

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Edjar Martins Telles, e aprovada pela comissão julgadora.

Campina, 15 de Junho de 1990

Daniel Pereira

PROF. DANIEL PEREIRA

Lab. n.º 102 - IFGW - DEQ-B - UNICAMP

NOVAS EMISSÕES LASER EM  $CD_3OD$

E EFEITOS DE SATURAÇÃO EM

$CD_3OD$ ,  $^{13}CH_3OH$  E  $CD_3OH$

\*\*\*\* \*\*\*\* \*\*\*\*

EDJAR MARTINS TELLES

ORIENTADOR : Prof. Dr. Daniel Pereira

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Pereira ( orientador )

Prof. Dr. Artêmio Scalabrin ( IFGW - Unicamp )

Prof. Dr. Edson Correa da Silva ( IFGW - Unicamp )

Prof. Dr. Franco Decker ( IFGW - Unicamp )

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio ( IFQSC - USP )

## Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio direto e indireto de várias pessoas com destaque especial a:

Carmen e ao Norberto Aranha pela amizade de sempre e impulso inicial.

Ao Tadaschi pela amizade, apoio e análise crítica em todos os momentos.

Ao Cláudio e José Roberto pela amizade, paciência e ajuda em momentos difíceis.

Ao Joca pela incansável dedicação, sugestões, paciência, ajuda e companheirismo durante todo o tempo.

Ao Polaquini pela competência técnica e amizade em todo o trabalho.

Ao Zé Carlos da vidraria pelo atendimento em situações especiais.

A Vera e Cora pela simpatia e realização de inúmeros trabalhos essenciais.

Ao Prof. A. Moretti do Instituto de Física da Universidade de Pisa pela ajuda e ensinamentos transmitidos durante sua estadia junto ao nosso grupo.

Ao Prof. Sérgio C. Zilio pelo empréstimo por todo o tempo de trabalho de uma cela Golay.

À FAPESP, ao CNPq e a FAP/UNICAMP pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Daniel Pereira pela oportunidade de realizar este trabalho, estímulo, crítica, dedicação, amizade e competência durante todo tempo.

E a Cristiane pelo convívio, apoio e compreensão nos momentos finais.

## RESUMO

A molécula de  $\text{CD}_3\text{OD}$  é uma das mais eficientes fontes de radiação laser no infravermelho longínquo (IVL) do espectro eletromagnético, quando bombeada opticamente por lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais (~ 60MHz de largura de curva de ganho). Neste trabalho, extendemos o estudo na busca de novas emissões laser IVL utilizando, pela primeira vez, um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda (~ 290MHz de largura de curva de ganho) como fonte de bombeamento óptico. A grande sintonizabilidade do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda com respeito aos lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais, possibilita o bombeamento de novas transições infravermelho (IV) de grande *offset*. Esta característica marcante do laser de bombeamento associada a utilização de uma eficiente cavidade FABRY-PEPOT como laser IVL permitiu-nos a identificação de 38 novas emissões no IVL com comprimentos de onda no intervalo de  $38.1\mu\text{m}$  a  $455.2\mu\text{m}$ . Para todas as novas emissões, determinação precisa do *offset* da transição de absorção foram realizadas através da técnica do LAMB DIF TRANSFERIDO, além das medidas de polarização relativa e intensidade. Apresentamos, pela primeira vez, medidas diretas do *offset* de transições de absorção, com resolução SubDoppler realizados dentro da própria cavidade laser IVL usando detecção fotoacústica.

Experimentos de espectroscopia de saturação também foram realizados utilizando  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  E  $\text{CD}_3\text{OD}$  como meios absorvedores. Com um adequado sistema experimental foi possível identificar 5 novas transições IV para o  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ , 7 para o  $\text{CD}_3\text{OH}$  e 38 para o  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Destas últimas, 26 tem associado a si transições laser no IVL.

NOVAS EMISSÕES LASER EM  $CD_3OD$  E EFEITOS DE SATURAÇÃO

EM  $CD_3OD$ ,  $^{13}CH_3OH$  e  $CD_3OH$

\* \* \* \* \*

INDICE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO .....	005
APRESENTAÇÃO DA TESE .....	007
CAPITULO II - LASERS NO INFRAVERMELHO LONGINQUO BOMBEADOS OPTICAMENTE .....	009
INTRODUÇÃO.....	010
A - DINAMICA MOLECULAR BÁSICA DOS LASERS IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE .....	012
B - FONTES DE RADIAÇÃO LASER PARA O BOMBEAMENTO ÓPTICO .....	017
C - RESSONADORES UTILIZADOS COMO LASERS IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE .....	020
D - MEIOS ATIVOS PARA LASERS NO IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE .....	023
E - EFEITOS DE SATURAÇÃO EM MOLECULAS LASER ATIVAS .....	030

CAPITULO III- ARRANJO EXPERIMENTAL E RESULTADOS DE NOVAS  
EMISSÕES LASER NO IVL EM  $CD_3OD$  ..... 034

1 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA PESQUISA DE EMISSÕES  
LASER NO IVL ..... 035

INTRODUÇÃO ..... 036

A - O LASER DE BOMBEAMENTO ..... 038

B - O LASER IVL ..... 048

C - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES LASER IVL ..... 051

2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES ..... 056

INTRODUÇÃO ..... 057

A - INFORMAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A MOLÉCULA DE  $CD_3OD$  . 058

B - CALIBRAÇÃO DO INTERFERÔMETRO FABRY PEROT ..... 063

C - COMENTARIOS SOBRE OS DADOS OBTIDOS PARA CADA LINHA DE

BOMBEAMENTO ..... 065

CAPITULO IV - ARRANJOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DE ESPECTROSCÓPIA DE SATURAÇÃO EM MOLECULAS LASER ATIVAS

INTRODUÇÃO ..... 100

1 - ARRANJOS EXPERIMENTAIS PARA ESPECTROSCÓPIA DE SATURAÇÃO. .101

2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES ..... 113

CAPITULO V - CONCLUSÕES ..... 128

APENDICE -

ALARGAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS E ESPECTROSCÓPIA DE SATURAÇÃO ..... 132

REFERÊNCIAS - ..... 168

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A pesquisa de fontes de radiação coerente cobrindo todo o espectro eletromagnético tem sido objeto de inúmeras pesquisas dado às suas crescentes aplicações em várias áreas científicas e tecnológicas. Neste sentido, a região do infravermelho longínquo (IVL) compreendida entre  $20\mu\text{m}$  e  $3\text{mm}$  foi uma das últimas a serem cobertas por radiação coerente. O desenvolvimento de fontes emitindo no IVL teve início com a invenção do laser de He-Ne em 1961 e as primeiras emissões laser no IVL foram observadas em meios gasosos excitados por descarga elétrica: Ne ( $85$  e  $133\mu\text{m}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  ( $78\mu\text{m}$ );  $\text{D}_2\text{O}$  ( $72\mu\text{m}$ ) e HCN ( $337\mu\text{m}$ ) [1]. Assim, antes de 1970 a região do IVL era coberta somente por um pequeno número de emissões.

O grande avanço na evolução tecnológica dos lasers no IVL foi dado em 1970 com a descoberta por Chang e Bridges<sup>2</sup> de emissões estimuladas em  $452$ ,  $496$  e  $521\mu\text{m}$  utilizando o  $\text{CH}_3\text{F}$  como meio ativo bombeado ópticamente por um laser de  $\text{CO}_2$ . A partir de então, o bombeamento óptico em moléculas polares, utilizando na sua maioria um laser de  $\text{CO}_2$ , têm-se mostrado a maneira mais eficiente e versátil para geração de radiação laser no IVL.

Num laser molecular bombeado ópticamente transições vibracionais de moléculas polares são excitadas pelo laser de bombeamento. Inversão de população é então obtida entre alguns níveis rotacionais do estado vibracional excitado com emissão de radiação laser no IVL. Esse ciclo laser simples e a riqueza do espectro vibracional em inúmeras moléculas polares candidatos a possíveis moléculas laser ativos, tem proporcionado a descoberta de mais de 2000 linhas laser no IVL<sup>3</sup>.

Estas emissões IVL, pelo fato de ocorrerem dentro de um estado vibracional excitado, permite que se caracterize também este estado com a determinação de alguns parâmetros moleculares importantes do meio ativo. Assim, o mesmo experimento fornece informações relacionadas a uma família de transições: as



associadas à transição de absorção IV e as associadas às emissões IVL.

A molécula do tipo metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e suas espécies isotópicas tem se mostrado particularmente interessante quando utilizadas como meio ativo. Esta molécula contribui atualmente com mais de 50% das emissões IVL conhecidas. A principal razão desse sucesso é a excelente coincidência entre a forte banda de absorção do modo de estiramento C-O do metanol, com o espectro de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . Acrescido a este fato, a complexidade do espectro rotacional e o grande momento de dipolo elétrico das moléculas contribuem para a riqueza das emissões tornando-a a molécula laser ativa mais importante.

A aplicação desta radiação no IVL é feita em vários setores com em astrofísica, utilizada como um oscilador local quando se pesquisa a região do THz; no diagnóstico de plasmas de interesse termonuclear com a medida da densidade eletrônica em altas temperaturas através da variação do índice de refração; na física da atmosfera contribuindo para a detecção de poluentes e também em espectroscopia atômica e molecular. Atualmente, inúmeras linhas laser IVL tem sua frequência determinada através da técnica heterodina possibilitando a sua utilização em síntese de frequência conectando a região do microonda até o visível.

É interesse de nosso grupo de pesquisa a realização de medidas de frequência de linha IVL para a sua posterior utilização como fonte óptica indispensável para interrogação da transição de referência em padrões primários de frequência. Neste sentido, uma grande motivação nos levou a trabalhar com a radiação no IVL utilizando a espécie completamente deuterada,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , do metanol como meio ativo.

