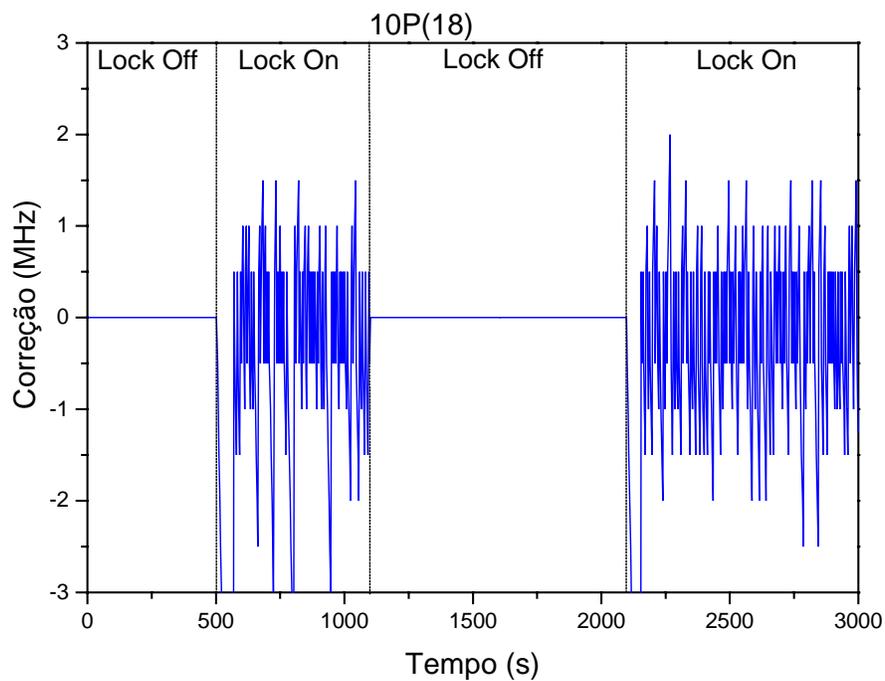


Figura 14 - Correção da Frequência na 10P(18) - Estabilização pela Curva de Potência

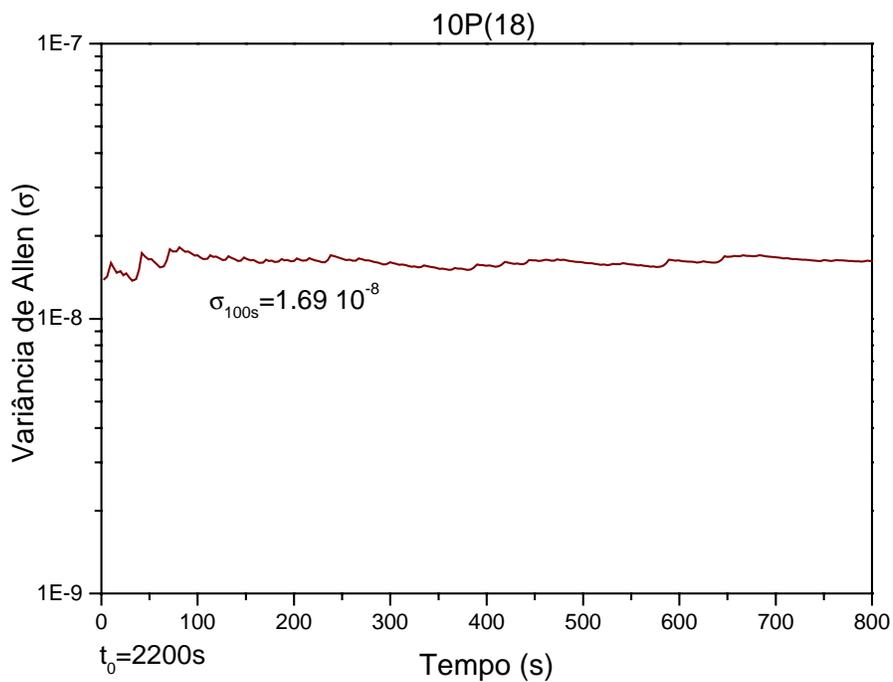


Figura 15 - Variância de Allen na 10P(18) - Estabilização pela Curva de Potência

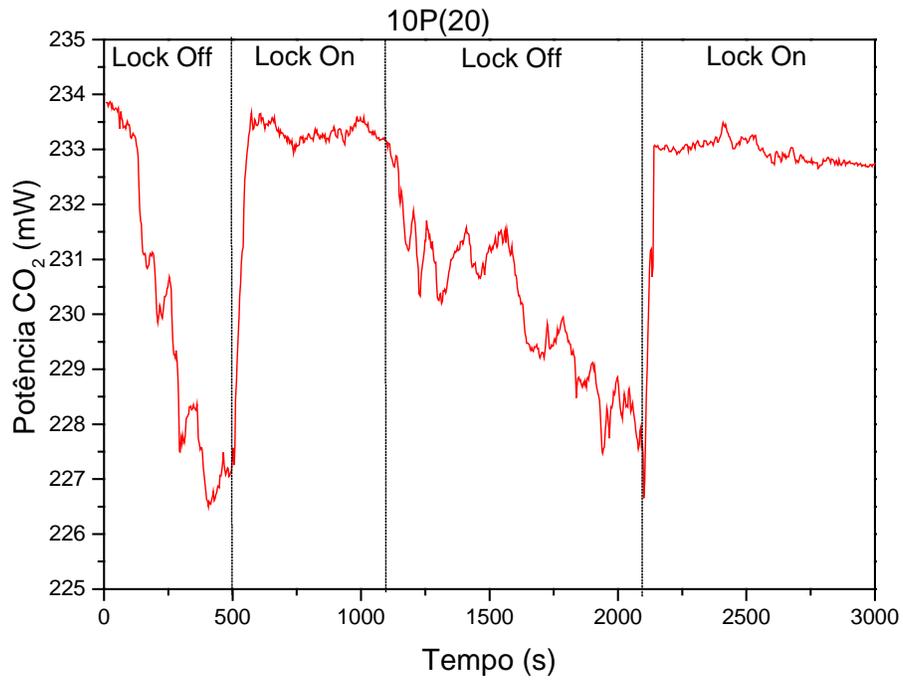


Figura 16 - Potência de Saída na 10P(20) - Estabilização pela Curva de Potência

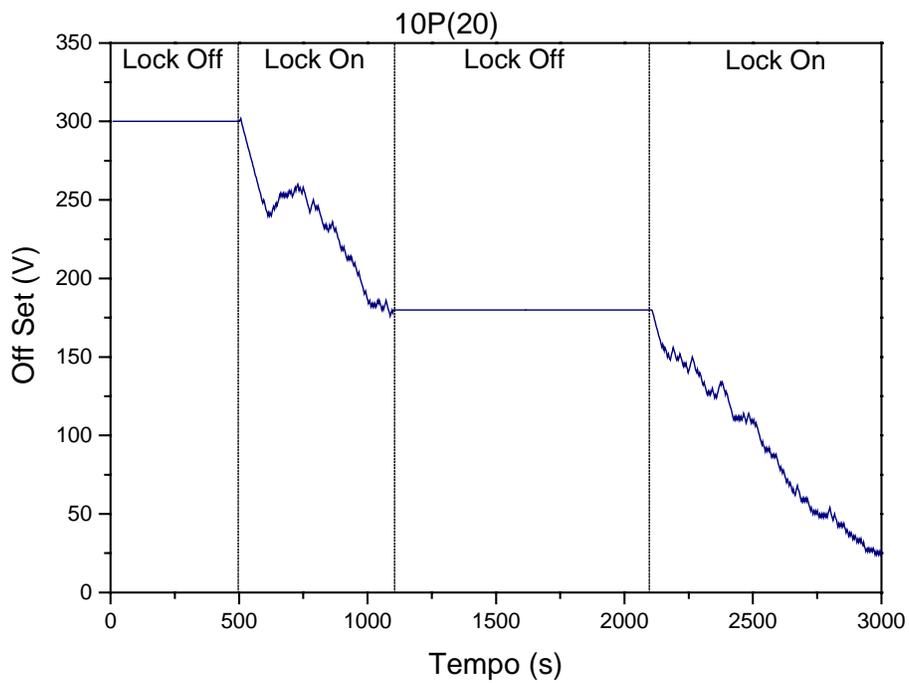


Figura 17 - Variação do *Offset* na 10P(20) - Estabilização pela Curva de Potência

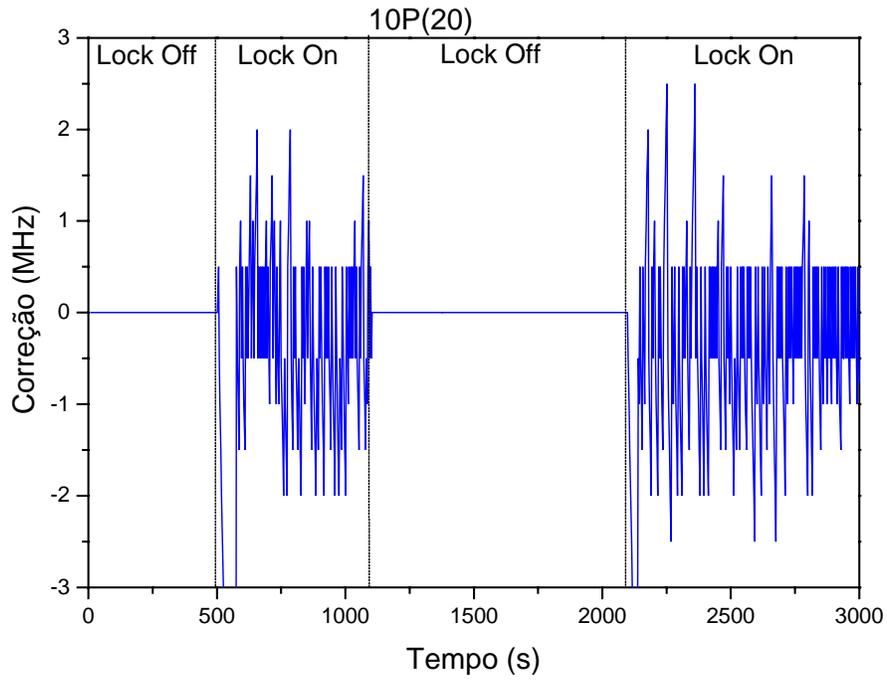


Figura 18 - Correção da Frequência na 10P(20) - Estabilização pela Curva de Potência

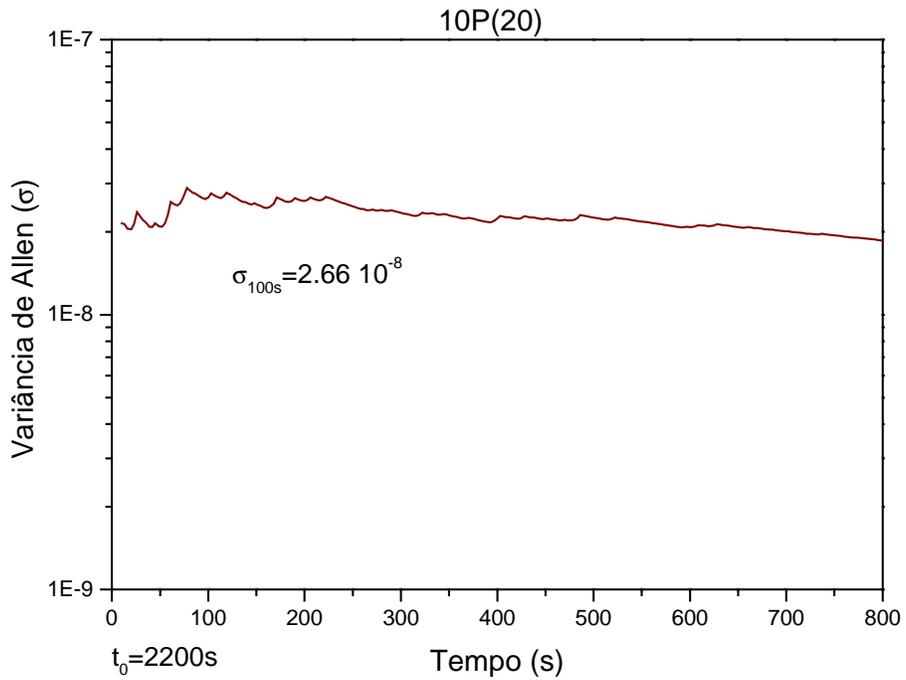


Figura 19 - Variância de Allen na 10P(20) - Estabilização pela Curva de Potência

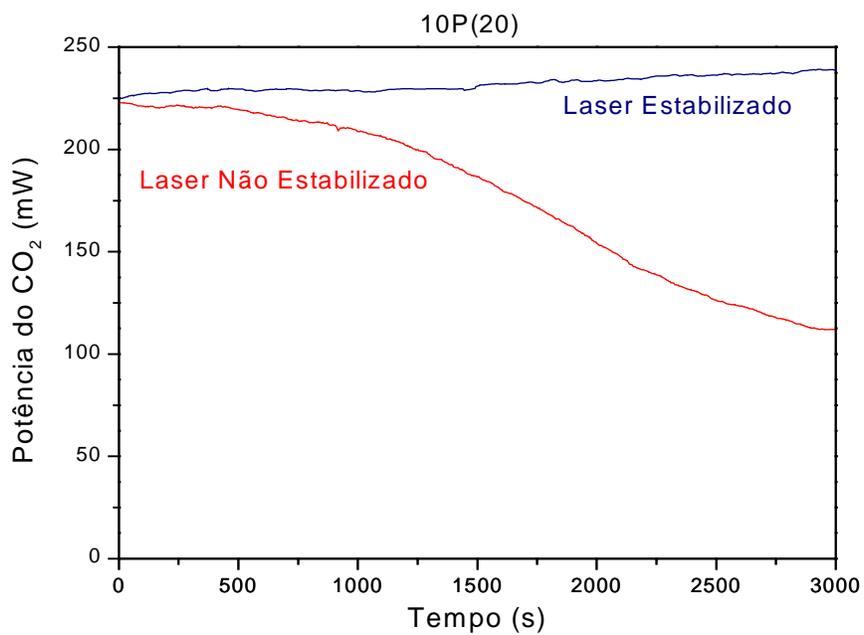


Figura 20 - Potências de Saídas na 10P(20) do Laser Estabilização pela Curva de Potência e do Laser Não Estabilizado

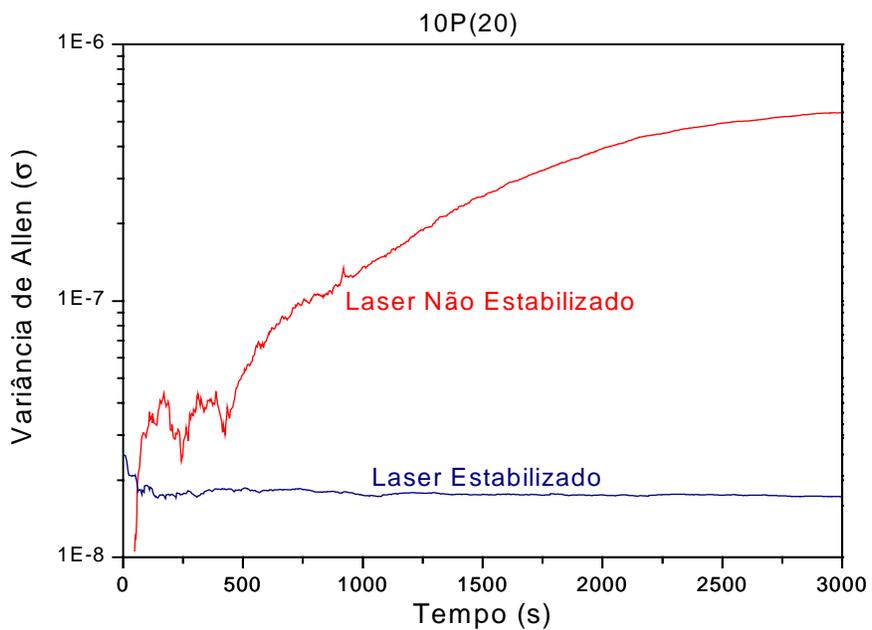


Figura 21 - Variância de Allen na 10P(20) do Laser Estabilização pela Curva de Potência e do Laser Não Estabilizado

4.6.2 - Estabilização com o Sinal Fotoacústico

A existência de três importantes absorções, duas na 10P(18) (-40MHz e +100MHz) e uma na 10P(20) (+10MHz), possibilitaram testarmos a técnica digital para estabilização do laser de CO₂ utilizando os sinais fotoacústicos destas absorções.

O procedimento adotado para realizarmos este teste foi o seguinte: posicionamos o laser no máximo do sinal fotoacústico, deixamos livre (*lock-off*) por 500s, acionamos o sistema de estabilização (*lock-on*) por 500s e por fim deixamos livre novamente.

Os resultados nos sinais fotoacústicos podem ser observados na figura 22 para a 10P(18)+100MHz, na figura 26 para a 10P(18)-40MHz e figura 30 para a 10P(20)+10MHz. As potências de saída, as variações da tensão no *PZT* e as variâncias de Allen são mostradas nas figuras 23, 24 e 25 para 10P(18)+100MHz, nas figuras 27, 28 e 29 para a 10P(18)-40MHz. e nas figuras 31, 32 e 33, para a 10P(20). Podemos observar que variância de Allen para 100s: 1.42×10^{-8} , 1.58×10^{-8} e 1.48×10^{-8} são menores que na secção anterior, devido a curva fotoacústica ser mais estreita que a curva de potência.

Uma das principais aplicações da espectroscopia fotoacústica é na detecção de gases^[13]. Poder estabilizar o laser no máximo dos sinais fotoacústicos pode incrementar ainda mais esta sensível técnica espectroscópica.

4.6.3 - Estabilização com o Sinal de Laser IVL

O procedimento para estabilização a partir do sinal de geração laser IVL foi, uma vez sintonizado no seu máximo, deixamos o laser de CO₂ livre (*lock-off*) por 150s, acionamos o sistema de estabilização (*lock-on*) por 150s e por fim deixamos livre novamente. O resultado no sinal laser IVL é mostrado na figura 34. A potência de saída do laser de CO₂, a variação da tensão no *PZT* e a variância de Allen são mostradas nas figuras 35, 36 e 37. O valor de variância de Allen para 50s é de apenas 0.98×10^{-8} devido à estreiteza da curva do sinal IVL. Na figura 34 podemos notar que a estabilização pelo sinal laser IVL mantém este laser no seu valor máximo, evitando sua degradação com o deslocamento da frequência do laser de CO₂. Manter a potência tem sido um dos maiores desafios a suas utilizações dos lasers IVL, podendo ser conseguido com a técnica digital.