A escolha dessa particular espécie isotópica é pelo fato de ser a terceira, em número de emissões, mais importante entre as moléculas do tipo metanol.

Além da pesquisa de novas emissões laser IVL em  $\text{CD}_3\text{OD}$  experimentos de absorção saturada em  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$  foram realizados com a finalidade de descobrir novas transições de absorção dessas moléculas laser ativas que posteriormente seriam fortes candidatas na geração de novas emissões no IVL. A realização destes experimentos foram motivados por resultados

## IVL.

Assim, os principais objetivos deste trabalho são o descobrimento de novas emissões laser IVL de grande *offset* em  $\text{CD}_2\text{OD}$  utilizando, pela primeira vez, um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda (  $\text{CO}_2\text{WG}$  ) como fonte de bombeamento e encontrar novas transições de absorção em coincidência com este laser  $\text{CO}_2$  para as espécies  $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$  ,  $\text{CD}_2\text{OH}$  e  $\text{CD}_2\text{OD}$ .

## APRESENTAÇÃO DA TESE

O trabalho de pesquisa realizado é apresentado nesta tese não seguindo a ordem cronológica dos resultados que foram obtidos. Primeiramente estávamos dispostos a investigar novas emissões laser no IVL utilizando o  $\text{CD}_2\text{OD}$  como meio ativo. Entretanto a medida que o trabalho foi se estendendo alguns resultados inéditos interessantes surgiram. Então, um novo planejamento foi elaborado. Neste sentido, ampliamos nossa pesquisa não só para a geração de novas emissões no IVL mas também para a realização de experimentos de espectroscopia de saturação. Estes experimentos além de possibilitar uma comprovação dos resultados alcançados anteriormente, permitiram a obtenção de novas emissões laser no IVL. Observando estes fatos, apresentamos o trabalho efetuado em cinco capítulos distribuídos como se segue:

No capítulo II é apresentado os conceitos envolvidos com os lasers IVL bombeados opticamente. Primeiramente uma descrição qualitativa da dinâmica molecular básica destes lasers é realizada. Após esta descrição, uma citação sobre os modelos de lasers de  $\text{CO}_2$  que podem ser utilizados para bombeamento óptico e sobre os ressonadores lasers IVL mais expressivos é realizada. Segue-se então, uma análise das principais características do metanol. Encerrando, é discutido o efeito de saturação que ocorre na emissão laser IVL quando uma fonte de radiação laser continuamente sintonizável é usada para o bombeamento óptico. Este efeito é fundamental para o estudo espectroscópico do meio ativo.

O capítulo III é reservado para expor a pesquisa realizada no sentido de se obter novas emissões laser no IVL em

$CD_9OD$ . Inicialmente é descrito o arranjo experimental detalhado com as características específicas de cada elemento empregado. Em seguida algumas informações, que podem auxiliar na geração de novas emissões IVL são apresentados. Completando este capítulo os resultados conseguidos são apresentados com comentários relevantes para cada linha de bombeamento. Estes resultados estão resumidos nas tabelas 3 , 4 e 5.

No capítulo IV são descritos os experimentos sobre espectroscopia de saturação em moléculas laser ativas. Todas as configurações experimentais assim como as técnicas empregadas nestes experimentos são relatadas inicialmente. Em seguida, os resultados obtidos são apresentados. Eles são resumidos nas tabelas 7 , 8 e 9.  $^{13}CH_9OH$  ,  $CD_9OH$  e  $CD_9OD$  foram utilizados como ativo. Estes resultados comprovam aqueles obtidos de forma inédita mencionados no capítulo III e sua utilização como informação preliminar na identificação de novas emissões laser IVL é efetuada para algumas linhas de bombeamento particulares.

Já o capítulo V é dedicado a avaliação de toda pesquisa realizada evidenciando os resultados inéditos obtidos e as perspectivas de novos trabalhos.

## C A P I T U L O    I I

### LASERS NO INFRAVERMELHO LONGINQUO BOMBEADOS OPTICAMENTE

- A - DINAMICA MOLECULAR BÁSICA DOS LASERS IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE
- B - FONTES DE RADIAÇÃO LASERS PARA O BOMBEAMENTO ÓPTICO.
- C - RESSONADORES UTILIZADOS COMO LASERS IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE.
- D - MEIOS ATIVOS PARA LASERS NO IVL BOMBEADOS OPTICAMENTE.
- E - EFEITOS DE SATURAÇÃO EM MOLECULAS LASER ATIVAS.

INTRODUÇÃO

O grande avanço no desenvolvimento de lasers na região do IVL do espectro eletromagnético foi dado por T.Y.Chang e T.J.Bridges em 1970 com a descoberta do primeiro laser molecular bombeado opticamente<sup>2</sup>. Eles observaram emissão estimulada em 452, 496 e 521  $\mu\text{m}$  usando vapores de  $\text{CH}_2\text{F}$  colocados em um ressonador e bombeados por um laser de  $\text{CO}_2$ . Este evento foi o ponto marcante de uma nova era na tecnologia de lasers no IVL e tem se mostrado na técnica mais eficiente e versátil para geração de radiação coerente no IVL. A partir de 1970, mais de 2000 emissões no IVL tem sido observadas para mais de 60 moléculas poliatômicas diferentes utilizando, na maioria, um laser de  $\text{CO}_2$  como fonte de bombeamento óptico<sup>4</sup>. Algumas dessas emissões atingem potência de pico da ordem de centenas de kilowatts para operação em regime pulsado enquanto outras alcançam poucas centenas de miliwatts em regime contínuo.

A ausência de plasma na cavidade laser IVL, com inerentes flutuações no índice de refração, faz com que larguras de linhas tão estreitas quanto 1KHz possam ser obtidas. A frequência de radiação IVL é determinada pelas transições moleculares assim possibilitam o seu uso em espectroscopia de alta resolução do próprio meio ativo sem a necessidade de estabilização externa em frequência. A reprodutividade em frequência da radiação IVL é da ordem de 2 partes em  $10^7$  [5] e para frequências maiores que 1THz, fontes de pureza espectral não existem. Esta ausência de plasma na cavidade é uma importante característica dos lasers IVL bombeados opticamente pois permite a aplicação de campos externos elétrico ou magnético interagindo com a molécula do meio ativo. dessa forma é possível observar importantes fenômenos e obter outras informações, algumas vezes exclusivas, a respeito dos níveis envolvidos no ciclo laser.

A aplicação do campo elétrico no meio ativo possibilita medidas do efeito STARK<sup>6</sup>. Se um guia de onda híbrido é usado como

cavidade IVL o campo elétrico pode ser facilmente obtido pela aplicação de uma diferença de potencial entre as placas de metal do guia. Informações detalhadas algumas vezes determinantes para os assignments dos níveis podem assim ser obtidas.

Outra característica importante dos lasers IVL bombeados opticamente é a possibilidade de se estudar as transições de absorção de um determinado meio através de detecção fotoacústica. Para isto, um microfone de eletreto é devidamente acoplado dentro da cavidade laser IVL para detectar os sinais acústicos gerados quando ocorre absorção do meio ativo.

O metanol é reconhecidamente a molécula mais importante como meio ativo sendo particularmente interessante para ilustrar a potencialidade de técnica de bombeamento óptico. Desde 1970, quando Chang<sup>7</sup> realizou o primeiro trabalho de pesquisa utilizando-a como meio ativo, centenas de emissões laser tem sido geradas por essa molécula e alguns de seus isótopos.

Neste capítulo, descreveremos a respeito dos conceitos relacionados com os lasers IVL bombeados opticamente. Primeiramente é analisado a dinâmica básica destes lasers em seguida, discutiremos sobre os vários modelos de lasers de CO<sub>2</sub> que podem ser empregados como fonte de bombeamento óptico e sobre os ressonadores mais importantes utilizados como lasers IVL. Encerrando este capítulo, analisaremos as principais características da molécula do tipo metanol e sobre o efeito de saturação em moléculas laser ativas.

O mecanismo de obtenção de radiação laser no IVL através do bombeamento óptico em determinadas moléculas pode ser visualizado na figura [ 1 ]. Esta figura apresenta, simplificada, os níveis de energia de uma molécula polar simétrica além do processo básico de inversão de população e consequente emissão IVL. Este mecanismo pode ser entendido como se segue: Transições vibracionais são excitadas de um nível rotacional  $J$  do estado vibracional inferior - geralmente o fundamental - para um nível rotacional  $J'$  de um estado vibracional excitado. Como a separação entre estes níveis vibracionais, em geral, é da ordem de  $5kT$  [4], a população térmica do estado vibracional excitado é desprezível, e então uma inversão de população entre níveis rotacionais deste estado pode ser estabelecida.

Emissão laser no IVL pode então ser obtida por uma transição do nível rotacional  $(J', K)$  para qualquer nível rotacional inferior  $(J'-1, K)$  que satisfaça apropriadas regras de seleção. É também possível, mas menos comum, obter-se emissão laser IVL em transições cascatas:  $(J'-1, K) \rightarrow (J'-2, K)$  e também em transições para o nível rotacional despopulado do estado vibracional inferior  $(J+1, K) \rightarrow (J, K)$ . Assim, o laser IVL tem o potencial de emitir simultaneamente várias linhas, utilizando uma única frequência de bombeamento.

As possíveis transições de emissão dependerão também do tipo de molécula e do modo vibracional excitado.

Para um dado gás exibir emissão laser IVL através dos processos descritos acima, três condições básicas devem ser satisfeitas: a- possuir forte linha ou banda de absorção roto-vibracional em coincidência com uma apropriada fonte de bombeamento; b- possuir transições puramente rotacionais estando no região do IVL e iniciando pelo nível superior dessa transição de bombeio; c- possuir grande momento de dipolo elétrico permanente ( $\mu_0 \sim 1$  Debye) desde que a probabilidade de transição IVL é proporcional a  $\mu_0^2$  [8].

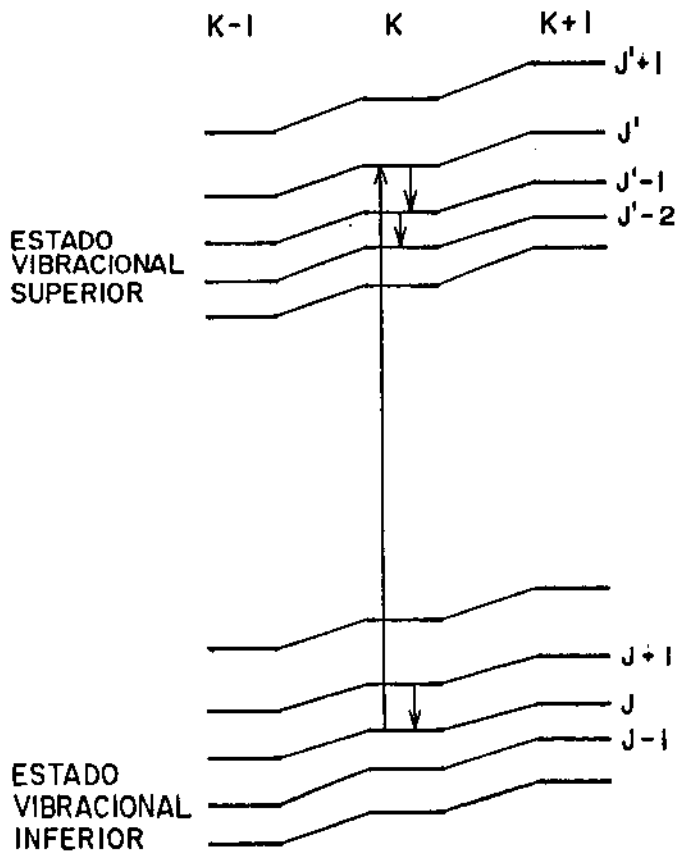


FIGURA [ 1 ]- DIAGRAMA ESQUEMATICO DOS NIVEIS DE ENERGIA DE UM LASER IVL BOMBEADO OPTICAMENTE.

Como podemos observar pela descrição anterior, bombeamento óptico é um processo altamente seletivo pois lasers com banda de emissão estreita podem ser sintonizados para popular somente um determinado nível rotacional de um nível vibracional excitado. Ao contrário, excitação através de descarga elétrica, não é um processo seletivo e sim incoerente. Para este tipo de excitação vários níveis superiores são populados através de impacto de elétrons.

Lasers IVL convencionais são sintonizáveis somente dentro de sua estreita largura de ganho, poucos MHz. Esta faixa de sintonizabilidade pode aumentar consideravelmente se empregarmos o efeito STARK, o qual introduz uma perturbação dos níveis de energia roto-vibraconal através de um campo elétrico estático



externo.

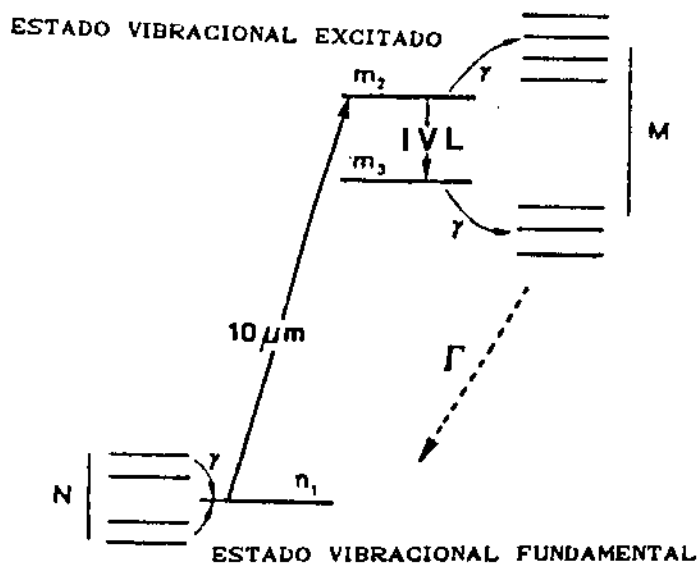


FIGURA [ 1 ] - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS NÍVEIS DE ENERGIA EM UM LASER IVL - TAXAS DE RELAXAÇÃO

As taxas de relaxação, consequências de colisões, desempenham papel essencial na ação laser e podem ser divididas em dois tipos de maior importância: a- Termalização da população dentro de um estado vibracional; b- Relaxação das moléculas do estado vibracional excitado ao estado vibracional fundamental. A taxa de relaxação rotacional (entre estados rotacionais) em um dado estado vibracional é muito rápida:  $\gamma \simeq 10^8 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , enquanto a relaxação vibracional (entre estados vibracionais) é muito lenta:  $\Gamma \simeq 10^8 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Esta relaxação vibracional é dominada por difusão ou colisão. A difusão está relacionada a desativação das moléculas do volume ativo quando elas se chocam com as paredes do ressonador IVL sendo proporcional à:

$$\tau_{v \text{ difusao}} \sim p^{-1} d^{-2} \simeq 10^8 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

p = pressão do gás

d = diâmetro do ressonador

A relaxação vibracional colisional é a transferência de energia via colisões entre moléculas sendo proporcional à:

pressão e da ordem de  $10^4$  :

$$\tau(p)_{\text{colisao}} \approx 10^8 - 10^4 \text{ Torr seg}^{-1}$$

Assim, em um laser IVL bombeado ópticamente existe um ciclo com uma rápida terminalização das moléculas dentro de estados vibracionais seguido por uma relaxação lenta entre os estados vibracionais.

Estas várias taxas de relaxação limitam a operação dos lasers IVL em pressões na faixa de 30 - 500 mTorr<sup>9</sup>.

Quanto a polarização da emissão IVL existe uma associação com a polarização da radiação de bombeamento.

A polarização poderá ser paralela ( // ) ou perpendicular (  $\perp$  ) à radiação de bombeamento e depende do modelo da cavidade IVL utilizada e se campo elétrico STARK é aplicado ou não.

Considerando a interação entre o campo de bombeamento e um conjunto de moléculas com momento de dipólo elétrico, Chang<sup>8</sup>, mostrou por argumentos qualitativos, que se o momento angular é orientado ao longo do  $E_{\text{bombeio}}$ , o campo verá um dipólo oscilando numa frequência vibracional pura  $\nu_{\text{vib}}$  e então será capaz de induzir principalmente transições do ramo Q, ou seja, sem mudança no momento angular (  $\Delta J = 0$  ). Por outro lado, se o momento angular é ortogonal a  $E_{\text{bombeio}}$ , o campo verá um dipólo oscilando numa frequência  $\nu_{\text{vib}} \pm \nu_{\text{rot}}$ ; e o campo irá induzir principalmente transições do tipo P e R, que mudam a magnitude do momento angular (  $\Delta J = -1, +1$  ).

Um argumento similar, relaciona a polarização da radiação emitida e a orientação das moléculas emitindo. Uma regra simples é então obtida<sup>10</sup> para a polarização relativa do campo de bombeamento e emissão:

$$\Sigma \Delta J = \Delta J_{\text{bombeio}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \begin{cases} \text{par} & // \\ \text{impar} & \perp \end{cases}$$

Esta regra é de grande importância na identificação dos níveis envolvidos na ação laser, quando os dados de polarização são disponíveis<sup>11</sup>.

Os parâmetros típicos de laser IVL contínuo, quando bombeados por um laser de CO<sub>2</sub>, são listados abaixo<sup>12</sup>:

pressão do meio ativo	≤ 500 mTorr
coeficiente de absorção do CO <sub>2</sub>	≈ 0.01cm <sup>-1</sup> Torr <sup>-1</sup>
intensidade de saturação IVL	1 - 100mWcm <sup>-2</sup>
Largura de ganho do laser IVL	≈ 40MHz Torr <sup>-1</sup>
potência necessária de CO <sub>2</sub>	acima de centenas de mW
taxa de relaxação rotacional	≈ 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> Torr <sup>-1</sup>
taxa de relaxação por difusão	≈ 10 <sup>+8</sup> s <sup>-1</sup> Torr <sup>-1</sup>
eficiência de conversão quântica	< 0.5 λ <sub>p</sub> / λ <sub>IVL</sub>

## B- FONTES DE RADIAÇÃO PARA BOMBEAMENTO ÓPTICO

Todos os lasers que emitem na região do infravermelho são candidatos para serem empregados como fontes de bombeamento de lasers IVL com destaque especial para o laser de  $\text{CO}_2$ . O laser de  $\text{CO}_2$  emite radiação coerente em um grande número de linhas - ~ 92 linhas - de comprimento de onda em torno de  $10 \mu\text{m}$ . A coincidência entre típicas bandas de absorção moleculares e o espectro de emissão do laser de  $\text{CO}_2$  faz com que ele tenha um domínio total como fonte de bombeamento sobre outros lasers tais como: HF e  $\text{N}_2$  que ocasionalmente podem ser usados. Os lasers de  $\text{CO}_2$  são possíveis de operar em uma variedade de modelos: contínuo, pulsado, excitado por rádio frequência, excitado por pulsos transversais, em guia de onda, banda sequencial e enriquecido isotópicamente. Descrevemos alguns destes modelos a seguir apresentando resumidamente suas principais características.

Lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais operando em pressões baixas (~ 15 Torr) emitem em torno de 92 linhas discretas com comprimento de onda no intervalo de ~  $9 \mu\text{m}$  à  $10 \mu\text{m}$  ( banda 10P de  $903.2117 \text{ cm}^{-1}$  à  $959.3917 \text{ cm}^{-1}$  ; banda 10R de  $963.2631 \text{ cm}^{-1}$  à  $995.8848 \text{ cm}^{-1}$ ; banda 9P de  $1005.4774 \text{ cm}^{-1}$  à  $1062.1659 \text{ cm}^{-1}$ ; banda 9R de  $1066.0373 \text{ cm}^{-1}$  à  $1098.1494 \text{ cm}^{-1}$  ). Uma rede de difração é geralmente usada como refletor total no ressonador laser. Esta rede de difração é um componente dispersivo e pelo ajuste do ângulo entre a rede e o eixo óptico, uma determinada linha de emissão pode ser selecionada desde que todas as outras linhas possíveis estarão sujeitas a grandes perdas. Em baixas pressões, a largura da curva de ganho do laser é dominada pelo alargamento Doppler possibilitando uma faixa de sintonizabilidade de ~ 80 MHz à 80MHz em torno de cada linha de emissão.

Com pequenas modificações os, tubos do laser de  $\text{CO}_2$  podem ser utilizados para operação laser com  $\text{N}_2\text{O}$  ou CO. As linhas de emissão para o  $\text{N}_2\text{O}$  são centradas em torno de  $11 \mu\text{m}$  e para o CO em torno de  $5 \mu\text{m}$ . A fim de aumentar o número de linhas possíveis<sup>18A</sup>, o gás convencional  $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$  pode ser substituído adequadamente pelas suas espécies isotópicas como  $^{13}\text{C} \text{ } ^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C} \text{ } ^{18}\text{O}_2$  ou  $^{14}\text{C} \text{ } ^{18}\text{O}_2$  (espécies com custo alto porém úteis). Outro

modelo possível do laser de  $\text{CO}_2$  é o banda sequencial. Neste tipo, uma cela com  $\text{CO}_2$  aquecida ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) é posicionada dentro do ressonador laser para inibir a oscilação das bandas normais ( $00^0_1-10^0_0 / 00^0_1-02^0_0$ ) favorecendo a condição de ganho para as transições bandas sequenciais ( $00^0_2-10^0_1 / 00^0_2-02^0_1$ )<sup>138</sup>. Estas linhas possuem comprimento de onda na região entre as emissões regulares do laser de  $\text{CO}_2$  convencional

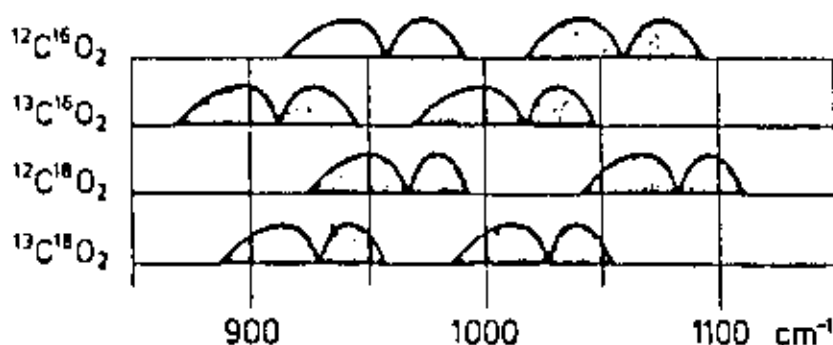


FIGURA ( 3 ) FAIXA ESPECTRAL COBERTA POR LASERS  $\text{CO}_2$  CONVENCIONAL E POR ESPÉCIES ISOTÓPICAS

Nestas condições de pressão ( $\sim 15$  Torr) o espaçamento em frequência entre duas linhas individuais do  $\text{CO}_2$  é em torno de 40GHz para as transições da banda R e 55GHz para as transições da banda P.

Outro modelo de lasers de  $\text{CO}_2$  é o em guia de onda cuja performance tem aumentado rapidamente durante os últimos anos<sup>14,15</sup>. Este modelo pode ser feito de maneira mais compacta que modelos convencionais operando a baixa pressão. A característica fundamental do  $\text{CO}_2$  em guia de onda para ser utilizado como fonte de bombeamento é a largura de linha da curva de ganho oferecida. Sua sintonizabilidade pode atingir 500MHz em torno de cada linha de emissão consequência direta do alargamento colisional provocado pelo alta pressão de trabalho dos gases ( $\sim 100$  Torr). O estreito tubo utilizado como guia de onda é essencial para manter a inversão de população nestas pressões pelo aumento da taxa de relaxação do nível laser inferior. Esta grande sintonizabilidade dos lasers  $\text{CO}_2$  em guia de onda é muito útil pois permite novas coincidências entre a banda de absorção do meio ativo dos lasers

IVL e a emissão do laser de bombeamento. As primeiras emissões IVL geradas pelo bombeamento com lasers em guia de onda foi registrado para o  $\text{CDF}_9^{16}$  e  $\text{CH}_9\text{OH}^{17}$ . Atualmente, lasers  $\text{CO}_2$  em guia de onda oferecem uma alternativa eficiente como fonte de bombeamento.

O laser  $\text{CO}_2$  TEA - Excitação Transversal na pressão Atmosférica - é uma fonte interessante de bombeamento em lasers IVL<sup>18</sup> pois oferecem pulsos de potências de megawatts com curta duração (~ 50ns). No entanto, a dificuldade de sua sintonização em frequência é um sério obstáculo para experimentos de bombeamento óptico.

Para atingir uma sintonização precisa do laser de bombeamento e a frequência de absorção das moléculas do meio ativo do laser IVL, o laser de bombeamento necessita não somente de uma rede de difração para selecionamento de uma determinada emissão mas também de um arranjo adicional para a fina sintonização. Esta sintonização fina é usualmente conseguida pelo ajuste do comprimento da cavidade do laser. O espelho semi-refletor de saída do laser pode ser montado sobre uma cerâmica piezoelétrica (PZT) assim o comprimento da cavidade pode ser ajustado sensivelmente pela variação da tensão aplicada ao PZT.

Em nosso trabalho utilizamos como fonte de bombeamento um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda. As suas características principais serão analisadas detalhadamente no capítulo III.

No projeto de construção de um ressonador para ser utilizado como laser IVL, deve-se levar em consideração que radiações com comprimento de onda desde aproximadamente  $10\mu\text{m}$  - radiação de bombeamento até  $3000\mu\text{m}$  - radiação IVL - deverão ser acopladas nestes ressonadores. Várias cavidades são construídas para trabalhar adequadamente em toda a região do IVL sendo assim necessário o conhecimento das propriedades ópticas dos materiais empregados na região de comprimento de onda de interesse. Para determinados comprimentos de onda, a performance do laser IVL pode ser otimizada pelo uso de ressonadores cuidadosamente projetados.

Existem basicamente três modelos devidamente relacionados às suas aplicações: o guia de ondas para se obter radiação IVL com relativa potência para aplicações científicas e/ou tecnológicas; o híbrido para possibilitar aplicação de campos elétricos ou magnéticos exteriores no estudo do efeito STARK e ZEEMAN, respectivamente e o tipo FABRY-PEROT aberto indicado para pesquisa de novas emissões IVL, pois permite a oscilação de uma larga faixa de comprimento de onda.

Estes ressonadores são construídos de maneira a manter pressões de trabalho entre 100 e 500mtorr, e uma pressão de base da ordem de  $10^{-8}$  Torr .

A radiação de bombeamento é acoplado ao ressonador IVL através de sua focalização em um furo central ( $d \cong 1-3\text{mm}$ ) no espelho de entrada. Este furo é selado por uma janela transparente à radiação de bombeamento sendo geralmente de seleneto de zinco - (ZnSe) -ou de sal (NaCl, KCl, etc). Estas janelas possibilitam a utilização de um laser de He-Ne para alinhamento final da radiação de bombeamento no ressonador.

Como principais características dos três tipos de cavidades citadas acima podemos destacar:

O ressonador em guia de onda possui um guia de diâmetro entre 1 e 4 cm sendo de material metálico (cobre) ou dielétrico (Pirex), terminado com espelhos ,geralmente, planos de metal polido. Para o primeiro caso, o modo principal é o  $TE_{01}$ , com o campo elétrico mínimo ao longo do eixo e uma polarização circular .

No segundo caso, o modo principal é o  $E_{H_{11}}$ , com o campo elétrico linearmente polarizado em uma direção arbitrária. Isto é uma característica importante pois um campo de bombeamento linearmente polarizado induz um ganho na emissão IVL preferencialmente polarizado paralelamente ou perpendicularmente à radiação de bombeamento.

O espelho de saída da radiação IVL é geralmente um furo descentralizado devidamente selado com uma janela. O quartzo associado ao polietileno são as janelas indicadas pois permitem a passagem da radiação IVL e se demonstram opacos à radiação de bombeamento.

O ressonador híbrido utiliza um guia de onda retangular feito por duas longas placas de metal (polidas) e outras duas menores de dielétrico (vidro). Neste caso, um campo elétrico  $E$  da emissão IVL é forçado ser paralelo às placas de metal. Este ressonador é adequado para o estudo do efeito STARK em laser IVL<sup>6</sup>

O ressonador tipo FABRY-PEROT aberto foi introduzido já no trabalho de Chang<sup>7</sup>. Ele possui alto fator  $Q$  para a radiação IVL e não altera seu campo de polarização. Estas duas propriedades são importantes para experimentos de espectroscopia. Entretanto, dois fatores limitantes na eficiência de conversão quântica são:

i) A superposição entre o modo do campo de bombeamento e o campo de radiação IVL é pobre; ii) - O raio do espelho deverá ser grande o bastante para limitar perdas por difração da radiação de bombeamento. Como consequência, a taxa de relaxação vibracional por difusão é pequena. Estas limitações porém, não impedem o sucesso da utilização desse ressonador em experimentos de bombeamento óptico. Uma de suas vantagens é que o grande diâmetro do tubo ( $\cong 70\text{mm}$ ) permite que as linhas IVL de pequeno e grande comprimento de onda oscilem neste ressonador. O selecionamento destas emissões é conseguido através de um particular sistema de acoplamento para a extração da radiação IVL Este sistema de acoplamento será detalhado no capítulo III.