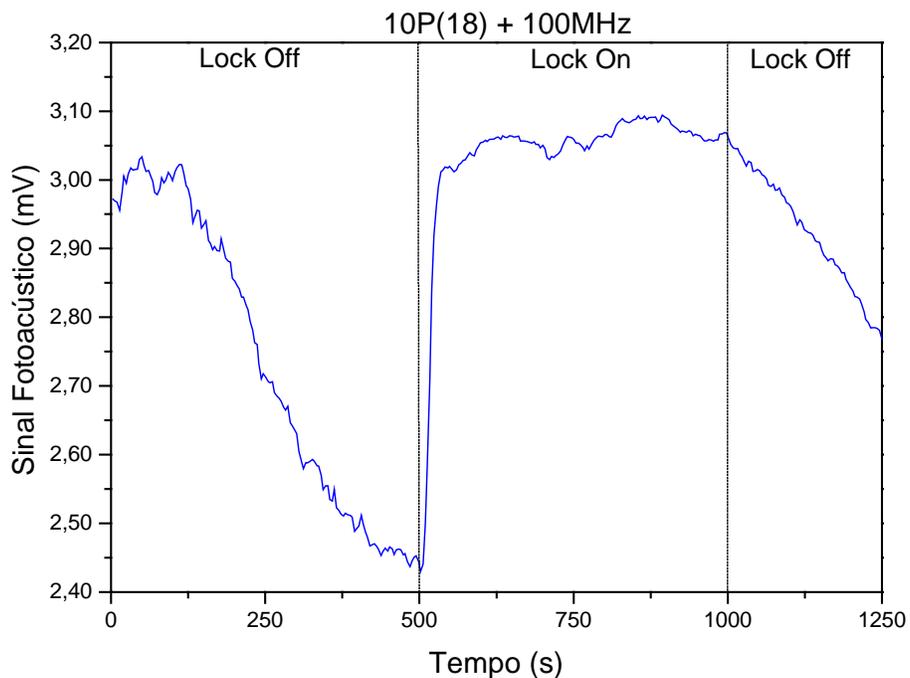


Figura 22 - Sinal Fotoacústico na 10P(18)+100MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

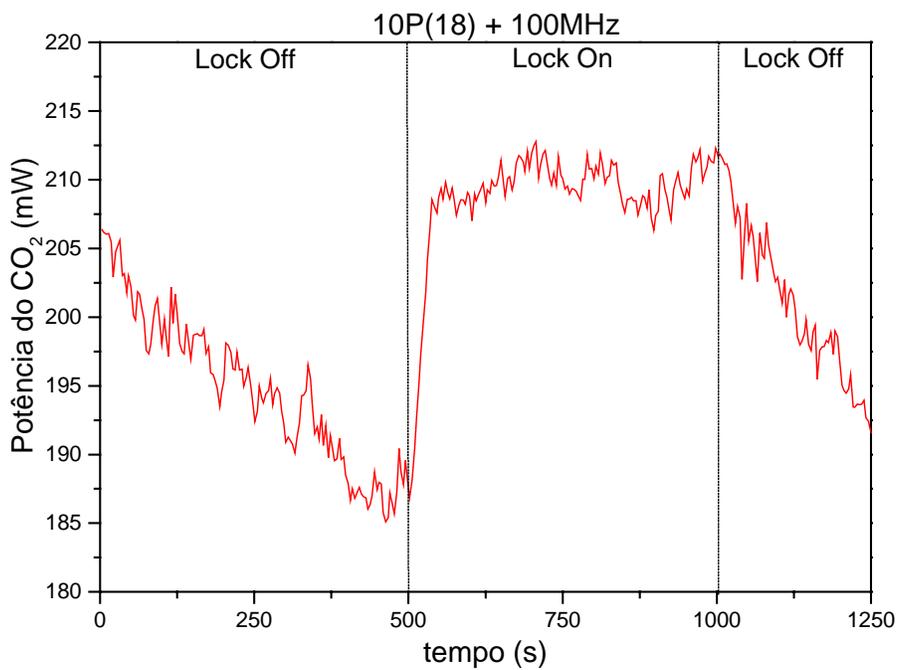


Figura 23 - Potência do Saída na 10P(18)+100MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

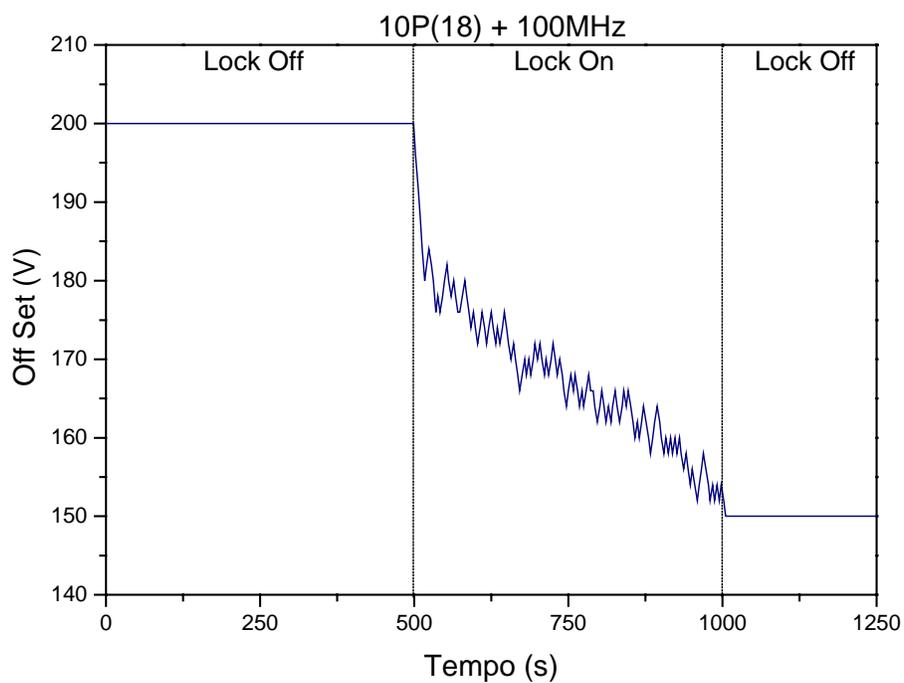


Figura 24 - Variação do *Offset* na 10P(18)+100MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

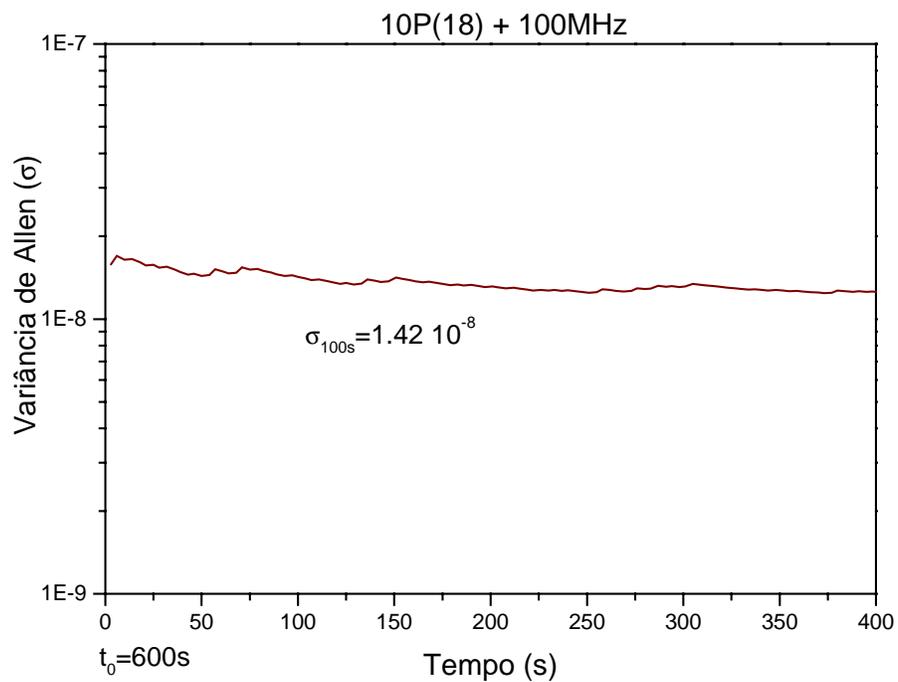


Figura 25 - Variância de Allen na 10P(18)+100MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

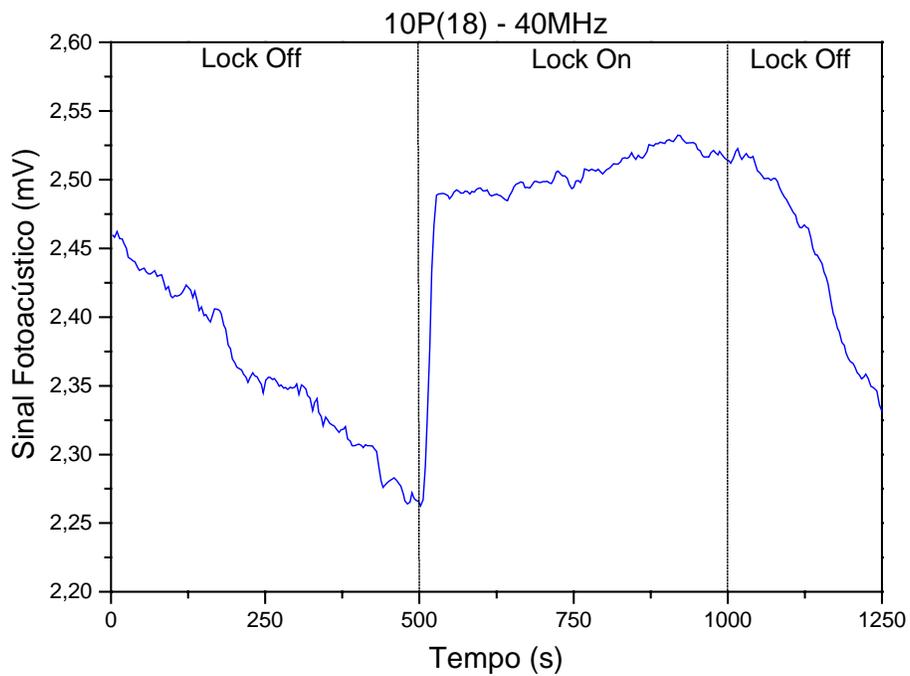


Figura 26 - Sinal Fotoacústico na 10P(18)-40MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

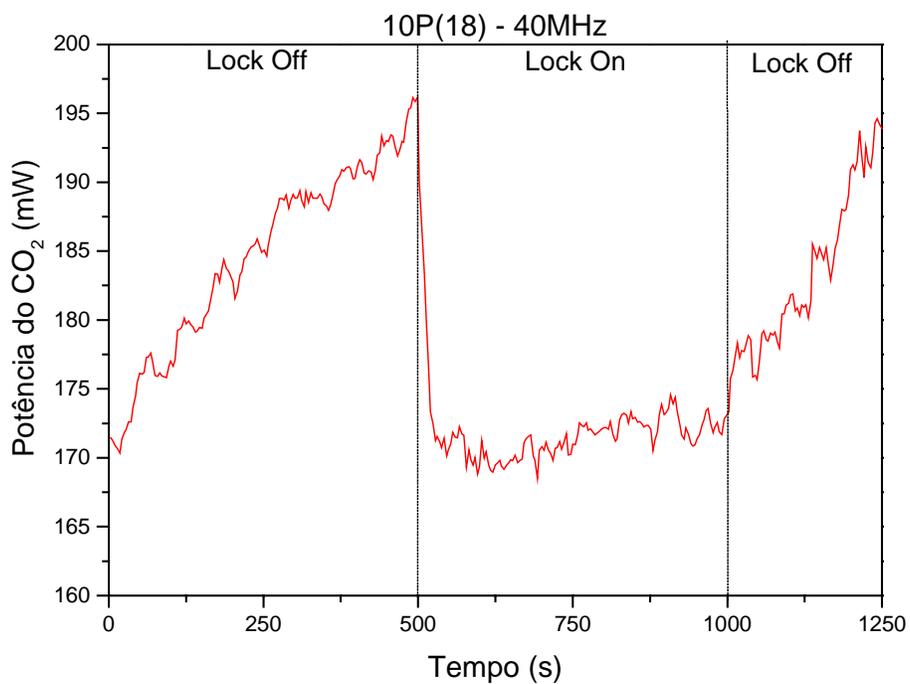


Figura 27 - Potência do Saída na 10P(18)-40MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

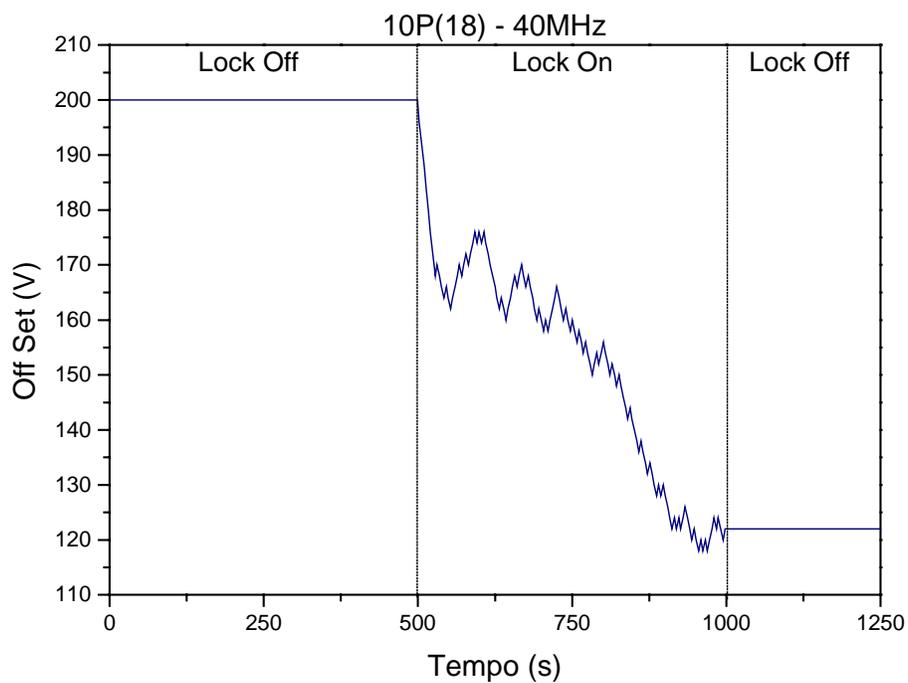


Figura 28 - Variação do *Offset* na 10P(18)-40MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

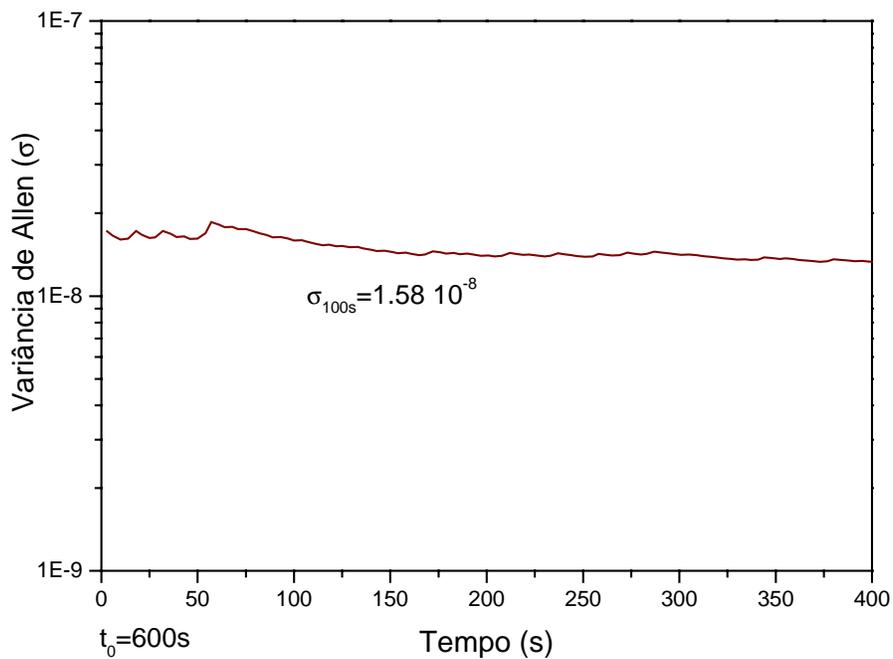


Figura 29 - Variância de Allen na 10P(18)-40MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

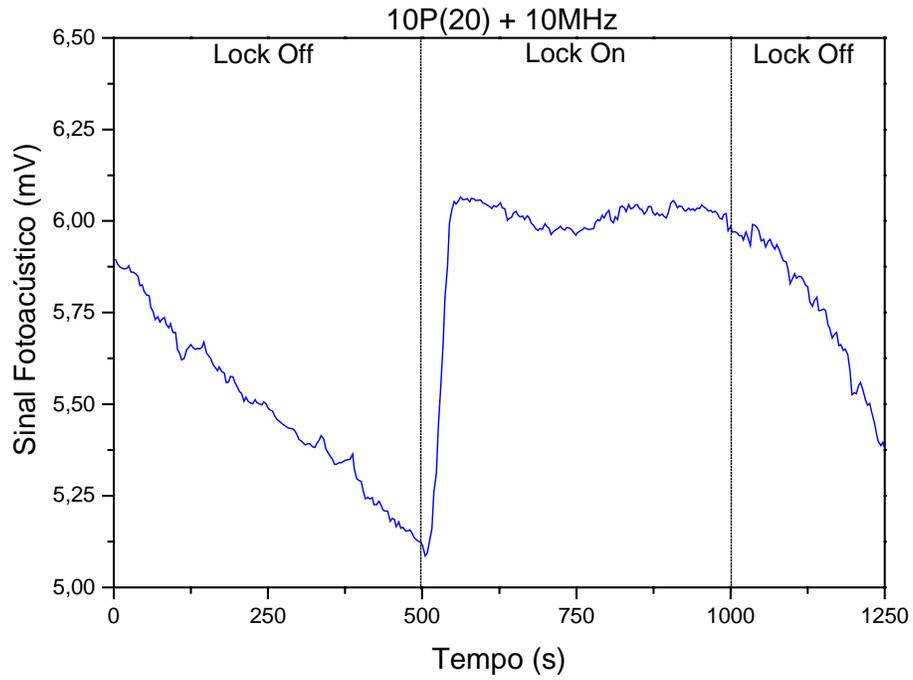


Figura 30 - Sinal Fotoacústico na 10P(20)+10MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

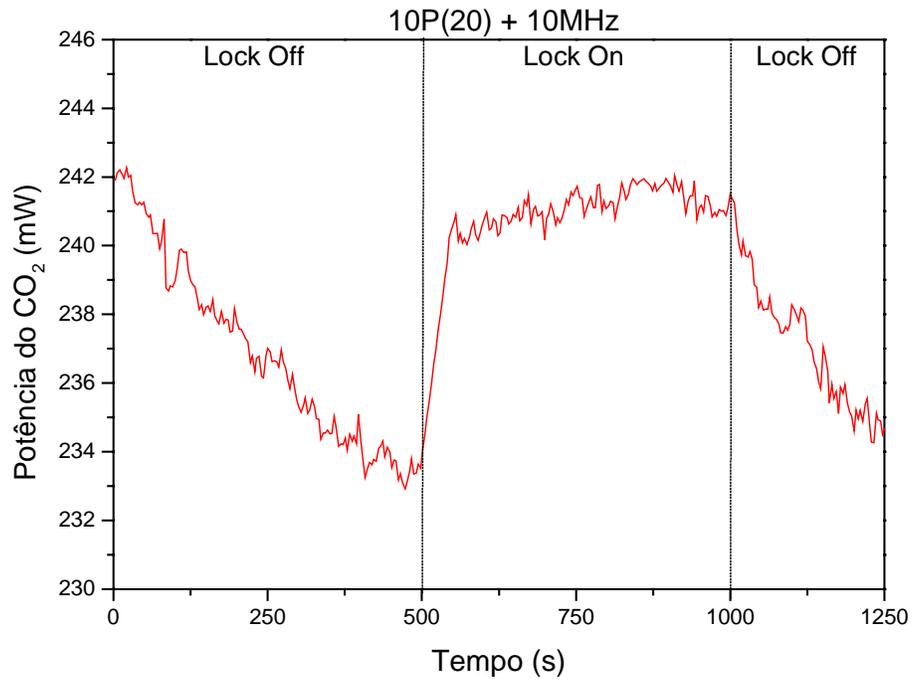


Figura 31 - Potência do Saída na 10P(20)+10MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

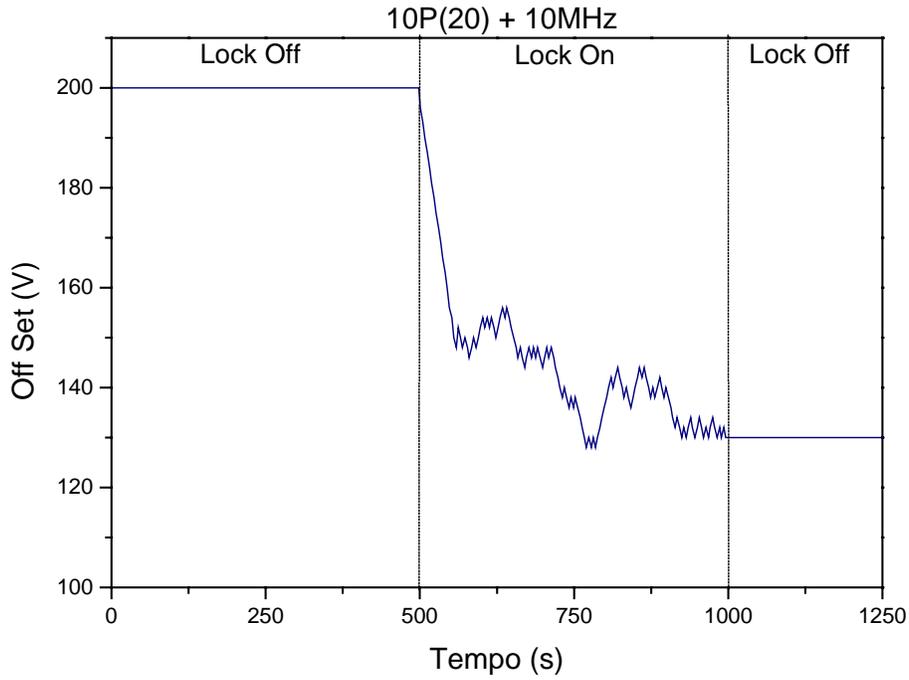


Figura 32 - Variação do *Offset* na 10P(20)+10MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

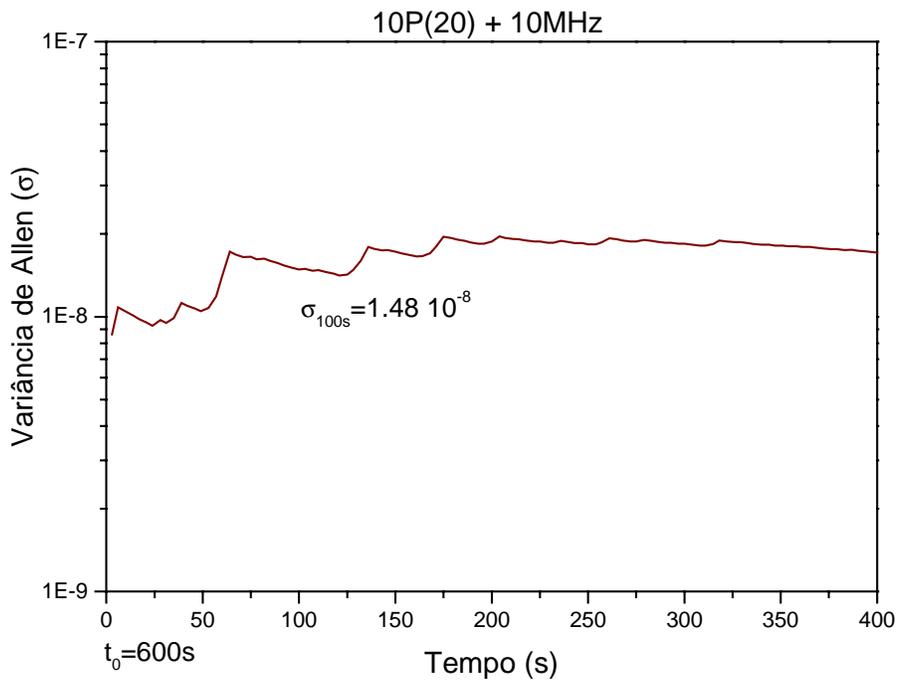


Figura 33 - Variância de Allen na 10P(20)+10MHz -Estabilização pelo Sinal Fotoacústico

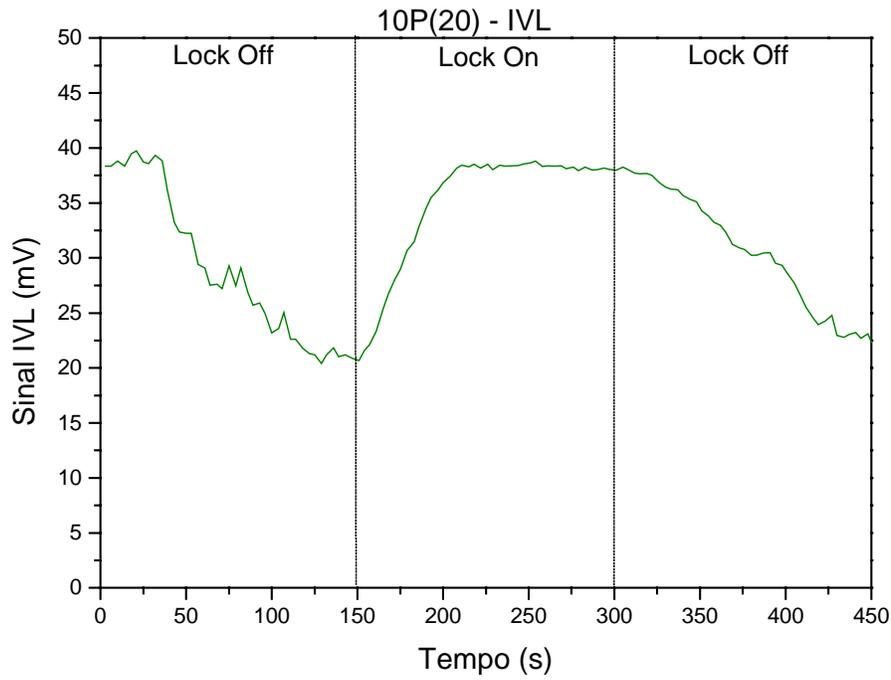


Figura 34 - Sinal Laser IVL na 10P(20) - Estabilização pelo Sinal Laser IVL

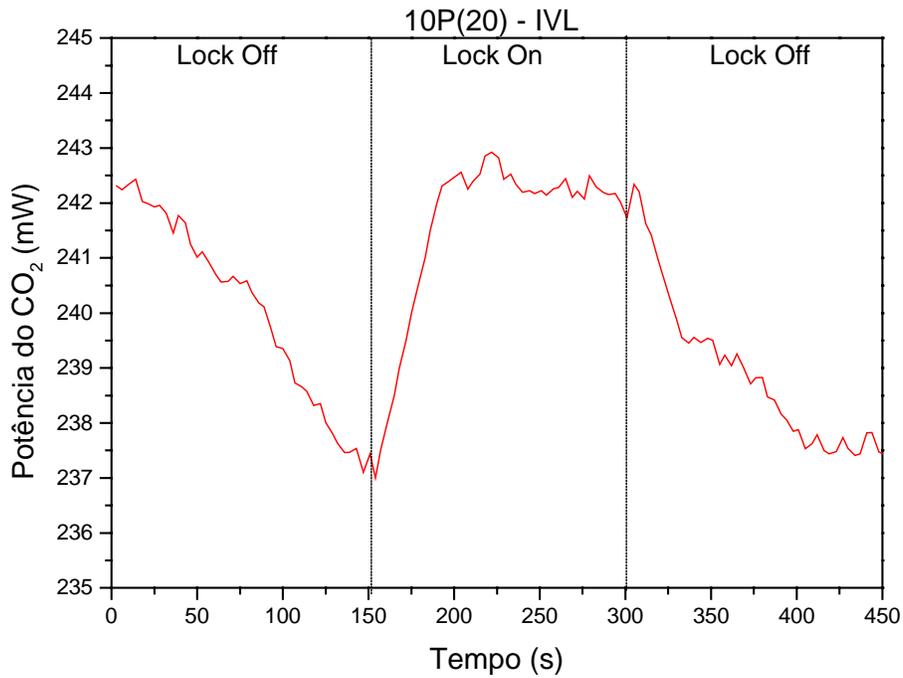


Figura 35 - Potência do Saída na 10P(20) - Estabilização pelo Sinal Laser IVL

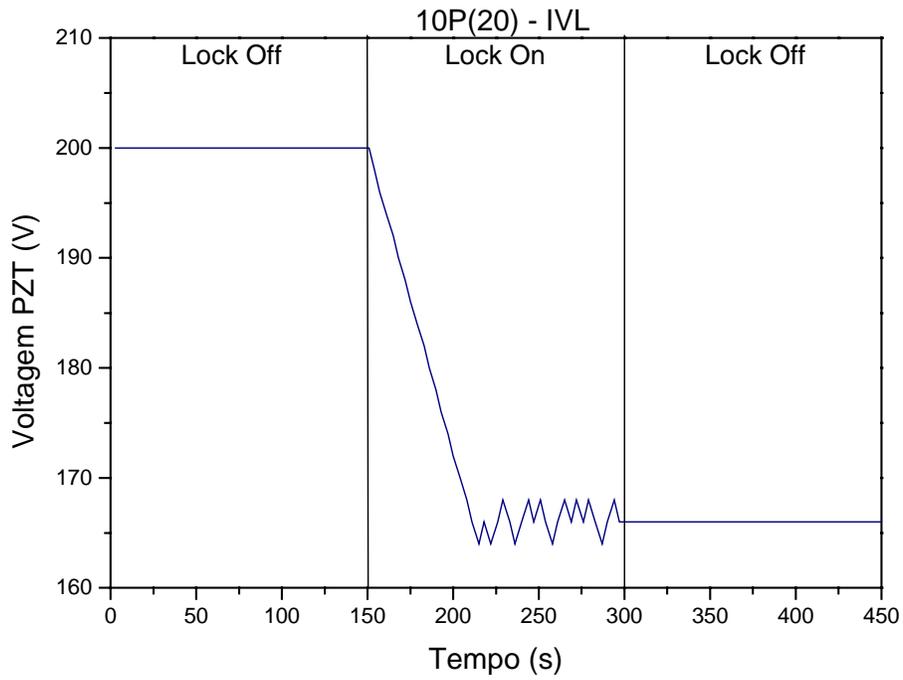


Figura 36 - Variação do *Offset* na 10P(20) - Estabilização pelo Sinal Laser IVL

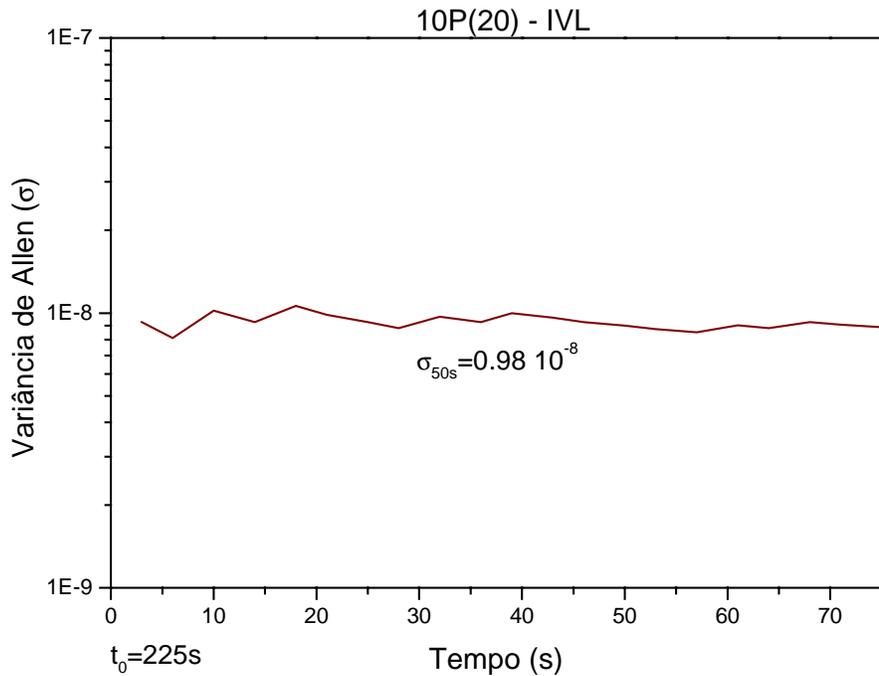


Figura 37 - Variância de Allen na 10P(20) - Estabilização pelo Sinal Laser IVL

4.7 - Referências

- 1- H. SCHNATZ, B. LIPPHARDT, J. HELMCKE, F. RIEHLE, G. ZINNER. *Phys Rev Lett* **76**, 1, 18 (1996).
- 2- T. UDEM, J. REICHERT, R. HOLZWARH, T.W. HANSCH. *Phys Rev Lett* **82**, 18, 3568 (1998).
- 3- M. OUHAYOUN, C.J. BORDE. *Metrologia* **13**, 3, 149 (1977).
- 4- A. VANLERBERGHE, S. AVRILLIER, C.J. BORDE, C.D. CANTRELL. *J Opt Soc Am* **68**, 5, 624 (1978).
- 5- B. FRECH, L.F. CONSTANTIN, A. AMY-KLEIN, O. PHAVORIN, C. DAUSSY, C. CHARDONNET, M. MURTZ. *Appl Phys B* **67**, 2, 217 (1998).
- 6- O. ACEF. *Opt Commun* **134**, 479 (1997).
- 7- C. FREED, R.G. O'DONNELL. *Metrologia* **13**, 3, 151 (1977).
- 8- D. COURTOIS, C. THIEBEAUX, A. DELAHAIGUE, E. MERIENNE, P. JOUVE. *Opt Laser Technol* **13**, 3, 155 (1981).
- 9- S.L. DIAMOND. *Electron World Wireless* **95**, 1089 (1994).
- 10- R.C. VISCOVINI, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *Int J Infrared Milli* **17**, 11, 1821 (1996).
- 11- R.C. VISCOVINI, A. SCALABRIN, D. PEREIRA. *IEEE J Quantum Elect* **33**, 6, 916 (1997).
- 12- D.W. ALLEN. "In search of the best clock" in "Frequency Standards and Metrology", Springer, Berlin (1989).
- 13- Y.Y. PAO. "Optoacoustic Spectroscopy an Detection", Academic Press, New York (1977).

CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou alguns bons resultados, dos quais podemos tirar algumas importantes conclusões:

- a) Com a utilização dos parâmetros determinados com a espectroscopia à transformada de Fourier, o modelo torso-roto-vibracional demonstrou ser adequado para análise dos níveis de energia do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, permitindo a proposição de *assignments* para algumas de suas transições lasers no infravermelho longínquo (IVL), enriquecendo a compreensão de moléculas como o metanol e seus isótopos.
- b) O laser de guia de ondas de CO_2 , com sua capacidade sintonização de 290MHz, mostrou-se bastante eficiente para o bombeamento óptico na banda 9P, tendo conseguido manter-se em operação monomodo e com uma potência de saída satisfatória em todo sua largura de sintonização.
- c) O bombeamento óptico confirmou, mais uma vez, sua importância em áreas como a espectroscopia fotoacústica e na geração de transições lasers.
- d) Com 14 novas linhas lasers no infravermelho longínquo (IVL), que vieram somar com as 8 anteriormente conhecidas para a banda 9P, a molécula de $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ comprovou ser um meio laser IVL bastante ativo, comparável aos demais isótopos do metanol, desde que controlada a contaminação. Estas novas linhas representam uma importante contribuição para o aumento das fontes de radiação coerente na região no infravermelho longínquo.
- e) A técnica digital de estabilização para lasers, desenvolvida por nós, demonstrou ser bastante útil especialmente com detectores e/ou os métodos de medidas que apresentam baixas velocidades de resposta, situações onde a técnica modulada convencional não consegue operar.

- f) Com a utilização da técnica digital e de um detector térmico (*power meter*), a estabilização de frequência a partir da curva de potência resultou num método bastante simples e de baixo custo para obtermos uma estabilização no máximo de potência de saída do laser. Isto representa uma melhoria na eficiência de emissão do laser, o que deverá despertar grande interesse para aplicações industriais e médicas.
- g) Com nova técnica pudemos utilizar também como referências os sinais da espectroscopia fotoacústica e de emissão laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, o que potencializará a utilização destes sinais em aplicações científicas.

Estes resultados servem também de incentivo a uma série de novas pesquisas, tais como:

- Bombeamento óptico de novas moléculas, especialmente de isótopos de metanol, com o laser guia de ondas de CO_2 ;
- Utilização de lasers de CO_2 de bandas seqüenciais, bandas quentes e selados com variações isotópicas ($^{13}\text{CO}_2$, C^{16}O_2 , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) para o bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$;
- Realização das medidas de frequências das emissões laser IVL utilizando a técnica heterodina, que permite precisão de 2 partes em 10^7 ;
- Aplicação da técnica digital também para outros sinais de referência tais como celeridade de absorção e de fluorescência.
- Aplicação da técnica digital em lasers convencionais, que possuem menores *free spectral ranges*, buscando uma melhor estabilização em frequência
- Utilizando a técnica heterodina, realizar a medição das frequências e de suas variações nos lasers estabilizados pela técnica digital, para termos uma caracterização precisa de suas estabilidades.

**VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY
OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$**

**R.C.Viscovini, F.C.Cruz, J.C.S.Moraes*,
A.Scalabrin, and D.Pereira**

*Instituto de Física - UNICAMP,
Campinas, (SP), Brasil*

**Permanent Address: FEIS - UNESP
Ilha Solteira (SP), Brasil*

Received November 9, 1998

Abstract

We have used Fourier Transform spectral data on the C-O stretching mode of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ in order to perform a vibro-rotational analysis for this molecule. We have estimated a few molecular parameters of the ground and C-O stretching vibrational modes. Based on these parameters, and by using the Kwan-Dennison model, we propose assignments for a number of far-infrared laser transitions of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

Key words: Lasers, Assignments, $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

Work supported by: FAPESP, CNPq, FAEP-UNICAMP (Brazilian government agencies).