Outra característica comum a estes ressonadores é a sua utilização como um interferômetro de FABRY-PEROT para medida do comprimento de onda IVL. Para isto, um dos espelhos deverá ser móvel ao longo do eixo de cavidade, permitindo a sua sintonização.



O registro da potência de emissão IVL como função do comprimento de cavidade é um método simples e conveniente para se medir o comprimento de onda IVL com precisão da ordem de  $10^{-4}$ .

O ressonador utilizado em nosso trabalho foi do tipo FABRY-PEROT aberto pelo interesse na descobertas de novas emissões IVL. Suas características detalhadas serão analisadas no capítulo III.

Na busca de novos meios ativos para emissão laser no IVL, mais de 60 moléculas poliatômicas diferentes tem sido encontradas quando bombeadas opticamente. Como características comuns nessas moléculas, a existência de um momento de dipolo elétrico permanente a ser excitado pelo campo elétrico da radiação de bombeamento. Estas moléculas possuem bandas de absorção tipicamente na região de  $10\mu\text{m}$  o que faz do laser de  $\text{CO}_2$  uma excelente fonte de bombeamento óptico. Atualmente, cerca de 2000 linhas IVL são identificadas cobrindo uma faixa discreta de comprimento de onda entre 19 [19] e  $3030\mu\text{m}$  [20]. Entre estas moléculas destacam-se algumas tais como:  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_2\text{F}_2$  que exibem linhas intensas (dezenas de mW em regime contínuo), caracterizadas em frequência e emitindo em comprimento de onda adequados para aplicações científicas e tecnológicas<sup>20A</sup>.

Entretanto a molécula do  $\text{CH}_3\text{OH}$  e suas espécies isotópicas contribui com mais de 50% das emissões conhecidas hoje tornando-a na molécula mais importante como fonte de emissão IVL.

#### MOLECULA DO TIPO METANOL E SUA IMPORTANCIA EM LASERS IVL

O álcool metílico ou metanol -  $\text{CH}_3\text{OH}$  - é reconhecidamente a fonte mais eficiente na geração de radiação lasers no IVL. Desde o trabalho pioneiro de Chang et al<sup>7</sup>, onde se viabilizou a técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para obtenção de radiação laser no IVL, mais de 1000 emissões tem sido possíveis utilizando o  $\text{CH}_3\text{OH}$  e suas espécies isotópicas como meio ativo<sup>21,22,23</sup>. Algumas características peculiares destas emissões são: a alta eficiência<sup>24</sup> e a larga faixa do espectro coberta - de  $19\mu\text{m}$  a  $3030\mu\text{m}$ . Destaca-se a região entre 30 a  $150\mu\text{m}$ , onde a densidade espectral de emissões lasers é baixa, quase que exclusivamente possível à partir do álcool metílico.

A molécula do álcool metílico, cuja estrutura de

equilíbrio é mostrada na figura [ 4A ], é levemente assimétrica, possuindo 12 modos de vibração<sup>25</sup>, com frequências fundamentais localizadas entre  $200$  e  $4000\text{cm}^{-1}$ . Através de extensivos experimentos realizados nesta faixa do espectro, constata-se que todos estes modos são infravermelhos ativos<sup>26</sup>.

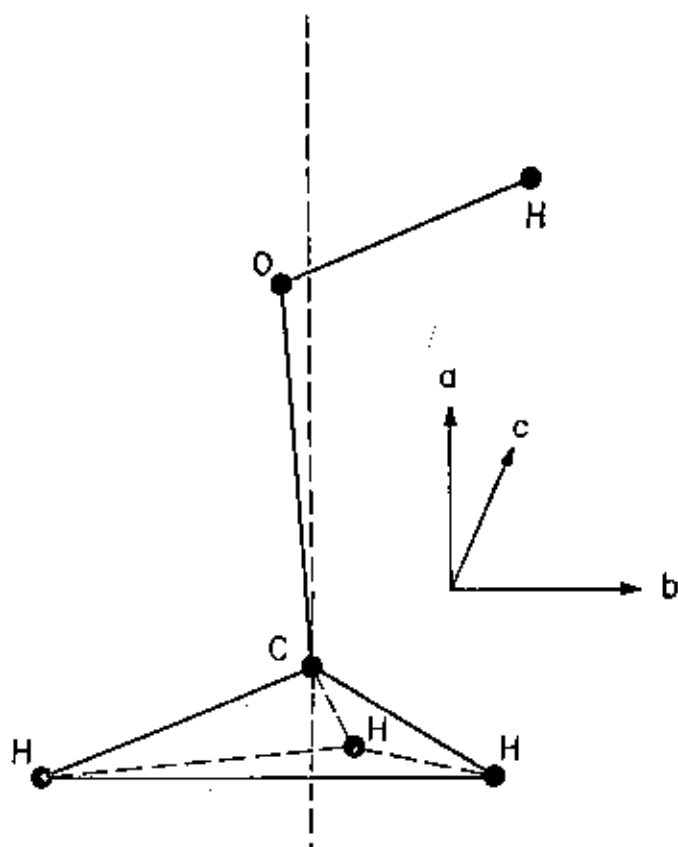


FIGURA [ 4A ] - ESTRUTURA DE EQUILIBRIO DA MOLÉCULA DE METANOL

As principais razões para seu sucesso com fonte de laser no IVL são:

A) excelente coincidência entre o centro da banda de absorção do modo de estiramento C-O e as emissões do laser de  $\text{CO}_2$ . A substituição de H por D  $^{12}\text{C}$  por  $^{13}\text{C}$  ou  $^{16}\text{O}$  por  $^{18}\text{O}$  na molécula de  $\text{CH}_3\text{OH}$  não desloca apreciavelmente este centro de absorção. Na verdade, para vários isótopos, o centro de banda de estiramento C-O está na região de  $900$  a  $1100\text{cm}^{-1}$ , conforme as referências

[26,40] coincidindo ainda com a banda de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ .

B) Complexo espectro roto-vibracional devido a presença de um grau de liberdade interno, associado à rotação interna forçada ou torsão, onde o grupo hidroxílico gira em torno do eixo de simetria do grupo metílico. Esta rotação é impedida por um potencial retardador triplamente degenerado<sup>27</sup>.

C) Componentes de um momento de dipolo elétrico permanente ao longo do eixo de quase simetria da molécula ( // ) e perpendicular à ele (  $\perp$  ) permitindo que as regras de seleção para dipolo elétrico sejam menos restritivas que para as moléculas simétricas<sup>27</sup>.

Para definir os níveis de energia de um estado vibracional da molécula de álcool metílico, quatro números quânticos são necessários :  $( n \tau K J )^v$  de acordo com a notação de Lees e Baker<sup>28</sup> onde:  $n$  é o número quântico associado ao nível de rotação interna ( $n=0,1,2,3,\dots$ );  $\tau$  está associado com o potencial de impedimento triplamente degenerado que pode assumir os valores 1,2 e 3 devido à probabilidade finita de tunelamento através da barreira do potencial de impedimento;  $K$  é a projeção do momento angular total ao longo do eixo de quase simetria da molécula;  $J$  é o momento angular total e  $v$  é o estado vibracional.

Os níveis podem ser classificados de acordo com representações do grupo  $C_8$  como  $A$ ,  $E_1$  ou  $E_2$  para  $\tau+k=3N+1, 3N, 3N+2$  respectivamente, com  $N$  sendo um inteiro. Os estados  $E_1$  e  $E_2$  são sempre duplamente degenerados, enquanto que os estados  $A$  para baixo  $K$  ( $K \leq 5$ ) são separados em dubletos pela pequena assimetria e suas componentes sendo indicadas por + ou -.

#### REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES DE DIPÓLO ELÉTRICO PARA METANOL

Vamos dividir em dois grupos as regras de seleção para transições de dipolo elétrico para o metanol exibir ação laser:

a-Regras de seleção para absorção da radiação IV de bombeamento.

O resumo das regras de seleção para absorção da radiação de IV pela molécula de metanol, de acordo com [27] é:

$$\Delta V = +1 \quad ; \quad \Delta J = 0, +1$$
$$\Delta K = \Delta n = \Delta \tau = 0$$

b- Regras de emissão para emissão de radiação laser IVL:

Pelo fato do metanol possuir componentes do momento de dipolo elétrico ao longo do eixo de quase simetria da molécula e perpendicular a ele, as regras de transição para transições rotacionais dentro de um dado estado vibracional, são menos restritivas que para moléculas simétricas, existindo dois tipos básicos de transições rotacionais permitidas no processo de emissão IVL:

a- Transição do tipo (a) ou banda paralela:

Como no caso da absorção não ocorre mudança de K, e as regras são [27]:

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

b- Transição do tipo (b) ou banda perpendicular:

Envolvem mudanças no momento de dipolo elétrico na direção perpendicular ao eixo de simetria molecular, trazendo como conseqüências mudanças no número quântico K [27].

Neste caso as regras são:

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

$\Delta \tau$  é determinado de tal modo que a simetria de rotação interna seja preservada, ou seja:

$$\Delta k = +1 \quad \Delta r = 1 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 1$$

$$\Delta k = -1 \quad \Delta r = 1 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 1$$

e para  $\Delta n$  par, os estados desdobrados A, obedecem a regra:

$$\pm \rightarrow \pm \quad \text{para } |\Delta J| = 1$$

$$\pm \rightarrow \mp \quad \text{para } |\Delta J| = 0$$

enquanto para  $\Delta n$  ímpar, isso é invertido.

A tabela ( 1 ) dá um resumo para regras de seleção para dipolo elétrico para ação laser IVL no metanol e a figura [ 48 ] mostra as principais transições para moléculas deste tipo usando as regras de seleção.