Introduction

In the last years, high-resolution Fourier transform infrared and far-infrared spectroscopy of methanol isotopes has allowed a systematic investigation of the transitions involved in the absorption-emission cycle of optically pumped far-infrared lasers, that use these molecules as active media [1-5]. In this way, the assignment of many laser transitions has been obtained. Often the analysis uses a few assignments obtained from the Kwan and Dennison model [6], combined with a Ritz program routine, which calculates the energy levels directly from the Rydberg-Ritz combination principle [1-5,7]. Using this procedure a very good understanding of the complex roto-vibrational spectra of some methanol isotopes has been obtained. On the other hand, the spectra of some isotopes still lack a good understanding. In particular, for those with a deuterated hydroxyl group, only a small number of molecular parameters are known, which can prevent the use of the Kwan-Dennison model. In addition, these molecular samples change fastly deuterium by hydrogen [8]. Since hours may be needed for a 100cm^{-1} frequency span, at a resolution of 10^{-3}cm^{-1} , such exchange can limit the obtainment of continuous and clear Fourier transform spectra. Therefore, for these molecule, new experimental data and theoretical analysis is needed. In this work we have used data of low ($\Delta\nu\approx 3\text{cm}^{-1}$) and medium ($\Delta\nu\approx 0.12\text{cm}^{-1}$) resolution Fourier Transform infrared spectra of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ [9] in order to estimate some molecular parameters of the ground and excited C-O stretch vibrational states. The results are in good agreement with a recent work [10] that give molecular parameters of the ground vibrational mode, calculated from data of a laser stark spectroscopy experiment [11]. Based on our parameters and making use of some approximations, we could calculate the far-infrared (FIR) spectrum of the C-O stretch state, using the Kwan-Dennison model, and propose some tentative assignments of FIR laser lines for this molecule.

Spectroscopic Details

The experimental details have been described elsewhere [9]. A sample of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, 99% ^{13}C and 99.5% D enriched, was used to obtain the IR absorption spectrum around 1.000cm^{-1} , with a Nicolet 60 SXB Fourier Transform spectrometer [9]. The spectral resolutions were 3cm^{-1}

and 0.12 cm^{-1} . A boxcar apodization was used, in a compromise between resolution and acquisition time. A gas cell at a pressure of 3 Torr (400 Pa), with KBr windows and an optical path of 10 cm, was used at room temperature. The $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ spectrum indicates a clear contamination with $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, which is particularly evident in the strong Q-branch of the C-O stretch state. The computational subtraction technique was used to settle this problem and the final spectrum is shown in figure 1.

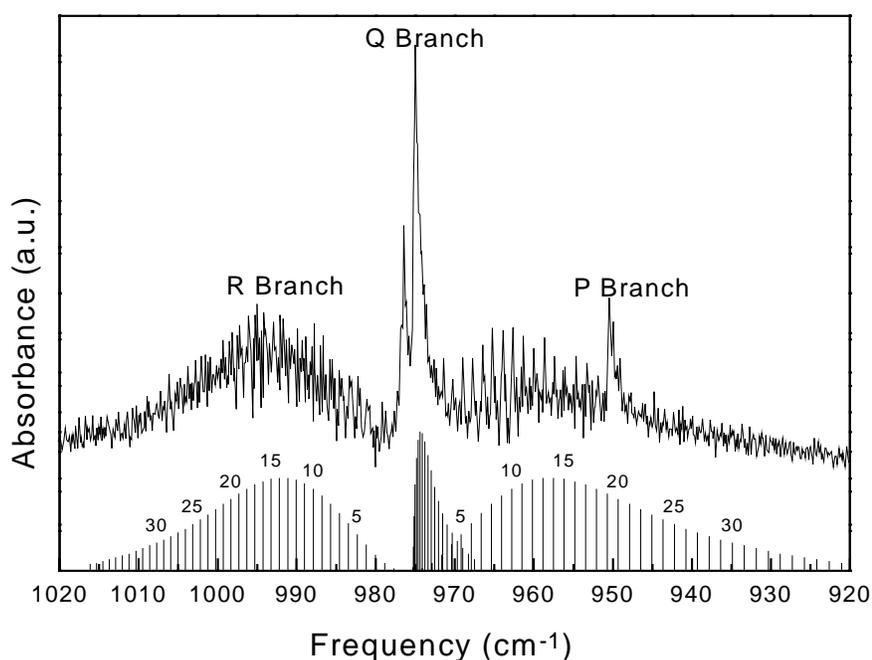


Figure 1 - FTIR Spectrum of the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ [9] and a Computational Fit (resolution: 0.12cm^{-1})

Analysis and Results

A theoretical model for calculation of the overall roto-vibrational internal-rotation energy level structure of the ground and C-O stretch vibrational states of methanol-type molecules involves the diagonalization of a Hamiltonian which is essentially based on the Kwan-

Dennison model [6]. The Hamiltonian is expressed as a function of 21 state dependent molecular parameters, involving moments and cross-moments of inertia, hindered potential barriers and empirical constants. By inspection of the Fourier Transform spectrum, we could estimate some of the most important parameters: the effective rotational constants, B_v , and the C-O stretch Q-branch origin. Considering for the other molecular parameters the values taken from the parent isotopes, we can therefore calculate the FIR spectrum associated with the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ C-O stretch state. In addition, by comparison with experimental results, tentative assignments can be proposed for a number of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ FIR laser lines.

Initially we calculate the vibro-rotational energy eigenvalues of the P(J), Q(J), and R(J) multiplets of the C-O stretch state, using an expansion in powers of $J(J+1)$. As a first approximation, we use the expansion up to $[J(J+1)]^2$, considering only terms of overall rotation and centrifugal distortion. In this case, for transitions from the lower rotational level $E_v(J)$ of the ground vibrational state to the upper rotational level $E_{v'}(J')$ of the excited C-O stretching state, the absorption frequencies of the P, Q and R(J) branches can be written as [12]:

$$(1) \nu_P(J) = \nu_0 - (B_{v'} + B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 + 2 (D_{v'} + D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4$$

$$(2) \nu_Q(J) = \nu_0 + (B_{v'} - B_v) J + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) J^2 - 2 (D_{v'} - D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4$$

$$(3) \nu_R(J) = \nu_0 + (2B_{v'} - 4D_{v'}) + (3B_{v'} - B_v - 12D_{v'}) J + (B_{v'} - B_v - 13D_{v'} + D_v) J^2 - (6D_{v'} - 2D_v) J^3 - (D_{v'} - D_v) J^4$$

where ν_0 is the C-O stretch Q-branch origin, and B_v and D_v are the state dependent effective rotational and centrifugal distortion, respectively. In our case, we assume for D_v the known values of CD_3OD [13], and try to determine the P and R(J) frequencies which are in agreement with the experimental spectrum, considering the convergence of (1) and (3) to the same value of the C-O stretch Q-branch origin at 975.3 cm^{-1} (figure 1). Therefore, by making a polynomial regression, using the experimental values of ν_P and ν_R , we can determine better coefficients for equations (1), (2) and (3). The obtained values are $\nu_0 = 975.30 \text{ cm}^{-1}$, $B_v = 0.598 \text{ cm}^{-1}$, $B_{v'} = 0.603 \text{ cm}^{-1}$, $D_v = D_{v'} = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Figure 1 presents the

calculated spectra, indicating a good agreement with the experimental one.

For making possible to use the Kwan-Dennison model to calculate the rotational-torsional spectrum of the ¹³CD₃OD, the next step is to estimate the values of the main molecular parameters involved in the Hamiltonian of methanol molecules, which are the moments of inertia, I_b and I_c, and the value of the hindering potential barrier, V₃, both for the fundamental and C-O stretching vibrational modes. All other molecular parameters can be used as for ¹³CD₃OH [4,5]. For methanol, the effective rotational constant is associated with the moment and cross-moment of inertia through the relation:

$$(4) \quad B_v = \frac{1}{8\pi c} \hbar \left(\frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} + \frac{1}{I_c} \right)$$

To estimate I_b and I_c for ¹³CD₃OD, we use the fact that the ratio I_b/I_c is basically invariant under isotopic substitution of ¹²C by ¹³C in the several isotope parents. Table 1 resume the known values of I_b and I_c, the ratio I_b/I_c for several isotopic species (CH₃OH [13], ¹³CH₃OH [2,3], CD₃OH [7], ¹³CD₃OH [4,5], CD₃OD [13]) and the correlation between the ratio I_b/I_c for isotope pairs.

Table 1 - Comparison of the ratio I_b/I_c among ¹²C and ¹³C Methanol Isotopes

Isotopes	Ground State (0)			C-O Stretching (C-O)		
	I _b	I _c	I _b / I _c	I _b	I _c	I _b / I _c
CH ₃ OH	34.00385	35.30626	0.9631	34.2828	35.6380	0.9620
¹³ CH ₃ OH	34.8622	36.1608	0.9640	35.2553	36.6382	0.9622
CD ₃ OH	42.28084	43.53986	0.9711	42.40559	43.85993	0.9668
¹³ CD ₃ OH	42.92912	44.18564	0.9711	43.12884	44.40091	0.9715
CD ₃ OD	44.3764	46.7488	0.9492	44.3764	46.7488	0.9492
¹³ CD ₃ OD	45.2243	47.6421	0.9492	45.6028	48.0408	0.9492

Therefore we assume, for $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, the same value of I_b/I_c as for the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ molecule, namely 0.9492. Using this number, equation 4 and the values of B_v for the fundamental and C-O stretching vibrational modes, obtained in our analysis, we can estimate the values presented in the last column of table 1.

Finally, in order to estimate the hindering potential barrier in the ground state of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, $V_{3(0)}$, we assume the same value of the ratio $V_{3(0)}/V_{3(0)}$ for the isotopes $^{13}\text{CD}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$ and $^{13}\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{OD}$. To determine the hindering potential barrier of the C-O stretch state of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, $V_{3(\text{C-O})}$, we assume the same value of the ratio $V_{3(\text{C-O})}/V_{3(0)}$ for the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ isotope. Using the value of V_3 adapted for CD_3OD [13] we can obtain $V_{3(0)} = 361.99 \text{ cm}^{-1}$ and $V_{3(\text{C-O})} = 360.50 \text{ cm}^{-1}$ for $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, as indicated in table 2. The results obtained for the fundamental vibrational mode are in good agreement with those of ref. [10].

Table 2 - Comparison of the ratio V_3/V_3 among ^{12}C and ^{13}C Methanol Isotopes

Isotopes ^{13}C	State	Value (cm^{-1})	Isotopes ^{12}C	State	Value (cm^{-1})	Ratio V_3 / V_3
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$	$V_{3(0)}$	370.218	CD_3OH	$V_{3(0)}$	370.250	0.9999
	$V_{3(\text{C-O})}$	368.659		$V_{3(\text{C-O})}$	370.214	0.9958
$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	$V_{3(0)}$	361.99	CD_3OD	$V_{3(0)}$	362.02	0.9999
	$V_{3(\text{C-O})}$	360.50		$V_{3(\text{C-O})}$	362.02	0.9958

Taking into account that the obtained parameters should be used with caution, due to the extrapolation and approximations used to estimate them, we can go further and calculate the roto-torsional spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, and then propose tentative assignments for some FIR laser lines. Table 3 resume all molecular parameters used to diagonalize the methanol Hamiltonian of the Kwan-Dennison model [6]. The calculated spectrum is used to propose some assignments, shown in table 4. Only laser systems with at least two FIR laser lines, generated from the same IR absorption transition and satisfying the energy and polarization rules, were considered. Table 4 presents 12 assignments of

known FIR laser lines [14,15], and also predicted wavelengths for seven possible new laser lines which compose triades.

Table 3 - Molecular Parameters of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Para- meters	Ground State	C-O Stretch	Unity	Para- meters	Ground State	C-O Stretch	Unity
Ib	45.2243	45.6028	10^{-40} g.cm ²	k ₁	1.8	1.8	10^{-6} cm ⁻¹
Ic	47.6421	48.0408		k ₂	-4.68	-4.68	
Iab	1.3363	1.3363		k ₃	-13.19	-13.19	
Ia ₁	2.3384	2.3384		k ₄	-23.73	-23.73	
Ia ₂	10.6173	10.6173		k ₅	52.16	52.16	
V ₃	361.99	360.50	cm ⁻¹	k ₆	23.04	23.04	10^{-4} cm ⁻¹
V ₆	-1.27	-1.27		k ₇	0	0	
D _{KK}	7.0	7.0	10^{-6} cm ⁻¹	F _v	-1.6838	-1.6838	10^{-3} cm ⁻¹
D _{JK}	4.0	4.0		G _v	-54.327	-54.327	10^{-6} cm ⁻¹
D _{JJ}	0.9	0.9		L _v	9.0	9.0	

Conclusion

We have used FTIR spectral data of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ in order to perform a roto-vibrational analysis of this molecule. We were able to estimate the value of the effective rotational constants (B_v), the moments of inertia (Ib and Ic), the hindering potential barrier (V_3) for the fundamental vibrational and C-O stretching modes, and the value of C-O stretch Q branch frequency origin. The values for the fundamental vibrational mode are in good agreement with those obtained from analysis of laser stark spectroscopy [10,11]. Using these parameters with the Kwan-Dennison model, we calculate the IR and FIR spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ and propose 12 tentative assignments for FIR laser lines. Based on these assignments, we predict seven possible new laser lines for this molecule.

Table 4 – Tentative Assignments of FIR Laser Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

CO ₂ laser lines	IR Absorption	IVL Laser Transition	Rel. Pol.	Theor. (cm ⁻¹)	Experim (cm ⁻¹)
10P(06) - 69MHz	P(0,02,15)	E ₂ (0,09,14) → (0,09,13)		16.7075	16.92
		→ (0,08,15)		8.7734	8.38
		→ (0,08,14)	⊥	26.6740	*
		→ (0,08,13)		43.3826	*
10P(14) - 21MHz	P(0,10,20)	E ₁ (0,10,19) → (0,09,19)	⊥	29.2544	29.13
		→ (0,09,18)		51.9126	51.73
		→ (0,10,18)		22.6594	*
10P(16) + 63MHz	P(0,07,21)	E ₁ (0,07,20) → (0,06,20)	⊥	21.4166	21.05
		→ (0,06,19)		45.2862	45.02
		→ (0,07,19)		23.8615	*
10P(24) - 28MHz	P(0,15,26)	E ₂ (0,15,25) → (0,15,24)		29.8504	29.84
		→ (0,14,24)		75.5796	75.36
		→ (0,14,25)	⊥	44.7938	*
10P(28) + 40MHz	P(0,13,29)	A(0,13,28) → (0,13,27)		33.3132	33.49
		→ (0,12,27)		73.0932	71.94
		→ (0,12,28)	⊥	39.7619	*
10R(36) + 88MHz	R(0,08,08)	E ₂ (0,08,09) → (0,07,09)	⊥	21.9774	23.40
		→ (0,07,08)		32.7212	33.28
		→ (0,08,08)		10.7444	*

References

- 1- G. Moruzzi, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay and F. Strumia, in *Microwave - Infrared and Laser Transitions of Methanol*. CRC Press, Inc. (1995)
- 2- J.C.S. Moraes, D. Pereira, A. Scalabrin, G. Moruzzi, F. Strumia, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay and P.K. Gupta. - *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 177 (1995)

- 3- R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, A. Predoi, W. Lewisbevan and J.W.C. Johns. - J. Chem. Phys. **105**, 3406 (1996)
- 4- Li-Hong Xu - J. Mol. Spectrosc. **164**, 287 (1994)
- 5- Li-Hong Xu and R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, G. Moruzzi - J. Mol. Spectrosc. **157**, 447 (1993)
- 6- Y.Y.Kwan, D.M.Dennison - J. Mol. Spectrosc. **43**, 291 (1972)
- 7- G. Moruzzi, Li-Hong Xu, R.M. Lees, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser - J. Mol. Spectrosc. **167**, 156 (1994)
- 8- R.C.Viscovini, A.Scalabrin, D. Pereira - Int. J. Infrared Millimeter Waves **17**, 1821 (1996)
- 9- F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, P.A.M.Vazquez, Y.Hase, F. Strumia - J. Mol. Spectrosc. **156**, 22 (1992)
- 10- I. Mukhopadhyay - Spectroc. Acta A **53**, 979 (1997)
- 11- M. Jackson, G.R. Sudhakaran, E. Gansen - J. Mol. Spectrosc. **176**, 439 (1996)
- 12- J.C.S. Moraes, A.Scalabrin, D. Pereira, G. Di Leonardo, L. Fusina - Infr. Phys. **31**, 365 (1991)
- S. Walker and H. Straw, in Spectroscopy - Chapman & Hall, London (1970).
- 13- R.M. Lees, J.G. Baker - J. Chem. Phys. **48**, 5299 (1968)
- R.M. Lees - J. Chem. Phys. **56**, 5887 (1972)
- 14- R.C.Viscovini, E.M.Telles, A.Scalabrin, D.Pereira - Appl. Phys. B **65**, 33 (1997)
- 15- R.C.Viscovini, A.Scalabrin, D.Pereira - IEEE J. Quantum Electron. **33**, 916 (1997)

**INFRARED OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY
OF $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ AROUND 9P CO_2 LASER LINES**

Ronaldo Celso Viscovini, Artemio Scalabrin, and Daniel Pereira

*Instituto de Física, UNICAMP
CP: 6165, 13.083-970, Campinas, SP, Brasil*

Abstract

In this work we present the results of an investigation about Doppler limited infrared absorbing transitions of the in-plane methyl-rocking and the asymmetric methyl deformation modes of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ by means of optoacoustic detection. This is an alternative and attractive technique to be applied to this methanol isotopomer, in comparison to Fourier transform spectroscopy. In fact the contamination problem associated with the fast exchange of OD by OH in the molecule limits the use of the Fourier transform technique. Using a waveguide CO_2 laser of 290 MHz tunability on each line we were able to observe 20 IR absorptions, most of them of large offset. The data will be useful in theoretical analysis of this molecule, as well as in the generation of FIR laser radiation in optically pumped molecular laser.

Key words: Optoacoustic spectroscopy, FIR lasers, Methanol isotopes.

Work supported by: FAPESP, CNPq, FBB, FAEP - Brasil

Introduction

The Methanol isotopomers are important molecules for fundamental theoretical as well as experimental studies. They are the simplest slightly asymmetric top molecules displaying hindered internal rotation [1]; the best active medium for far-infrared laser lines generation [2] and, since their discovery in the interstellar space, also of astrophysical interest [3]. With the rapid development of Fourier transform spectrometers, spectra of high resolution ($\sim 10^{-3}\text{cm}^{-1}$), continuous and covering the whole infrared and far-infrared have been provided, allowing, in the last few years, systematic spectroscopic investigations on many methanol isotopes by several groups [4-8]. Despite this success this kind of experiment presents some limitations. In fact, transitions of low intensity are difficult to be observed due to the low signal to noise (S/N) ratio of the spectrometers; blended lines are not resolved due to the collisional broadening and the limited resolution; and the long time needed to data acquisition (several hours) at high resolution ($\sim 10^{-3}\text{cm}^{-1}$) and large spectral regions (hundreds of cm^{-1}). In particular, for methanol isotopes with deuterated hydroxyl group, the last limitation is very important due to the fast exchange of the OD group by OH and the consequent contamination of the sample [9]. This fact was pointed out in several works using CH_3OD , CD_3OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OD}$ and $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ samples [2,8-11]. So, for high resolution spectroscopy as well as for far infrared laser generation purposes, other technique must be used to obtain reliable data of the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. The optoacoustic spectroscopy is an alternative and sensitive technique to be considered. Though it is limited by the tunability range of the CO_2 laser gain curve around each emission line, the optoacoustic spectroscopy shows higher resolution and better S/N ratio than the Fourier transform spectroscopy [12].