TABELA [ 1 ] - REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÃO DE DIPÓLO ELÉTRICO PARA AÇÃO LASER IVL NO METANOL

TRANSIÇÃO	TIPO	$\Delta v$	$\Delta J$	$\Delta K$	$\Delta n$	$\Delta r$
absorção	a	1	0, $\pm 1$	0	0	0
emissão	b	0	0, $\pm 1$	+1	qq	1 $\rightarrow$ 3, 3 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 1
	a	0	0, $\pm 1$	0	0	0
	b	0	0, $\pm 1$	-1	qq	1 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3, 3 $\rightarrow$ 1

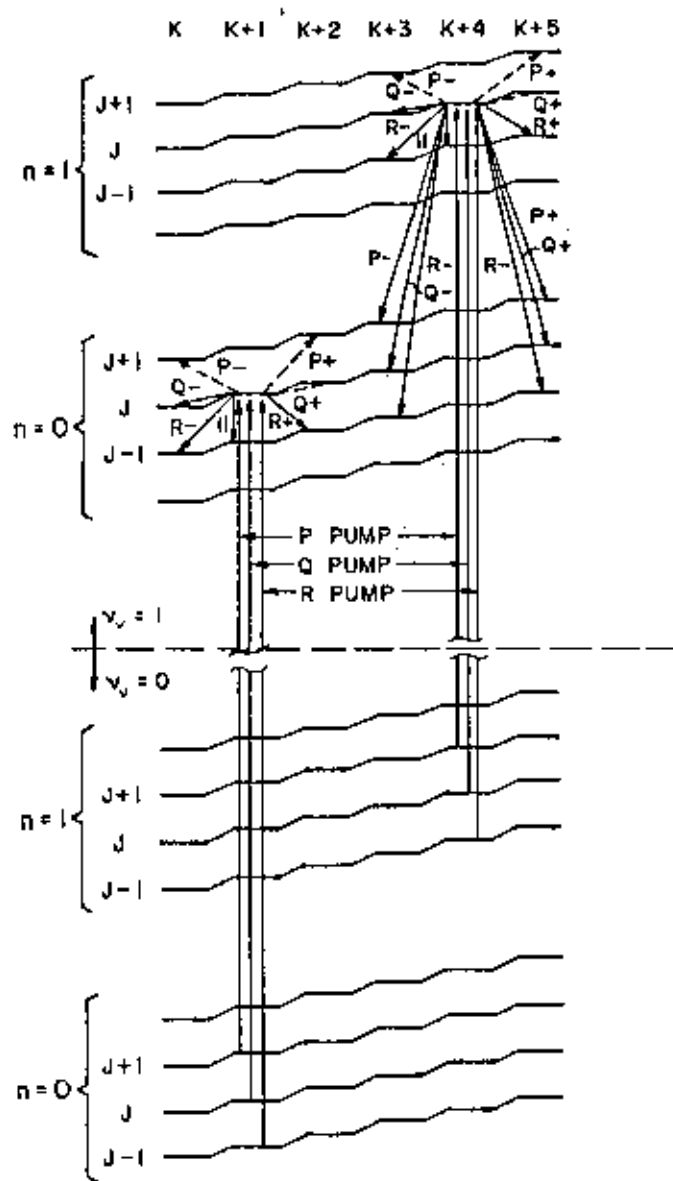


FIGURA [ 4B ] - Possíveis transições de absorção e emissão, definidas pelas regras de seleção de dipólo elétrico, em moléculas do tipo metanol. As transições pontilhadas são as menos prováveis.

#### O CASO PARTICULAR DO $CD_3OD$

Dentre as espécies isotópicas do metanol, sua forma completamente deuterada ( $CD_3OD$ ) é uma muito importante visto que aproximadamente 180 emissões IVL são conhecidas na literatura com comprimento de onda na região  $\lambda = 35.0 \mu m$  até  $\lambda = 2923.0 \mu m$ .

Emissões lasers IVL utilizando a espécie  $CD_3OD$  foi primeiramente pesquisada por Kon et al, resultando na identificação de 8 emissões através de seu bombeamento óptico com

um laser  $\text{CO}_2$  convencional<sup>20</sup>. Seguindo este trabalho, outras emissões foram possíveis com o uso de outras linhas de emissão do  $\text{CO}_2$ , totalizando 56 emissões até o trabalho de Kon et al.<sup>3</sup> Mais recentemente, 80 novas emissões foram identificadas por Pereira et al.<sup>30</sup> utilizando um ressonador IVL do tipo FABRY PEROT enquanto que Fourier et al.<sup>31</sup> registraram 36 novas emissões com um ressonador IVL em guia de onda.

Apesar de seu sucesso como meio ativo ( 3<sup>a</sup> em número de emissões laser IVL ), o  $\text{CD}_3\text{OD}$  nunca foi utilizado em experimentos usando lasers de  $\text{CO}_2$  guia de onda como fonte de bombeamento óptico. Isto nos motivou a reinvestigação desta molécula na busca de novas emissões laser associadas a transições de grande *offset*. Para esta pesquisa, utilizamos pela primeira vez um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda de 290 MHz de tunabilidade como fonte de bombeamento óptico para geração de novas emissões laser no IVL.



## E-EFEITOS DE SATURAÇÃO EM MOLÉCULAS LASERS ATIVAS

O estudo dos espectros roto-vibracionais de moléculas é um campo da física de interesse crescente como consequência do desenvolvimento de várias técnicas com lasers que permitem uma nova classe de experimentos. Em particular, o advento do laser IVL bombeado ópticamente tem aberto novas oportunidades de pesquisa nesta região do espectro eletromagnético. O método somente pode ser aplicado às moléculas que possuem um momento de dipolo elétrico permanente o que de certa forma é um fator limitante da técnica. Entretanto, uma vantagem importante desta técnica em relação a absorção saturada é que frequentemente, várias linhas IVL diferentes podem ser geradas para uma única linha de bombeamento. Assim, é possível se obter informações sobre o ciclo laser completo: da transição de absorção no IV e da emissão no IVL. A emissão no IVL geralmente se dá a partir de transições na banda vibracional excitada o que também permite um estudo destas bandas.

Outra característica importante dos lasers IVL bombeados ópticamente é a observação de efeitos quânticos não lineares no próprio meio ativo. Predições da mecânica quântica a respeito de efeitos de saturação do ganho do lasers IVL bombeado opticamente foram feitos por vários trabalhos<sup>82,82</sup> enquanto outros tem confirmado estas predições<sup>84,85</sup>. Uma das mais importantes previsões foi a geração de um LAMB DIP no centro da transição de absorção do meio ativo que é alargada Doppler. Este LAMB DIP é consequência da interação simultânea do meio ativo laser com os feixes propagante e contra-propagante da radiação de bombeio dentro da cavidade. Como a intensidade das várias linhas IVL depende do número de moléculas excitadas, um Dip é esperado também na intensidade da emissão IVL denominado LAMB-DIP TRANSFERIDO (LDT) pois, sua origem é na absorção do meio ativo e se transfere a emissão IVL.

Por esta razão, o LAMB DIP TRANSFERIDO possibilita um método sensível e preciso na localização do centro da transição de absorção das moléculas ativas IVL sendo, geralmente, usado para determinar o *offset* desta transição. Medidas de *offset* são

envolvidas no ciclo laser IVL.

A figura ( 5 ) mostra um LAMB DIP TRANSFERIDO e a maneira de se determinar o *offset* correspondente à transição de absorção.

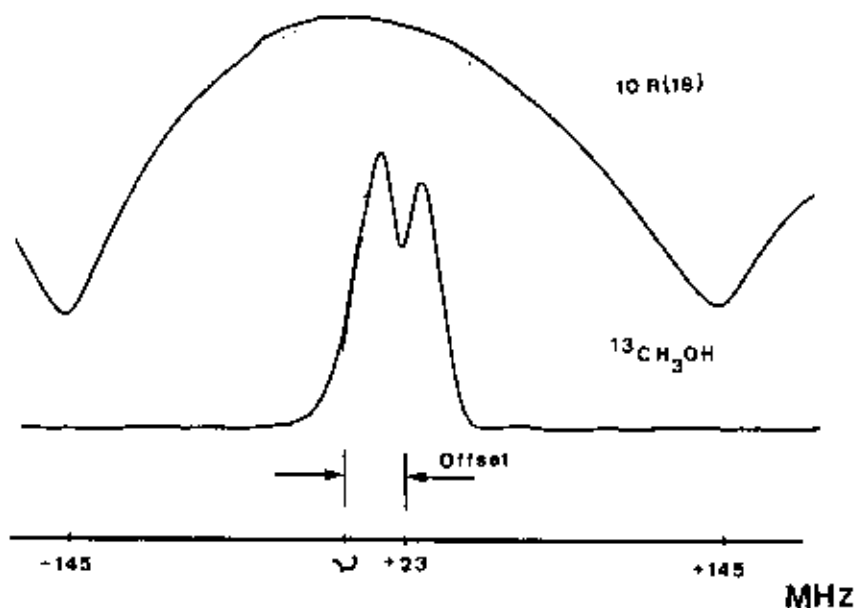


FIGURA ( 5 ) - DETERMINAÇÃO DO *OFFSET* DA TRANSIÇÃO DE ABSORÇÃO PELA TÉCNICA DO LAMB DIP TRANSFERIDO

- a- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG sintonizado na 10 R(18);
- b- Emissão IVL e LDT de  $110.4 \mu\text{m}$  em +23 MHz.

A precisão na medida do *offset* de uma transição de absorção é limitada pela precisa determinação do centro da linha do laser de  $\text{CO}_2$ . Neste trabalho, utilizamos um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda (290MHz de largura de linha) como fonte de bombeamento óptico e estimamos um erro de  $\pm 10\text{MHz}$  nas medidas de *offset*.

Como podemos observar, a determinação do centro da transição de absorção através de LDT só é possível para aquelas absorções que produzem emissão laser. Assim sendo, esta técnica é limitada para algumas absorções de uma classe particular de moléculas.

Outra técnica espectroscópica importante é a espectroscopia de saturação convencional realizada fora da

cavidade IVL. Este método permite obter sinais de absorção também SUBDOPPLER sem a necessidade de emissão laser possibilitando o estudo de um maior número de moléculas e/ou absorções.