The purpose of this work is to report results of an investigation on the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ infrared transitions around the CO_2 laser emission lines in coincidence with the in-plane methyl-rocking and the asymmetric methyl deformation modes of this isotope. The CO_2 laser is a large tunability waveguide laser, allowing pumping of large offset absorbing transitions. These data of optoacoustic absorptions should constitute a reference for investigations on the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ spectra, and it is used by us, as a guide to search and assign new far-infrared laser lines in optical pumping experiments using large tunability waveguide CO_2 lasers as electromagnetic sources [13,14].

Experimental Apparatus and Results

The experimental set up consists basically of a pump laser and an optoacoustic cell. The pump laser is a waveguide CO_2 laser of 290 MHz tunability [15]. The laser can be operated in CW or long pulse regime, delivering power in the 3-11W range, or peak powers up to 100W respectively. The pulsed operation, obtained by electronically chopping the discharge current, was preferred in this work, since in that condition the power decrease at the end of the tuning range is about 50%, which is much lower than that of cw regime (about 80%). Pulses from 30 to 150 μs duration with a repetition rate between 800 to 1200 Hz are produced in this way of operation. Grating of 150 grooves/mm is used to select the CO_2 emission laser line, while the ZnSe output mirror with 90% reflectivity and 10m radius of curvature, is mounted on a PZT to achieve the fine laser frequency tuning. As optoacoustic cell we use a FIR laser cavity [15], which consists of an open structure 100 cm long, 7 cm diameter resonator, with two gold-coated spherical mirrors of 70 cm focal length at each end. The FIR cavity is equipped with an internal and sensitive electret microphone, allowing the optoacoustic detection. Despite the large volume of the cell (V), and the V^{-1} dependence of the optoacoustic signal [16], the S/N ratio for this laser cavity is much higher than the observed for small optoacoustic cells [16] and also with respect to Fourier transform spectra [12]. This can be explained by considering the FIR laser cavity as a multiplepass optoacoustic cell for the CO_2 laser pump radiation, and the high resolution obtained using the CO_2 laser as optical source [15].

To minimize the problem of contamination of the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, we use a sample of high nominal purity (99% of ^{13}C and 99% of D4, enriched by Sigma Aldrich) and perform the measurements with continuous flux in the cavity. Nevertheless, we still observe strong transitions associated to the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ isotope, and so are indispensable to have the optoacoustic atlas of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ for comparison [12].

To obtain the optoacoustic absorptions of the in-plane methyl-rocking and the asymmetric methyl deformation modes of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, we use 9P CO_2 laser lines. We were able to observe 20 infrared transitions. Table 1 summarizes all observed transitions, arranged by the CO_2 pump lines. The optoacoustic absorption lines are Doppler broadened and, as a consequence, the absorption offset correspondent to the absorption peaks reported in column three may not coincide with a centerline in the case of a crowded spectra [17]. The data is presented through the figures

reporting the CO_2 output power gain curve, and the optoacoustic signal in mV, as obtained directly from the cavity. All the measurements were performed at same pressure (200 mTorr)

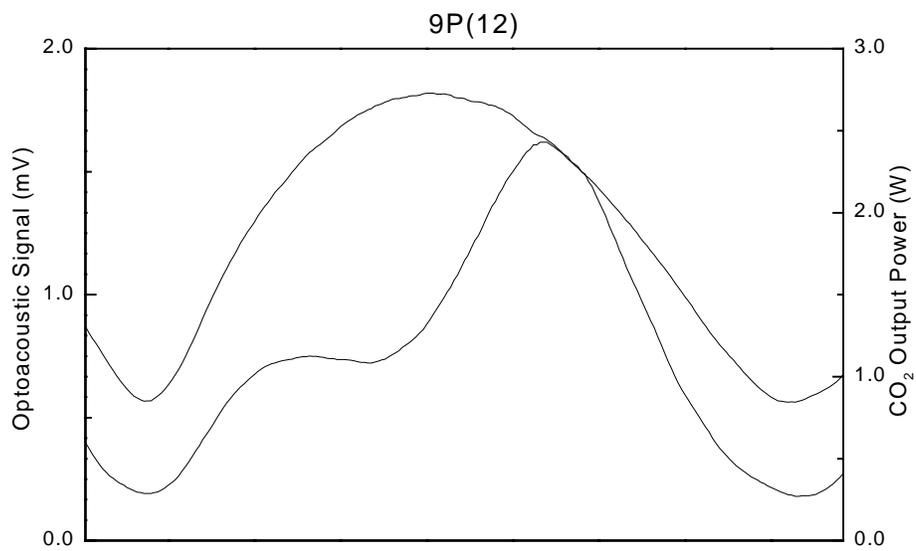
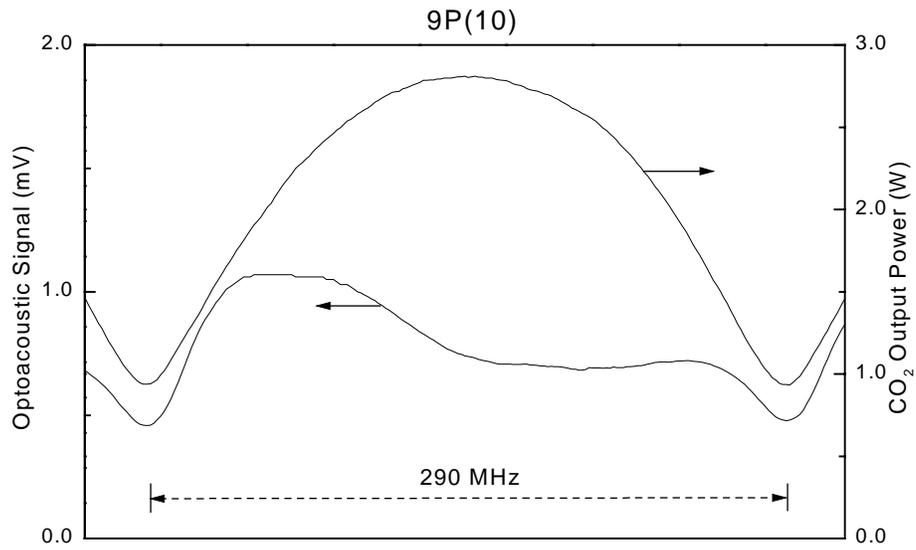
Table 1- Summary of optoacoustics absorption lines by $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, pumped by the 9P CO_2 laser lines.

CO ₂ Line	Offset (MHz)	Intensity (mV/W)	FIR Lasers Lines
9P(10)	-100	0.6	1
	>145	>0.5	-
9P(12)	-70	0.3	-
	+50	0.7	2
9P(14)	-40	0.5	-
	+70	0.5	1
9P(16)	-20	0.3	-
9P(18)	+100	0.8	3
9P(20)	-80	0.3	-
	+50	0.5	-
	+120	0.7	1
9P(22)	-110	0.6	-
9P(24)	-120	0.9	1
	+120	1.0	2
9P(26)	-130	0.2	-
	0	0.2	-
	+90	0.3	1
9P(28)	-40	1.0	2
9P(30)	+80	1.1	2
9P(32)	-20	1.5	2

Conclusion

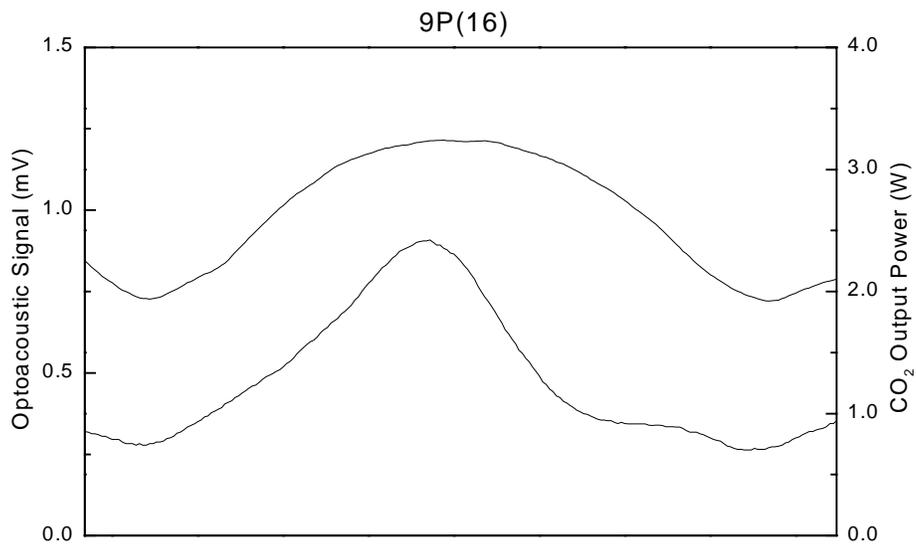
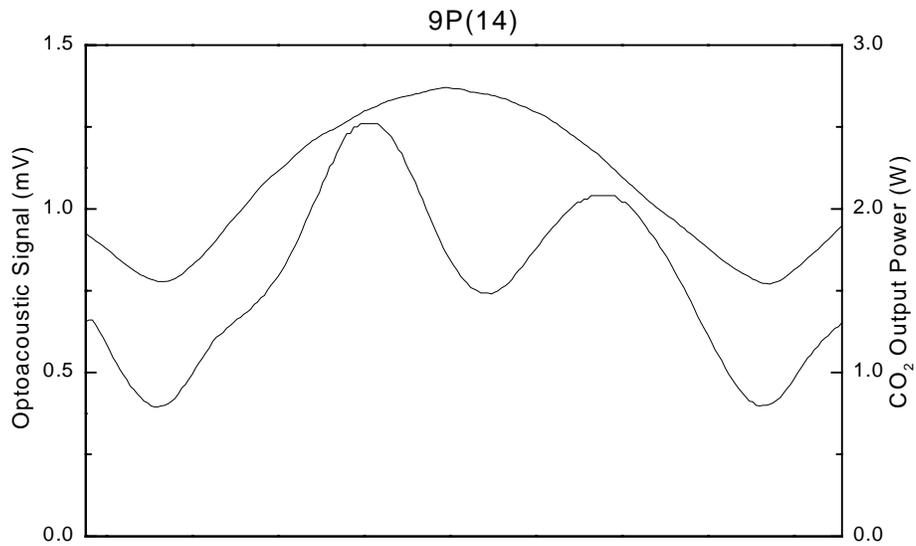
The optoacoustic detection technique was used to determine 20 Doppler limited infrared transitions for the in-plane methyl-rocking and the asymmetric methyl deformation modes of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. A waveguide CO_2 laser of 290 MHz tunability served as optical source and a Fabry-Perot laser cavity was used as optoacoustic cell. The data were obtained using continuous flux and a sample of high nominal purity to minimize the contamination problem of this methanol isotope.

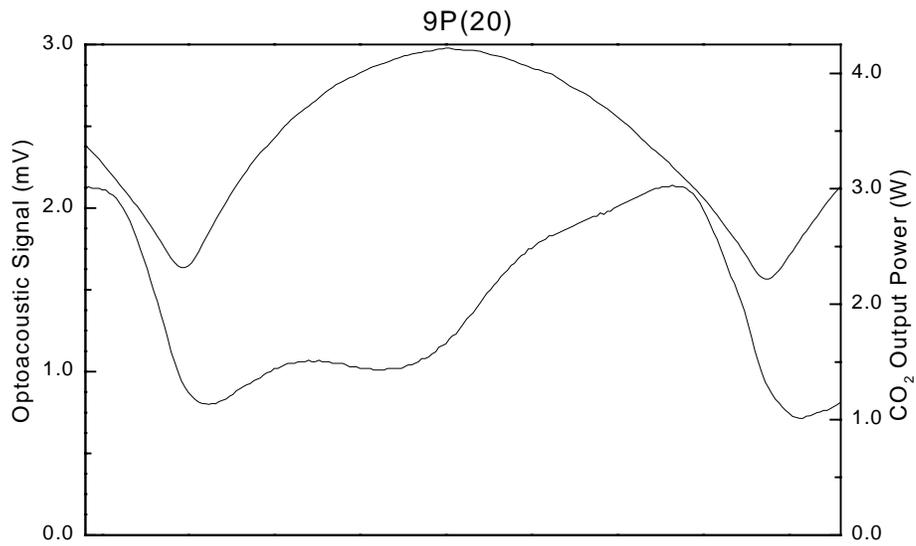
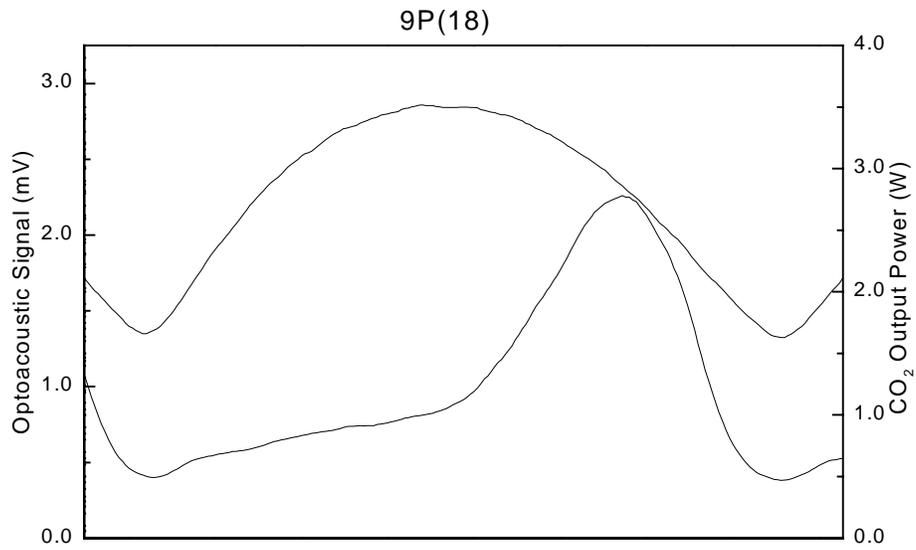
The $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ Optoacoustic Spectroscopy

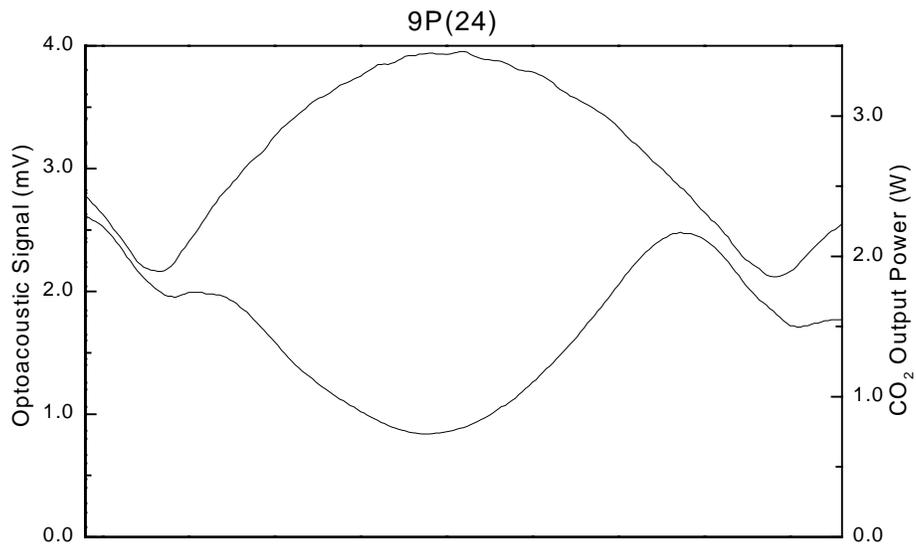
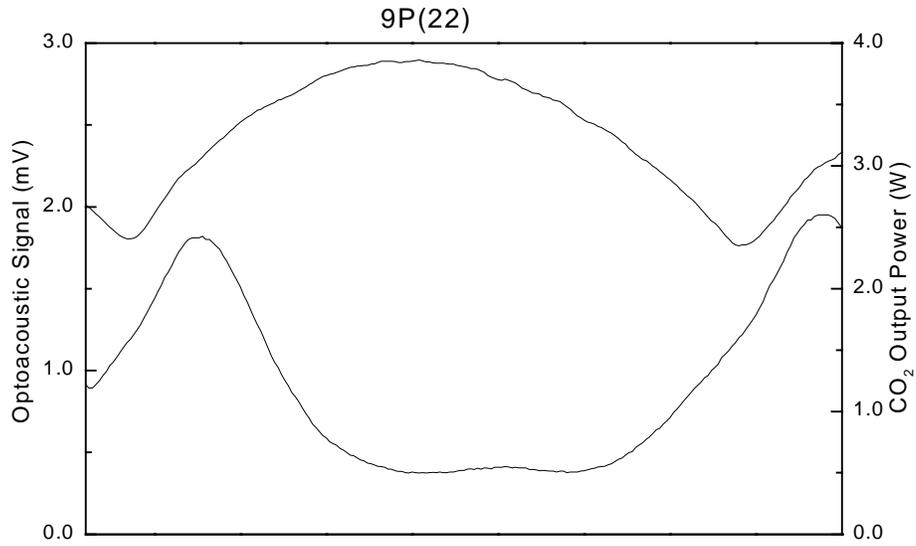


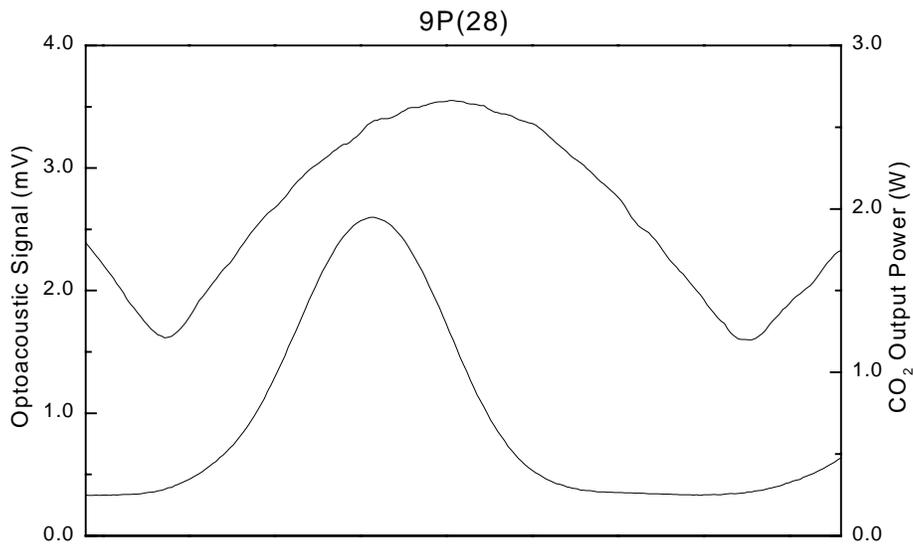
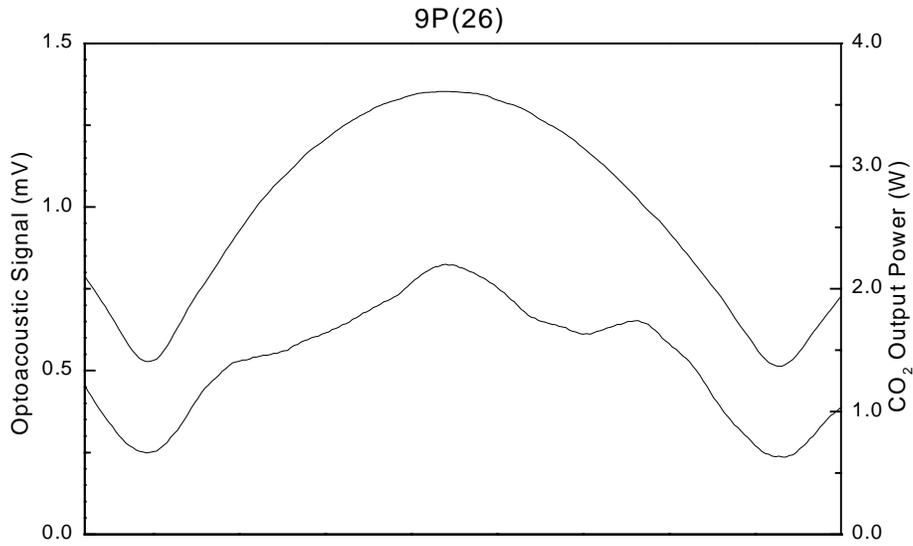
626

Viscovini *et al.*



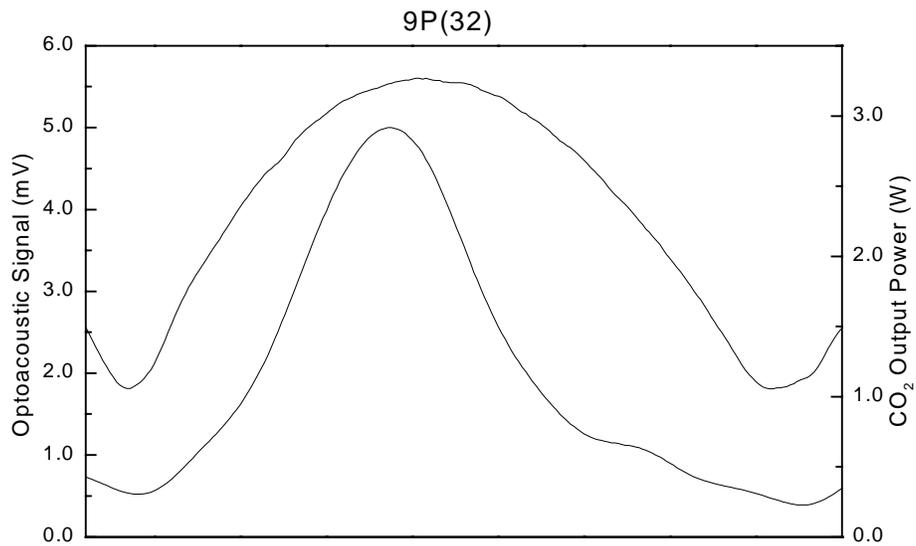
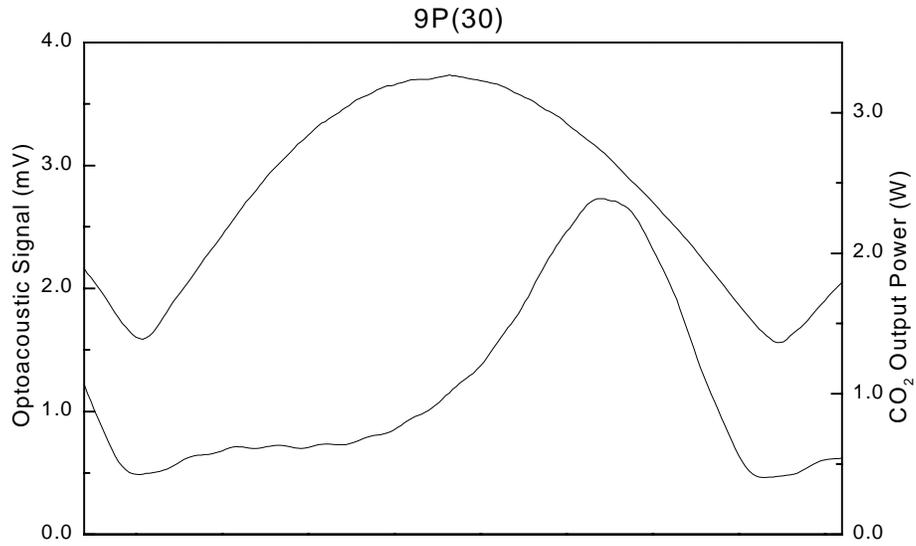






630

Viscovini *et al.*



References

- 1 - A.Borden, F.E.Baker- *J.Chem Phys.* **6**, 553 (1939)
- J.S.Koehler, D.M.Dennison- *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940)
- 2 - D.Pereira, J.C.S.Moraes, E.M.Telles, A.Scalabrin, F.Strumia, A.Moretti, G.Carelli, C.A.Massa- *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves* **15**, 1, 1 (1994)
- G.Moruzzi, J.C.S.Moraes, F.Strumia- *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves* **13**, 9, 1269 (1992)
- 3 - C.Henkel, T.Jacq, R.Nuersberger, K.M.Menten, H.Steppe- *Astron. Astrophys.* **188**, 1, L1 (1987)
- E.C.Sutton, E.Herbst- *Astrophys. J.* **333**, 1, 359 (1988)
- 4 - G.Moruzzi, F.Strumia, P.Carnesecchi, I.Mukhopadyay, R.M.Lees, J.W.C.Johns- *Infrared Phys.* **29**, 2, 583 (1989)
- G.Moruzzi, P.Riminucchi, F.Strumia, B.Carli, M.Carlotti, R.M.Lees, I.Mukhopadyay, J.W.Johns, B.P.Winnewisser, M.Winnewisser- *J.Mol. Spectrosc.* **144**, 1, 139 (1990)
- 5 - J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, G.DiLonardo, L.Fusina- *Infrared Phys.* **31**, 4, 365 (1991)
- J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, Moretti, F.Strumia- *Appl. Phys. B* **54**, 1, 24 (1992)
- 6 - I.Mukhopadyay, R.M.Lees, W.Lewis-Bevan, J.W.Johns- *J. Chem. Phys.* **102**, 16, 6444 (1995)
- J.C.S.Moraes, D.Pereira, A.Scalabrin, G.Moruzzi, F.Strumia, B.P.Winnewisser, M.Winnewisser, I. Mukhopadyay, P.K.Gupta- *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 1, 177 (1995)
- J.C.S.Moraes, G.Carelli, A.Moretti, G.Moruzzi, F.Strumia- *J.Mol. Spectrosc. J. Mol. Spectrosc.* **177**, 2, 302 (1996)
- 7 - G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, G.Moruzzi, F.Strumia, S.Zhao, R.M.Lees, R.R.Goulding- *Infrared Phys.Tech.* **35**, 6, 743 (1995)
- G.Carelli, A.Moretti, F.Strumia, S.Zhao, R.M.Lees- *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 1, 79 (1996)
- 8 - F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, P.A.M.Vazquez, Y.Hase, F.Strumia- *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 1, 22 (1992)
- 9 - R.C.Viscovini, A.Scalabrin, D.Pereira- *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves* **17**, 11, 1821 (1996)
- 10- G.Carelli, N.Ioli, A.Messina, A.Moretti, F.Strumia, E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira- *Infrared Phys.* **31**, 4, 323 (1991)

- 11-E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia- IEEE J. Quantum Electron. **QE30**, 12, 2946 (1994)
- 12-J.C.S.Moraes, E.M.Telles, F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia- Int. J. Infrared and Millimeter Waves **13**, 11, 1801 (1992)
- 13-R.C.Viscovini, A.Scalabrin, D.Pereira- IEEE J. Quantum Electron. **QE33**, 6, 916 (1997)
 - R.C.Viscovini, E.M.Telles, A.Scalabrin, D.Pereira- Appl. Phys. B **65**, 1, 33 (1997)
 - R.C.Viscovini, E.M.Telles, A.Scalabrin, D.Pereira- IEEE J. Quantum Electron. **QE35**, 11, 1613 (1999)
- 14-R.C.Viscovini, F.C.Cruz, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira- Int. J. Infrared and Millimeter Waves **20**, 2, 193 (1999)
- 15-E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, A.Moretti, F.Strumia- Appl. Phys. B **52**, 1, 36 (1991)
- 16-D.Pereira, A.Scalabrin- Infrared Phys. **33**, 6, 549 (1992)
- 17-G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, D.Pereira, F.Strumia- Appl. Phys. B **44**, 2, 111 (1987)

Characterization of New FIR Laser Lines from CD₃-Rocking and Asymmetric CD₃ Deformation Modes of ¹³CD₃OD

Ronaldo Celso Viscovini, Edjar Martins Telles, Artemio Scalabrin, and Daniel Pereira

Abstract—In this paper, we report new optically pumped far-infrared (FIR) laser lines from the in-plane CD₃-rocking and asymmetric CD₃ deformation absorption vibrational bands of ¹³CD₃OD. A waveguide CO₂ laser of wide tunability (290 MHz) was used as the pump source, and a Fabry–Perot open cavity as the FIR laser resonator. Optoacoustic absorption spectrum was used as a guide to search for new FIR laser lines. We could observe 14 new laser lines in the range 103–491 μm. The lines were characterized according to wavelength, relative polarization, relative intensity, and optimum working pressure. The transferred lamb-dip technique was used to measure the frequency absorption transition for both new and previously reported laser lines.

Index Terms—¹³CD₃OD, FIR laser, methanol, optical pumping, spectroscopy.

I. INTRODUCTION

METHYL alcohol and its isotopomers are the best sources of optically pumped far-infrared (FIR) laser lines [1]–[3]. The spectroscopic complexity of the rotational-torsional energy level structure of these molecules makes it possible to observe over a thousand laser lines in the spectral range from 20 to 3030 μm. Most of the FIR laser lines identified are generated from absorption transitions of the strong C–O stretch vibrational mode, due to its overlap with CO₂ laser lines. Methanol isotopes have, at least, two additional vibrational modes in coincidence with CO₂ laser lines, namely the in-plane methyl-rocking and the asymmetric methyl deformation modes [4]–[7]. In particular, the ¹³CD₃OD species has these modes centered at 1064.5 and 1024.0 cm⁻¹, respectively, in good coincidence with 9-μm CO₂ laser lines. In this paper, the main motivation was to extend our reinvestigation of the isotope species ¹³CD₃OD [8], [9], to search for new FIR laser lines from absorption transitions in these additional vibrational modes. We use a waveguide CO₂ laser with wide tunability (290 MHz) as the pump source. It permits the pumping of infrared transitions with large offset frequency, which are not accessible with conventional CO₂ lasers. A Fabry–Perot cavity was used both as an optoacoustic cell to record the absorption transitions and as a FIR laser

resonator. A commercial sample of ¹³CD₃OD, 99 atom% ¹³C and 99.5 atom% D enriched, was used as the active medium. Using this experimental apparatus, we observed and characterized 14 new FIR laser lines, in the range 103–490 μm.

II. EXPERIMENTAL APPARATUS AND RESULTS

The experimental apparatus used to search for new FIR laser lines (described in detail elsewhere [10]) consists, basically, of a Fabry–Perot cavity optically pumped by a tunable waveguide CO₂ laser. The CO₂ laser has a gain width of 290 MHz and is continuously tunable around each emission line. The laser can be operated in the CW regime or long pulse regime. In the CW regime, output powers from 3 to 11 W are obtained, and peak power up to 100 W is possible in the pulsed regime. The pulsed regime is obtained by electronic chopping of the discharge current, with pulses of duration from 30 to 150 μs at a repetition rate between 800–1200 Hz. The pulsed regime was preferred in this work, since it provides a power decrease of about 50% at the end of the tuning range as compared to the center of the line. A grating of 150 grooves/mm is used to select the CO₂ laser emission line, and a ZnSe output mirror mounted on a PZT is used to achieve the fine laser frequency tuning. As the FIR laser cavity, we use a Fabry–Perot open resonator that is 100 cm long and 7 cm in diameter, with two gold-coated glass spherical mirrors of 70 cm focal length at each end. One mirror has a 2-mm axial hole closed by a ZnSe window for the pump input. The second mirror is mounted on a precision screw to tune the cavity into resonance with the FIR transitions and for wavelength measurement. The FIR power is coupled out through a silicon window, using an elliptical mirror obtained by cutting at 45° a 6-mm-diameter Pyrex rod with a gold coating. This mirror can be moved in the direction perpendicular to the cavity axis to optimize the output coupling at different wavelengths. The laser cavity is equipped with an internal electric microphone which detects an optoacoustic signal (OA) when the pump line is in coincidence with an absorption transition of the active medium [11], [12].

The ¹³CD₃OD absorption OA spectra obtained around each CO₂ pump line were the starting point to search for FIR laser lines. For more intense OA signals, a systematic investigation was performed to observe and characterize new FIR laser lines. As a consequence, 14 new FIR laser lines were found. The wavelengths are in the range 103–491 μm

Manuscript received April 22, 1999; revised July 6, 1999. This work was supported by FAPESP and CNPq, Brazilian Government Agencies.

The authors are with the Instituto de Física, UNICAMP, 13.083-970, Campinas, Brazil.

Publisher Item Identifier S 0018-9197(99)08564-4.

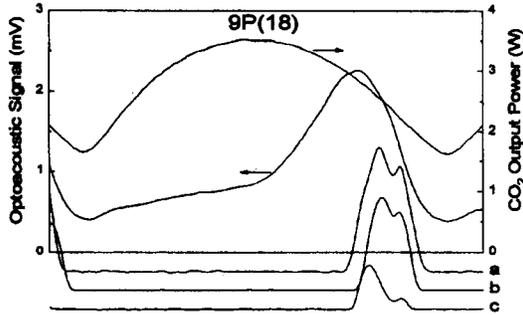


Fig. 1. FIR laser lines and optoacoustic absorption signal in correspondence to the 9P(18) CO₂ laser line. The FIR laser lines, with transferred lamb-dip, at +105 MHz are: (a) 348.1 μm, (b) 272.4 μm, and (c) 155.1 μm.

TABLE I
OPTICALLY PUMPED FIR LASER LINES OF ¹³CD₃OD

Pump Line	Line (μm)	Offset (MHz)	Rel Pol	Pres (Pa)	Rel Int	Comm
9P(10)	103.4	+95	(a)	14	W	New
9P(12)	183.5	+52		20	M	New
	310.7	+52		24	S	New
	162.2			12	S	Ref 14
	247.0			12	W	Ref 14
9P(14)	110.0	+69	⊥	20	M	New
9P(18)	155.1	+105		24	M	New
	272.4	+105		20	M	New
	348.1	+105		16	S	New
9P(20)	129.2	+126		24	M	New
9P(24)	241.9	-120		24	S	New
	151.0	-38 ^(b)		12	W	Ref 14
	332.6	+129		28	M	New
	491.3	+129		20	M	New
9P(26)	189.7	+95		20	M	New
9P(28)	151.8	-42 ^(b)		12	W	Ref 14
	407.1	-42 ^(b)		7	M	Ref 14
9P(30)	317.7	+78		16	M	New
	338.3	+78		16	M	New
9P(32)	243.0	-20 ^(b)		8	W	Ref 14
	358.4	-20 ^(b)		8	M	Ref 14
9P(38)	129.2		⊥	9	W	Ref 14

(a) The relative polarization of this line could not be determined due its low intensity.

(b) Offset measured in this work.

with an uncertainty of about ±0.5 μm estimated from a calibration procedure against lines previously reported [10]. The FIR output power was detected using a Golay cell with a thin quartz window, transparent to radiation above the 40-μm wavelength. The majority of new lines were of strong or medium intensity according to the criteria used in [10]. The lines were also characterized in optimum working pressure, relative polarization to that of the pump line, and the infrared absorption offset frequency relative to the center of the CO₂ laser line. The relative polarization was measured using a metal mesh polarizer and labeled by ⊥ for perpendicular and by || for parallel. The transferred lamb-dip technique was used to obtain the absorption offset frequencies [13]. This technique has sub-Doppler resolution and originates from the

optical pumping taking place in a resonator, so that a forward and backward running wave are simultaneously present. The absorption transition is saturated by the pump intensity usually employed when generating FIR laser emission and, as a consequence, a lamb-dip will be generated in the pump absorption if the laser pump frequency is tuned around the absorption center line. This dip is transferred to the FIR laser emission and used to determine the absorption offset. Table I reviews the characteristics of all the FIR laser lines reported until now [14], including those identified in this work, pumped by the 9P branch of the CO₂ laser. Fig. 1 exemplifies the search and characterization of new laser lines. It shows the output power gain curve of the CO₂ pump line, the optoacoustic absorption (OA) signal recorded at 200 mtorr, and the FIR laser emission signals displaying the transferred lamb-dip.

III. CONCLUSION

In this paper, we use a waveguide CO₂ laser having a tunability of 290 MHz to pump the in-plane CD₃-rocking and the asymmetric CD₃ deformation absorption vibrational modes of ¹³CD₃OD. Fourteen new FIR laser lines were observed, including nine which were generated from six CO₂ lines used for the first time, to our knowledge, to pump FIR laser emission in ¹³CD₃OD. The lines were characterized according to wavelength, relative polarization, relative intensity, optimum working pressure, and absorption offset frequency.

REFERENCES

- [1] G. Moruzzi, J. C. S. Moraes, and F. Strumia, "Far-infrared laser lines and assignments of CH₃OH—A review," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 13, no. 9, pp. 1269–1312, 1992.
- [2] D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, and C. A. Massa, "A review of optically pumped far-infrared laser lines from methanol isotopes," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 15, no. 1, pp. 1–44, 1994.
- [3] S. C. Zerbetto and E. C. C. Vasconcelos, "Far-infrared laser lines produced by methanol and its isotopic-species—A review," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 15, no. 5, pp. 889–899, 1994.
- [4] J. O. Henningsen, "Methanol laser lines from torsionally excited CO stretchstates, and from OH-bend, CH₃-rock, and CH₃-deformation states," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 7, no. 10, pp. 1605–1629, 1986.
- [5] I. Mukhopadhyay, R. M. Lees, and J. W. C. Johns, "Confirmation of far-infrared laser assignments from CH₃-deformation and CH₃-rocking states of optically pumped methanol," *Appl. Phys. B*, vol. 47, no. 4, pp. 319–324, 1988.
- [6] F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P. A. M. Vazquez, Y. Hase, and F. Strumia, "The infrared absorption spectra and normal coordinate analysis of ¹³CH₃OH, ¹³CD₃OH and ¹³CD₃OD," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 156, no. 1, pp. 22–38, 1992.
- [7] A. Predoi, R. M. Lees, and L. H. Xu, "Far-infrared laser assignments and predictions for CO-stretching and CH₃-rocking states of optically pumped ¹³CH₃OH," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 351–366, 1996.
- [8] R. C. Viscovini, A. Scalabrin, and D. Pereira, "¹³CD₃OD optically pumped by a waveguide CO₂ laser: New FIR laser lines," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, pp. 916–918, June 1997.
- [9] R. C. Viscovini, E. M. Telles, A. Scalabrin, and D. Pereira, "Large offset far-infrared laser lines generation from the C-O stretching Q-branch of ¹³CD₃OD," *Appl. Phys. B*, vol. 65, no. 1, pp. 33–35, 1997.
- [10] E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, and F. Strumia, "New FIR laser lines from CD₃OD optically pumped by a CO₂ waveguide laser," *Appl. Phys. B*, vol. 52, no. 1, pp. 36–41, 1991.
- [11] G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, and F. Strumia, "New large offset far-infrared laser lines from CD₃OH," *Appl. Phys. B*, vol. 44, no. 2, pp. 111–117, 1987.