Durante nossa pesquisa de identificação de novas emissões lasers IVL, registramos, pela primeira vez efeitos de saturação (LAMB DIP) diretamente na transição de absorção. Estes sinais foram obtidos dentro da própria cavidade IVL. Utilizando o  $\text{CO}_2$  como meio ativo, medidas do *offset* da transição de absorção foram feitas através do espectro de absorção com detecção fotoacústica. Estas medidas inéditas, apresentaram uma excelente concordância com as realizadas através da técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO. Estes resultados, que serão apresentados mais adiante, nos motivaram a realizar experimentos de espectroscopia de saturação fora da cavidade para algumas espécies isotópicas do metanol. Os propósitos destes experimentos foram numa ulterior comprovação da natureza SUB DOPPLER dos sinais obtidos na cavidade IVL, assim como estudar o espectro de absorção SUB DOPPLER para determinar novas coincidências entre o laser de  $\text{CO}_2$  e as absorções moleculares. As absorções encontradas desta forma seriam excelentes candidatas para gerar novas emissões laser no IVL. A seguir descrevemos resumidamente as características principais da espectroscopia de saturação. Uma análise mais detalhada desta técnica poderá ser examinada no apêndice no final desta Tese.

Em geral nos experimentos de absorção saturada, um feixe de bombeamento é dividido adequadamente em dois, com intensidades escolhidas. Estes feixes, contrapropagantes, são alinhados dentro de uma cela que contém a molécula em estudo. Quando a frequência dos feixes é sintonizada no centro da transição de absorção das moléculas eles interagem com o mesmo grupo de moléculas, ou seja, aquelas que não possuem componentes de movimento ao longo da direção dos feixes. Se estes feixes possuem intensidades diferentes, um fraco ou de prova e outro intenso ou de saturação, na frequência de ressonância das moléculas o feixe fraco interage com moléculas saturadas pelo feixe intenso, isto é, as moléculas cuja diferença de população entre os níveis tem sido reduzida pelo efeito de saturação. Assim, a absorção do feixe fraco decresce e um "dip" exatamente no centro do perfil Doppler irá surgir com largura de linha homogênea. Existem alguns métodos para detectar

este dip dentre os quais podemos destacar: a- detecção da variação do feixe de prova; b- detecção da atenuação da intensidade de fluorescência e c- detecção do sinal fotoacústico.

Em nossas experimentos utilizamos a detecção do sinal fotoacústico para duas diferentes maneiras de modulação dos feixes: a- apenas modulação do feixe de prova numa frequência  $F_1$  e b- modulação dos dois feixes em frequências diferentes  $F_1$  e  $F_2$  chamada técnica de intermodulação, semelhante a empregada por Sorem e Shawlow<sup>86</sup> com a substituição da fotomultiplicadora por um microfone. A análise teórica dos sinais gerados por estas duas maneiras pode ser encontrada também no apêndice.

No caso da modulação somente do feixe de prova (fraco) sinal fotoacústico SUB DOPPLER é gerado para valores adequados de intensidade e pressão da amostra na presença do feixe intenso. Quando o feixe de saturação intenso é bloqueado, o sinal fotoacústico é alargado Doppler ou por pressão.

No caso da intermodulação, o sinal gerado é constituído de termos lineares e não lineares. As componentes lineares, usando um feixe modulado e outro não, podem ser observadas usando um LOCK-IN com frequência de referência em  $F_1$  ou  $F_2$ . As componentes não lineares são detectadas sintonizando a frequência de referência do LOCK-IN na soma ( $F_1 + F_2$ ) ou na diferença ( $F_1 - F_2$ ). Este sinal não linear é gerado pelos dois feixes saturando o mesmo grupo de moléculas resultando portanto sinal SUB DOPPLER.

Os arranjos experimentais, as configurações e técnicas utilizadas para a espectroscopia de saturação assim como os resultados obtidos serão apresentados no capítulo IV.

## C A P I T U L O   I I I

### ARRANJO EXPERIMENTAL E RESULTADOS DE NOVAS EMISSÕES LASER NO IVL EM $CD_9OD$

- 1 - ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA PESQUISA DE EMISSÕES LASER NO IVL.

#### INTRODUÇÃO

- A - O LASER DE BOMBEAMENTO
- B - O LASER IVL
- C - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES LASER IVL

- 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

#### INTRODUÇÃO

- A - INFORMAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A MOLECULA DE  $CD_9OD$
- B - CALIBRAÇÃO DO INTERFEROMETRO FABRY PEROT
- C - COMENTÁRIOS PARA OS DADOS OBTIDOS PARA CADA LINHA DE BOMBEAMENTO

# ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA PESQUISA DE EMISSÕES LASER NO IVL

## INTRODUÇÃO

A - O LASER DE BOMBEAMENTO

B - O LASER IVL

C - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES LASER IVL

## INTRODUÇÃO

O arranjo experimental para o bombeamento óptico das moléculas de  $\text{CD}_3\text{OD}$  e a possível emissão laser no IVL é mostrado esquematicamente na figura [ 6 ]. Este arranjo consiste basicamente de um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda, utilizado como fonte de bombeamento, e uma cavidade tipo FABRY-PEROT como cavidade laser IVL, além da eletrônica associada à detecção e registro dos sinais. A radiação do laser de bombeamento é modulada mecanicamente por um *Chopper* [ PAR 102 ] com frequência de até 100 Hz e focalizada por uma lente de Germânio com distância focal de aproximadamente 25 cm na cavidade IVL.

O laser de  $\text{CO}_2$ , construído no laboratório, é do tipo guia de onda -  $\text{CO}_2$  WG. Este laser têm-se mostrado ideal para o bombeamento óptico de moléculas polares para geração de radiação laser no IVL. Para tal aplicação é fundamental se obter uma "coincidência" entre a linha de emissão da fonte de bombeamento com a desejada transição roto-vibracional da molécula a ser bombeada. Neste sentido, os lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais tem como desvantagem a limitada sintonizabilidade em torno do centro de cada linha laser ( $\sim \pm 60$  MHz). Com os lasers de  $\text{CO}_2$  em guia de onda, entretanto, podemos obter favorável combinação de potência e sintonizabilidade, condições primordiais para o bombeamento óptico permitindo assim, oscilação de emissões IVL com *offset* fora da faixa de sintonização dos lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais.

A cavidade FABRY PEROT utilizada possui 100 cm de comprimento terminada por espelhos esféricos de raio de curvatura 140 cm. A razão entre o comprimento da cavidade e o raio de curvatura dos espelhos favorece uma melhor coincidência entre a radiação de bombeamento e a emissão IVL dentro da cavidade, evitando uma possível refocalização da radiação do laser de  $\text{CO}_2$ . Um microfone foi incorporado dentro desta cavidade para monitorar as coincidências entre as emissões da fonte de bombeamento e as absorções do meio ativo, através de detecção do efeito fotoacústico.

Neste item será feito uma descrição detalhada deste sistema bem como sua utilização para medidas de comprimento de onda - utilizando a própria cavidade IVL como um interferômetro

FABRY-PEROT-, pressão ótica de trabalho, polarização relativa, intensidade da radiação IVL, assim como o *offset* da transição de absorção.

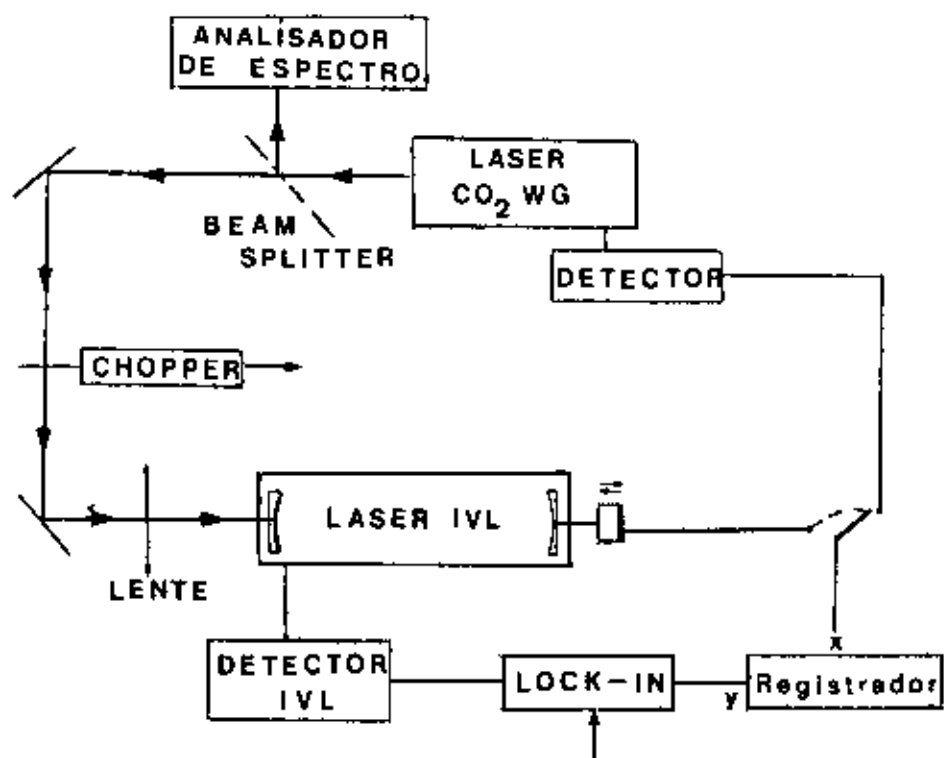


FIGURA [ 6 ] - ARRANJO EXPERIMENTAL ESQUEMÁTICO PARA PESQUISA DE EMISSÕES LASER IVL



## 1- A CONSTRUÇÃO DO LASER:

O laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda utilizado como fonte de bombeamento, foi totalmente construído em nosso laboratório, seguindo os critérios descritos na referência [ 15 ]. Uma análise completa de seus componentes e funcionamento pode ser encontrada nas referências [ 37,38 ]. A figura [ 7 ] apresenta esquematicamente o seu sistema mecânico e óptico com os principais elementos.