- [12] R. C. Viscovini, Scalabrin, and D. Pereira, "Infrared optoacoustic spectroscopy of ¹³CD₃OD around the 10R and 10P CO₂ laser lines," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 17, no. 11, pp. 1821–1838, 1996.
- [13] M. Inguscio, A. Moretti, and F. Strumia, "IR-FIR transferred lambda-dip spectroscopy in optically pumped molecular lasers," *Opt. Commun.*, vol. 30, no. 3, p. 355, 1979.
- [14] E. C. C. Vasconcellos and K. M. Evenson, "New far infrared laser lines obtained by optically pumping ¹³CD₃OD," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 6, no. 11, pp. 1157–1167, 1985.

Edjar Martins Telles, photograph and biography not available at the time of publication.

Artemio Scalabrin, photograph and biography not available at the time of publication.

Ronaldo Celso Viscovini, photograph and biography not available at the time of publication.

Daniel Pereira, photograph and biography not available at the time of publication.

DESIGN NOTE

An enhanced parallel port interface for controlling and monitoring experiments

Ronaldo Celso Viscovini, Artemio Scalabrin and Daniel Pereira

Laser and Applications Group, Physics Institute, UNICAMP CP 6165, 13 083-970,
Campinas, SP, Brazil

E-mail: viscovin@ifi.unicamp.br

Received 20 September 1999, in final form and accepted for publication 25 October 1999

Abstract. In this paper we present a circuit for enhanced parallel port (EPP) interfacing that is of low cost and great versatility for general use for data communication in research laboratories. The communication is bi-directional and its speed is higher than 500 Kbytes s⁻¹. This circuit has an address decoder, which permits individual communication with eight items of equipment of 8 and 16 bits, with an extra status bit. The addressing system also allows insertion of up to 16 such interfacing circuits into the same computer EPP output, each of which can be independently reached.

Keywords: enhanced parallel port, PC EPP interface, 8/16 bits I/O data communication

1. Introduction

IBM-compatible personal computers generally have parallel interfaces which are 'centronics' for communication with the printers. These 8-bit interfaces are unidirectional, exclusively for output, which limits their use, considering the natures of several tasks [1, 2]. Nowadays, new parallel interfacing standards are being used in these computers, allowing, among other things, bi-directional communication. Among these new standards, the enhanced parallel port (EPP) has become one of the most popular.

The EPP was designed in a joint venture of Intel, Xircom and Zenith Data Systems. EPPs were first specified in the EPP 1.7 standard and then later included in the IEEE 1284 standard [3], released in 1994, and now there are two common standards, EPP 1.7 and EPP 1.9. The EPP protocol has a typical transfer rate of the order of 500 KBytes to 2 MBytes per second. It is fully compatible with the centronics standard, allowing bi-directional communication of data and addresses and also making it easily programmed and tuned. It can be found in most Pentium computers.

In this design note we present a circuit for EPP interfacing that is of low cost and great versatility for general use in research laboratories. This circuit has an address decoder, which permits individual communication with eight items of equipment of 8 and 16 bits, with an extra status bit. The addressing system also allows insertion of up to 16 such interfacing circuits into the same computer EPP output, each

of which can be independently reached. The programming is very simple considering that most of the commands can be done with only one byte reading or writing with an in/out instruction in assembler code, or any other similar one using another programming language.

2. The enhanced parallel port

The pin assignments of EPP in the DB25 connector of IBM PCs are listed in table 1, as are their functions, signal directions and compatible pin assignments for the centronics connector. From the programmer's point of view the EPP port consists of five hardware ports at consecutive addresses, known by registers. These addresses are initiated by an address base, which generally is 378h for LPT1 or 278h for LPT2. The first address (base + 0) is called the centronics data port; the second one (base + 1) is the status port; the third (base + 2) is the control port; the next (base + 3) is the EPP address port; and the last one (base + 4) is the EPP data port.

The EPP communications are executed in four cycles: write data, write address, read data and read address, that will be described. The data-writing cycle begins when one byte is written in the EPP data register. At this moment the write pin is placed low, the byte data are placed in data 0–7 pins and data strobe is set low too. The wait pin that is initially low must be turned high by the external devices for an acknowledgement

Design note

Table 1. Pin assignments of the EPP connector, function, signal direction and compatible assignments of pins for the centronics.

Pins	Centronics	EPP	In/out	EPP function
2-9	Data 0-7	Data 0-7	In-out	Bi-directional data bus
1	Strobe	Write	Out	Low for writing cycles
14	Auto line feed	Data strobe	Out	Low for data transfer
17	Select printer	Address strobe	Out	Low for address transfer
16	Initialize	Reset	Out	Low for resetting signal
10	Acknowledge	Interrupt	In	Interrupt in positive edge
11	Busy	Wait	In	Return signal
12	Paper out	Spare	In	Spare to user
13	Select	Spare	In	Spare to user
15	Error	Spare	In	Spare to user
18-25	Ground	Ground		Ground

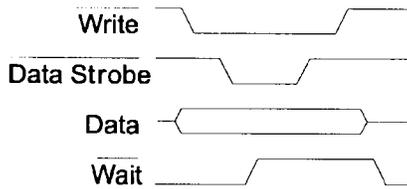


Figure 1. The write, data-strobe, data and wait signal pins in the data-writing cycles.

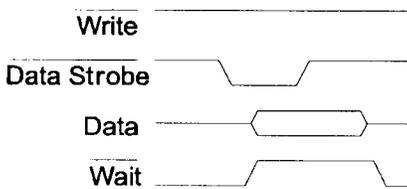


Figure 2. The write, data-strobe, data and wait signal pins in the data-reading cycles.

signal. Finally the write and data-strobe pins are placed high and the wait pin is placed low by the external devices. In figure 1 we can see the cycle describe above.

The address-writing cycle begins when one byte is written in the EPP address register. This cycle is very similar to the data-writing cycle, but instead of the data-strobe pin the address-strobe pin is placed low and high in sequence.

The data-reading cycle begins when one byte in the EPP data register is read. At this moment the data-strobe pin is placed low, while the write pin is maintained high. The byte data are placed in data 0-7 pins and the wait pin is placed high by the external devices. Finally the data-strobe pin is placed high and the wait pin is placed low by the external devices. In figure 2 we can see the cycle described above.

The address-reading cycle begins when one byte in the EPP address register is read. This cycle is very similar to the data-reading cycle but the data-strobe pin is changed to the address-strobe pin.

A time-out error occurs in any cycle if an acknowledgement signal on the wait pin is not generated within 10 μs of the beginning of the EPP cycle. When this error is realized, bit 0 of the status port (base + 1) is set high. For resetting a time error it is necessary to write in in status port a byte with bit 0 high.

3. The circuit

The complete diagram of the EPP interface is shown in figure 3 and its functional description [4, 5] will be presented in terms of the EPP cycles. In the address-writing cycle, when the write and address pins are low, the EPP data byte is latched by 74HC373 to create the address byte. Bit 0 of the address byte (ADD0) and its inverse (ADD0/) are passed to slot devices, for operations in 8 + 8 or 16 bits. Bits 1-3 of this byte are used for selecting the addresses of output 74HC138 and input 4512 decoders. Bits 4-7 are compared with the bits of the switch address, if they are equal, the selected line is activated and the selected LED is turned on. With the selected line active, a hand-shake signal is generated in the wait pin, to avoid the occurrence of a time-out error, and this circuit will be enabled to respond during data-writing and -reading cycles.

In data-writing cycles, both write and data-strobe pins are low and the EPP data byte is passed to slot devices by the 74HC245 buffer. A low strobe is generate in one odd pin of the selected output 74HC138 decoder, to indicate that slot devices are being used. The extra status bit is placed in spare (pin 13) for the 4512 decoder, which was selected for bits 1-3 of the address byte. The level of the status bit can be determined by reading bit 3 of the status port.

Finally, in data-reading cycles, with write high and data strobe low, the byte of slot devices is passed to EPP data by the 74HC245 buffer. In this case a low strobe is generated in one even pin of 74HC138. The extra status bit is placed to spare too.

It is possible that up to 16 circuits equal to this one can be put together in the bus lines of a unique computer EPP interface. When we have 16 modules connected, the use of 128 devices each of 8 or 16 bits will be possible. Hence it is necessary that any circuit has its proper address for responses and a single pull-down-wait resistor has been used.

A time-out error occurs if an address-reading cycle is executed. This also occurs when data-writing or -reading cycles are executed and there is no circuit with an active selection line.

4. The programming

Below, we have some C language functions for general uses of the EPP circuit. With this function it is possible issue

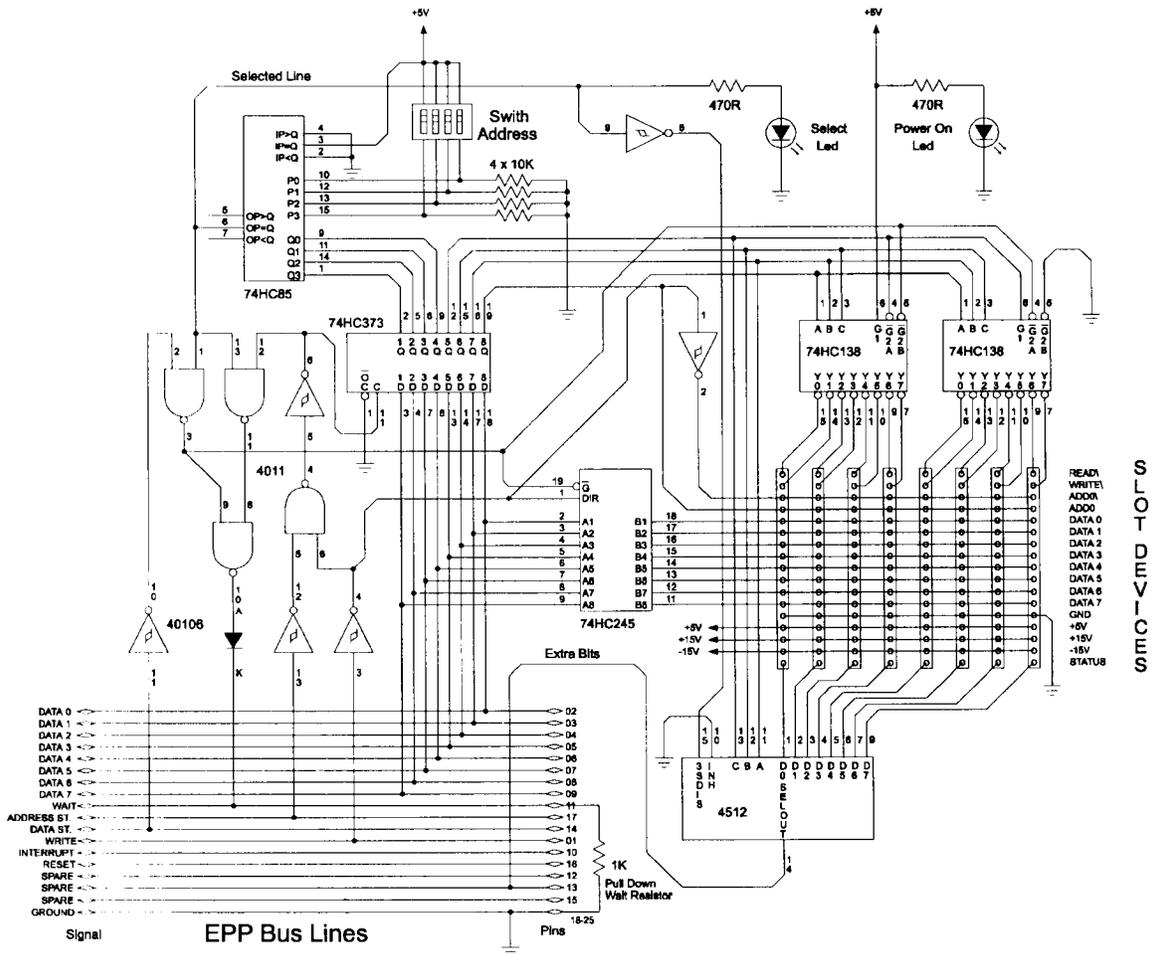


Figure 3. A complete schematic diagram of the EPP interface circuit. This circuit interfaces the IBM-compatible EPP port with up to eight addressed devices. All integrated circuits need a 100 nF capacitor in the positive-power pin.

most common commands for data communication: initialize (EPP_Initialize), select address (EPP_Address), write one byte in selected address (EPP_Out) and read one byte in a selected address (EPP_In). Other functions also are available to verify the time-out error status (EPP_TimeError), reset the time-error status (EPP_ClearTimeError) and determine the extra-bit status (EPP_ExtraBit). These functions present a delay time of only about 2 μ s, except EPP_ClearTimeError, which has a delay time of about 4 μ s. Their actions permit communication, in some address and without time-out verification, at speeds higher than 500 Kbytes s⁻¹.

```
/** EPP_Initialize Function **/
void EPP_Initialize()
{outputb(0x37A,0x04);}
```

```
/** EPP_Address Function **/
void EPP_Address(unsigned char Addr)
{outputb(0x37B,Addr);}
```

```
/** EPP_OutPut Function **/
void EPP_Out(unsigned char Data)
{outputb(0x37C,Data);}
```

```
/** EPP_In Function **/
unsigned char EPP_In()
{return inputb(0x37C);}
```

```
/** EPP_TimeError Function **/
unsigned char EPP_TimeError()
{return ((inputb(0x379)&0x01) == 0x01);}
```

```
/** EPP_ClearTimeError Function **/
void EPP_ClearTimeError()
{outputb(0x379,inputb(0x379));}
```

```
/** EPP_ExtraBit Function **/
unsigned char EPP_ExtraBit()
{return ((inputb(0x379)&0x10) == 0x10);}
```

Design note

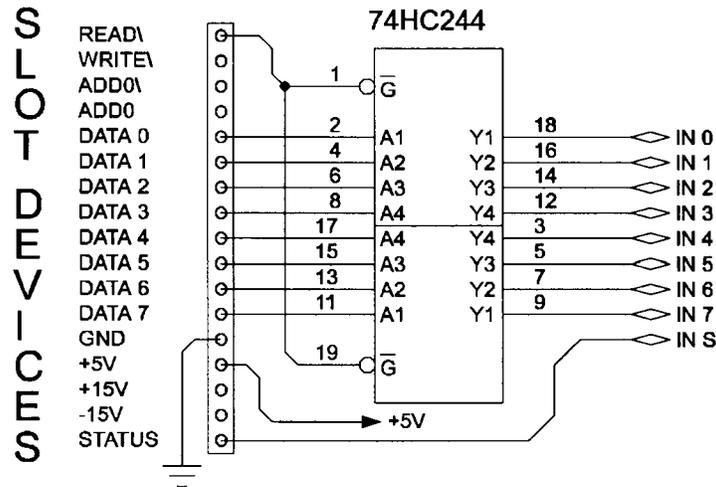


Figure 4. A schematic diagram of the 9-bit input device. With this device it is possible to make an (8 + 1)-bit input in an EPP interface.

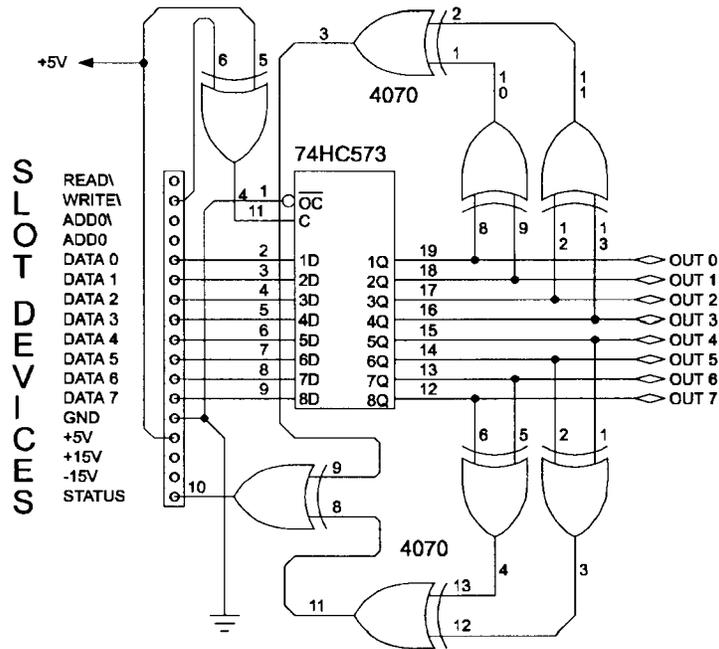


Figure 5. A schematic diagram of an 8-bit output device with a parity bit. With this device it is possible to make an 8-bit output in an EPP interface, with a parity-bit check.

5. Sample device examples

In this section we have two simple and practical devices to connect in an EPP circuit.

5.1. An input device with 9 bits

The diagram of an (8 + 1)-bit input device is shown in figure 4. The 8 bits are loaded with the EPP_In function and the extra bit is loaded with the EPP_ExtraBit function. The extra bit is very important for verifying the end of signal conversion of analogue-to-digital converters (ADCs).

5.2. An output device of 8 bits with a parity bit

An (8 + parity)-bit output device is shown in figure 5. The 8 bits are written with the EPP_Out function and the parity bit is written with the EPP_ExtraBit function. With the parity bit it is possible to check the accuracy of transmitted data. With both devices we can perform write- and read-communication tests over 10^{10} bytes between two different addresses, without errors of information, parity and time-out.

6. Conclusion

We presented here an interfacing circuit in EPP protocol, for IBM-compatible personal computers. It has a low cost and extreme versatility, for a great deal of applications in most research laboratories. The circuit designed has an address decoder, which makes possible communication with eight items of equipment each of 8 or 16 bits, with an extra status bit. The addressing system also allows insertion of up to 16 interfacing circuits into the same computer EPP output, each of which can be independently reached.

References

- [1] Murphy N E 1996 General purpose data acquisition and control via the IBM PC Centronics printer port *Meas. Sci. Technol.* **7** 203–8
- [2] Hale M 1989 Contriving parallel I/O on the IBM PC *Electron. World Wireless* **95** 1089–92
- [3] Diamond S L 1994 A new PC parallel interfaces standard *IEEE Micro* **14** August 3 pp 3, 78
- [4] Horowitz P and Hill W 1989 *The Art of Electronics* 2nd edn (Cambridge: Cambridge University Press)
- [5] Lancaster D 1988 *CMOS Cookbook* 2nd edn (New York: Howard W Sams & Co)

Meas. Sci. Technol. Submetido em Junho de 2000

DESIGN NOTE

**Analogue-to-digital and digital-to-analogue
converters devices to enhanced parallel port
interface**

RONALDO CELSO VISCOVINI, ARTEMIO SCALABRIN AND DANIEL PEREIRA

Lasers and Applications Group, Physics Institute, UNICAMP, CP: 6165, 13083-970,
Campinas, SP, Brazil - E-Mail: viscovin@ifi.unicamp.br

JOSE ROBERTO DIAS PEREIRA AND ANTONIO JOSE PALANGANA

Physics Department, UEM, Maringá, PR, Brazil

Abstract. In this work we present four analogue-to-digital converters (ADCs) / digital-to-analogue converters (DACs) devices that use the enhanced parallel port (EPP) interface. This devices are: a single chip 8 bits DAC, a low cost 8 bits ADC, a single chip 12 bits DAC, and a four channel 12/16 bits ADC with programmable gain instrumentation amplifier. With these devices, we can transform a personal computer in a powerful, versatile and economic digital signal processor (DSP).

Keywords: analogue-to-digital, ADC, digital-to-analogue, DAC, Enhanced Parallel Port, EPP Interface

1. Introduction

Compatible IBM-PC computers generally bring parallel interfaces which are "centronics" for communication with the printers. These 8 bit interfaces are unidirectional, exclusively for output, which limit their use, considering several tasks [1,2]. Today, new parallel interfacing standards have been used in these computers allowing, among other things, the bi-directional communication. Considering these new standards, the "Enhanced Parallel Port" (EPP), became one of the most popular.

The EPP was designed in a joint venture between Intel, Xircom & Zenith Data Systems. EPP Ports were first specified in the EPP 1.7 standard, and then later included in the IEEE 1284 Standard [3] released in 1994, and now have two common standards, EPP 1.7 and EPP 1.9. The EPP protocol has a typical transfer rate in order of 500KBytes to 2MBytes per second. Its being full compatible with the centronics standard, allowing bi-directional communication of data and addresses and also for being easily programmed and tuned. It can be found in most "Pentium" computers.

With enhanced parallel port (EPP) is possible to make an 8/16 bits bi-directional communication interface, with address decoder for 8 slot devices and an extra status bit [3].

In this work we are presenting four analogue-to-digital converters (ADCs) / digital-to-analogue converters (DACs) devices that use the EPP interface. These devices are: a single chip 8 bits DAC, a low cost 8 bits ADC, a single chip 12 bits DAC and a four channel 12/16 bits ADC with programmable gain instrumentation amplifier.

2. A single chip 8 bits DAC

The schematic diagram of the single chip 8 bits DAC circuit is shown in figure 1. This circuit uses the complete voltage-output 8 bits DAC AD557. This chip has 8 bits latch and precision voltage reference.

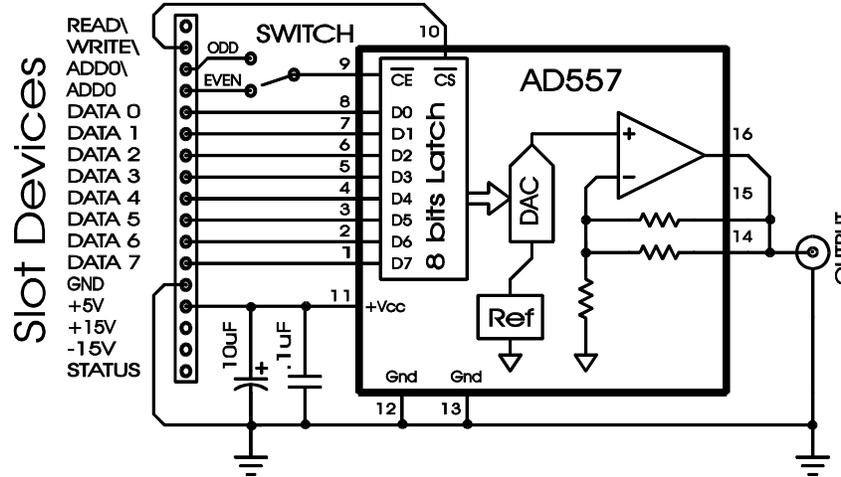


Figure 1. The schematic diagram of the single chip 8 bits DAC

The circuit operation is very simple, a single byte data has been written in a selected slot address [3] will update the output voltage, with typical settling time of 0.8 μ s. See below an example of a C language function (DAC8) to write a byte (DAC8Data) in a slot address (DAC8Addr):

```
/** Single chip 8 bits DAC Function **/
void DAC8 (unsigned char DAC8Addr, unsigned char DAC8Data)
{ EPP_Address(DAC8Addr);
  EPP_Out(DAC8Data); }
```

The output voltage is of 0.0V when we wrote the byte 0, and 2.55V when we wrote the byte 255, with 10 mV resolution. The power supply of a single +5V has been provided by slot devices.

The switch is necessary for chosen between two consecutive address (even and odd) into each slot. Two of this circuits can be connected in the same slot, but with the switches in different positions.

3. A low cost 8 bits ADC

The schematic diagram of the low cost 8 bits DAC circuit is shown in figure 2. This circuit uses the ADC0804 and LM336-2.5 chips. The ADC0804 is a low cost 8 bit ADC and the LM336-2.5 is a 2.5V shunt voltage reference.

The operation of this circuit has three phases: start conversion, delay time of conversion and data acquisition. Start conversion is done with any byte written in selected slot address [3]. During the conversion delay time, about 100 μ s, the extra status bit (STATUS) remains high. The data acquisition is done with a byte read in the same selected address. See below an example of a C language function (ADC8) to return the result of the ADC in the slot address (ADC8Addr):

```
/** Low 8 bits ADC Function **/
unsigned char ADC8(unsigned char ADC8Addr)
{ EPP_Address(ADC8Addr);
  EPP_Out(0xFF);
  while (EPP_StatusBit());
  return EPP_In(); }
```

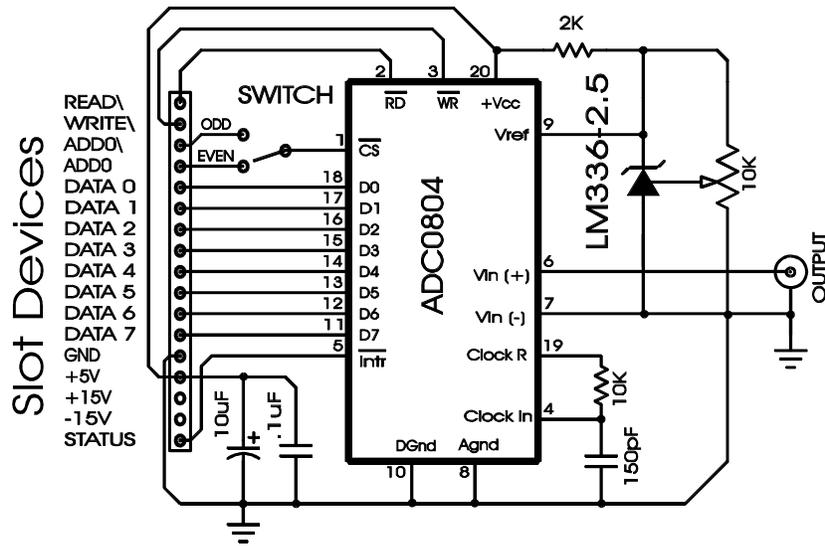


Figure 2. The schematic diagram of the low cost 8 bits ADC

The analogue input range is of 0V to +5V, with the full scale adjustable with 10K trimpot. The power supply of a single +5V has been provided by slot devices.

The switch is necessary for chosen between two consecutive address (even and odd) into each slot. One of this circuits and one the single chip 8 bits DAC circuit could be connected into the same slot, but with the switches in different positions.

4. A single chip 12 bits DAC

The schematic diagram of the single chip 12 bits DAC circuit is shown in figure 3. This circuit uses the complete voltage-output 12 bits DAC AD7248, with double latches and internal zener voltage reference.

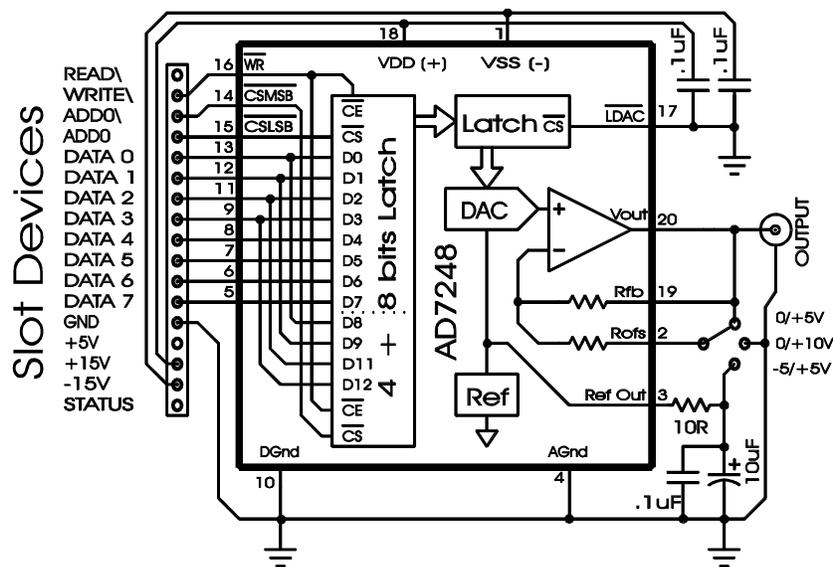


Figure 3. The schematic diagram of the single chip 12 bits DAC

The operation of this circuit is done by writing two bytes in consecutive address (even and odd) of the slot devices. In the slot base address (even) is written the least significant byte (LSB) of DAC, and in the low nibble of slot base+1 address (odd) is written the most significant byte (MSB) of DAC, see table 1.

Table 1. The B0-B7 bits structure of write bytes of the single chip 12 bits DAC. The (x) bits are irrelevant.

Address	B7	B6	B5	B4	B3	B2	B1	B0	Comments
Base+0 (Even)	D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	D0	Least Significant Byte (LSB)
Base+1 (Odd)	x	x	x	x	D11	D10	D9	D8	Most Significant Byte (MSB)

The update of DAC output happens in both LSB and MSB action write, with a maximum delay time of 4µs. See bellow an example of a C language function (DAC12) to write a integer (DAC12Data) in a slot base address (DAC8Addr):

```
/** Single chip 12 bits DAC Function */
void DAC12 (unsigned char DAC12Addr, int DAC12Data)
{ EPP_Address(DAC12Addr);
  EPP_Out(DAC12Data & 0xFF );
  EPP_Address(DAC12Addr+1);
  EPP_Out(DAC12Data / 0x100 ); }
```

Three different output voltage ranges can be chosen with the switch: 0V to +5V, 0V to +10V and -5V to +5V. The power supplies of +15V and -15V have been provided by slot devices.

5. A four channel 12/16 bits ADC with programmable gain instrumentation amplifier.

The schematic diagram of the four channel 12/16 bits ADC with programmable gain instrumentation amplifier is shown in figure 4.

This circuit is based in the chips ADS 7824 / ADS 7825 and PGA 204 / PGA205. The ADS 7824 is a 12 bits DAC and ADS 7825 is 16 bits ADC, both are pins and logic compatibles, with four input channel and internal voltage reference. The PGA 204 and PGA 205 are programmable gain instrumentation amplifiers, the PGA 204 has selectable gains of the 1, 10, 100 and 1000; and the PGA 205 has selectable gains of the 1, 2, 4 and 8. In this circuit we can use several combinations of ADCs and amplifiers, depending of our needs. This fact increases a lot the flexibility of this device.

The operation of this circuit has four phases: channel / gain select, start conversion, delay time of conversion and data acquisition.

The channel and gain selection is done by writing a selection byte in the slot base address (even)[3]. The two least significant bits (0-1) of this selection byte are used to address of ADC input channel, and the two next bits (2-3) of this byte are used to program the gain of the instrumentation amplifier, see table 2. The other four bits could be used to control of the extra two programmable gain instrumentation.

See bellow an example of a C language function (ADC16Select) to channel (ADC16Channel) and gain (ADC16Gain) select of the ADC in the slot address (ADC16Addr):

```
/** Channel and Gain Select 12/16 bits ADC Function */
void ADC16Select(unsigned char ADC16Addr,
  unsigned char ADC16Channel,unsigned char ADC16Gain)
{EPP_Address(ADC16Addr);
  EPP_Out((ADC16Gain & 0x03)*0x04+(ADC16Channel & 0x03));}
```

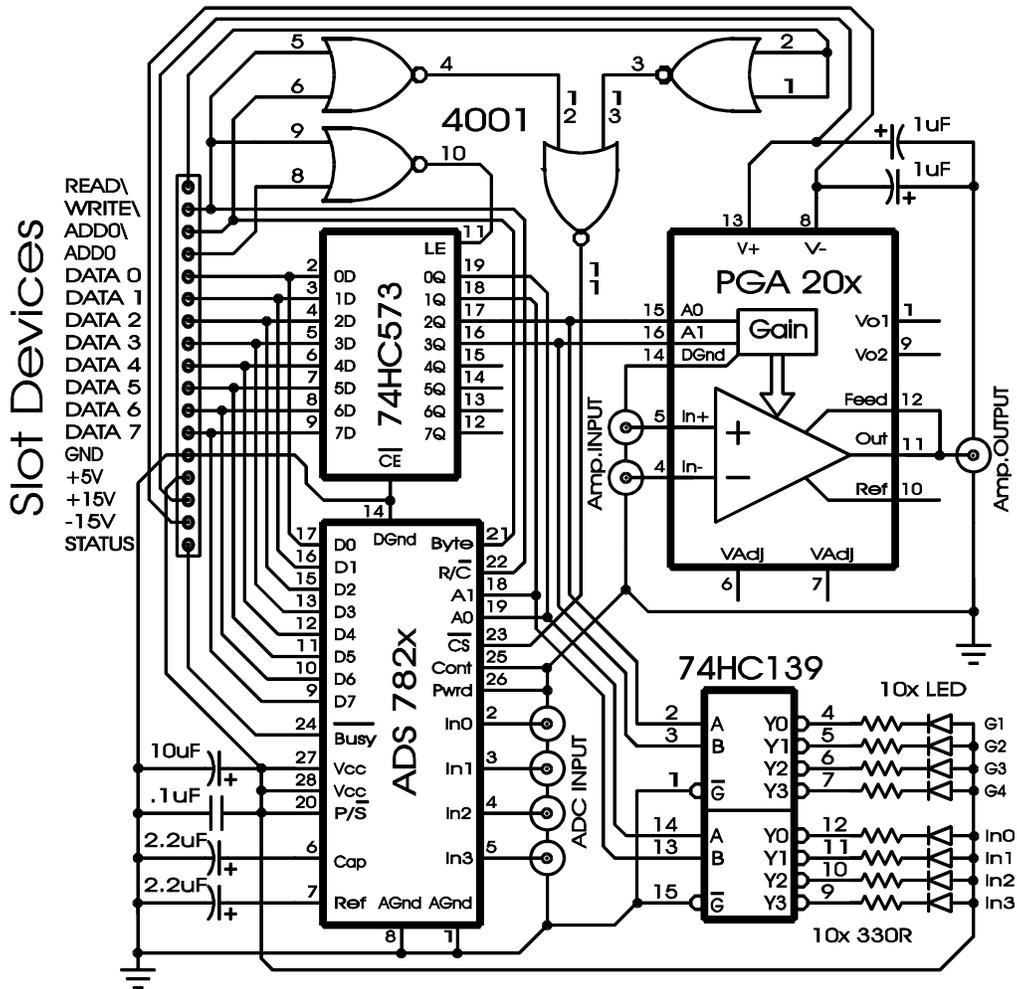


Figure 3. The schematic diagram of the four channel 12/16 bits ADC with programmable gain instrumentation amplifier. The digital integrated circuits (4001, 74HC573 and 74HC139) needs a 100nF capacitor in positive power pin.

Table 2. The B0-B7 bits structure of selection byte of the 12 /16 bits DAC. The (-) bits are unused and (x) bits have other function. The values into parenthesis are the PGA204 gain, and the values into square brackets are the PGA205 gain

Function	B7	B6	B5	B4	B3	B2	B1	B0
Select Channel 0	-	-	-	-	x	x	0	0
Select Channel 1	-	-	-	-	x	x	0	1
Select Channel 2	-	-	-	-	x	x	1	0
Select Channel 3	-	-	-	-	x	x	1	1
Select Gain (1) [1]	-	-	-	-	0	0	x	x
Select Gain (2) [10]	-	-	-	-	0	1	x	x
Select Gain (4) [100]	-	-	-	-	1	0	x	x
Select Gain (8) [1000]	-	-	-	-	1	1	x	x

Start conversion is done with any byte written in slot base+1 address (odd). During the conversion delay time, about 25 μ s, the extra status bit (STATUS) remains low. The data acquisition is done with two bytes read: the Least Significant Byte (LSB) is read in slot base address and most Significant Byte (MSB) is read in slot base+1 address, see table 3. In the 12 bits DAC ADS7824 the lower nibble of LSB is always 0.

Table 3. The functions of the 12/16 bits DAC addresses

Address	Direction	Function
Base+0 (Even)	Write	Channel / Gain Select
Base+1 (Odd)	Write	Start Conversion
Base+0 (Even)	Read	LSB Read
Base+1 (Odd)	Read	MSB Read

See bellow an example of a C language function (ADC16) to return the result of the ADC in the slot address (ADC16Addr):

```
/** Read result 12/16 bits ADC Function */
int ADC16(unsigned char ADC16Addr)
{ int Lo, Hi;
  EPP_Address(ADC16Addr+1);
  EPP_Out(0xFF);
  while (! EPP_StatusBit());
  Hi=EPP_In();
  EPP_Address(ADC16Addr);
  EPP_In();
  Lo=EPP_In();
  return Hi*0x100+Lo; }
```

The four channel 12/16 bits ADC power supply is a single +5V, and the programmable gain instrumentation amplifiers power supplies are +15V and -15V, both have been provided by slot devices.

5. Conclusion

In this work we present four analogue-to-digital / digital-to-analogue converters devices that use the enhanced parallel port computer interface. Its devices, with low cost and high versatility, can be used in a big scale of researches laboratories applications. In ours laboratories these circuits have replaced several function generators, digital oscilloscopes and lock-in amplifiers in various physics experiments.

References

[1] Murphy N E 1996 General purpose data acquisition and control via the IBM PC Centronics printer port *Sci. Technol* **7** Feb 203-8

[2] Hale M 1989 Contriving parallel I/O on the IBM PC *Electron. World Wireless* **95** November 1089-92

[3] Diamond S L 1994 A New PC Parallel Interface Standard *IEEE Micro* **14** Aug 3-3.

[4] Viscovini R C, Scalabrin A and Pereira D 2000 An enhanced parallel port interface for controlling and monitoring experiments *Meas. Sci. Technol* **11** Feb N23-7