Um capilar de quartzo, de 3mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento foi utilizado como guia de onda. A região ativa deste guia possui 30 cm de comprimento dividida em duas partes de 15 cm cada onde ocorre a descarga elétrica. Um circuito fechado, composto por um compressor, um circulador e um reservatório, operando com uma mistura de GLICOL-ETILENICO/METANOL, é responsável pela refrigeração deste guia. O fluxo dessa mistura, na região de descarga, é assegurado por duas " camisas " de vidro colocadas adequadamente na superfície externa do guia. A temperatura é controlada por um termostato, podendo atingir até  $-5^{\circ}\text{C}$ . Como entrada e saída dos gases, utilizamos orifícios de 2 mm de diâmetro feitos sobre o próprio guia. Eletrodos de diâmetro interno de 6 mm, são adequadamente fixados acima destes orifícios permitindo sua utilização, tanto para entrada/saída dos gases através deles como também ânodo/cátodo para a descarga elétrica. O guia de onda é fixado em suas extremidades a dois blocos através de O'rings. Existem também parafusos que suportam o guia e permitem o seu alinhamento final.

Uma rede de difração com substrato de ouro de 150 linhas/mm com 98 % de reflexão na ordem 1 está contida num box sob vácuo fixado em um dos blocos extremos. Ela pode ser rodada independentemente de um alinhamento com o guia de onda permitindo o selecionamento das linhas de emissão do  $\text{CO}_2$ . Sua refrigeração é feita através de um fluxo contínuo de água a temperatura ambiente.

Uma janela de ZnSe associada ao box permite a extração do feixe de

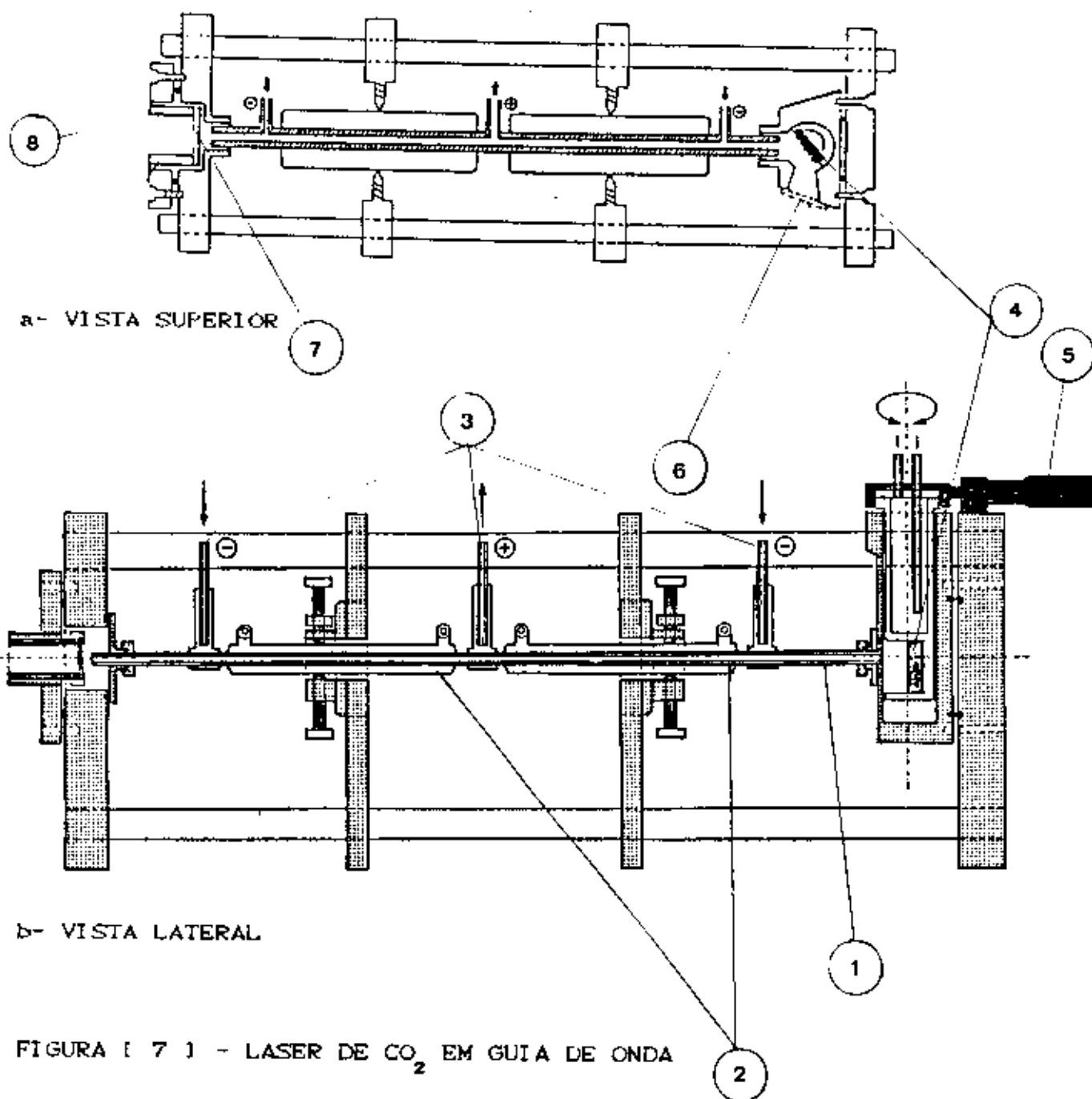
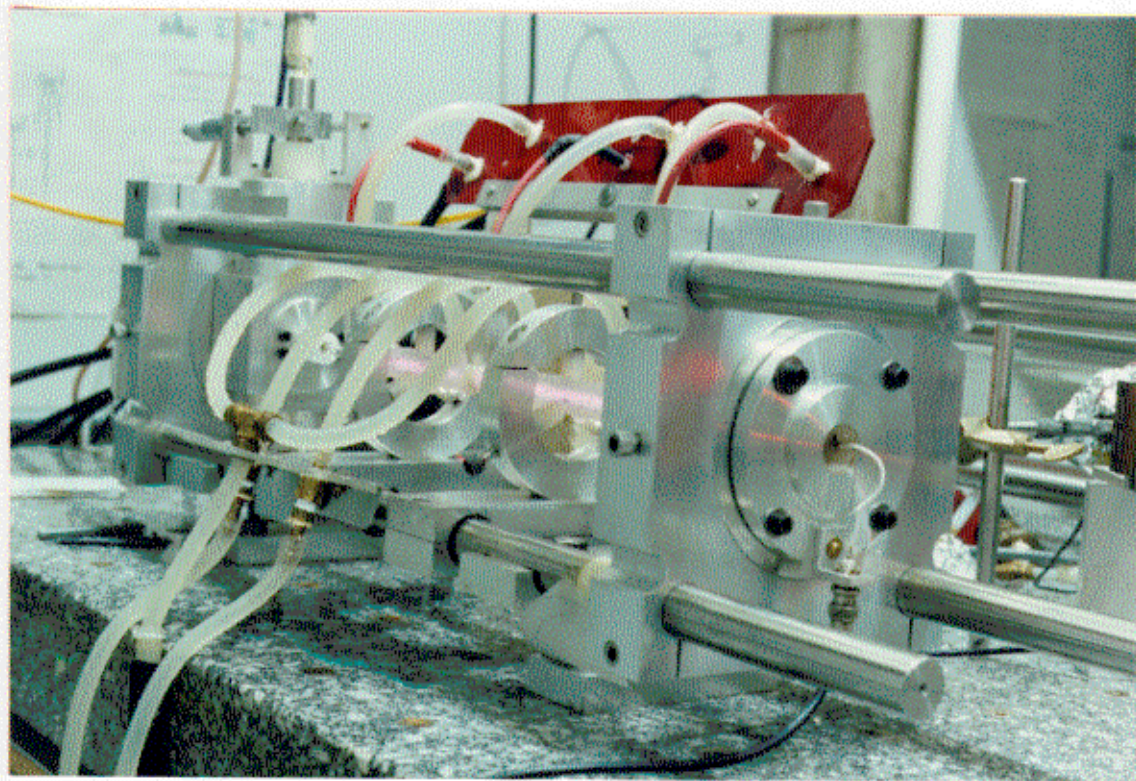


FIGURA [ 7 ] - LASER DE CO<sub>2</sub> EM GUIA DE ONDA

- 1- Capilar de quartzo
- 2- Camisas de refrigeração
- 3- Eletrodos
- 4- Rede de difração
- 5- Micrômetro
- 6- Saída de ordem zero
- 7- Espelho de saída
- 8- PZT



1- FOTOGRAFIA DO LASER DE CO<sub>2</sub> EM GUIA DE ONDA

ordem zero da rede de difração, permitindo assim uma monitoração do feixe laser principal, simultaneamente à sua utilização em outros experimentos. Um espelho de ZnSe, 90% refletor e 10 m de raio de curvatura é utilizado como janela de saída para a radiação. Este espelho é montado sobre um tubo cerâmico piezoelétrico (PZT) fixo no bloco oposto ao da rede de difração. A sintonização em frequência do laser sob a curva de ganho de cada linha de emissão do  $\text{CO}_2$  é feita pela aplicação de tensão no PZT na faixa de 0-1800 V.

Uma bomba mecânica associada a um misturador de gases contendo válvulas de agulha e um manômetro, constituem o sistema de vácuo. Este sistema assegura o fluxo necessário da mistura  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$  como também, permite o controle da pressão de funcionamento do laser entre 60 e 120 mTorr.

O sistema elétrico é responsável pelo fornecimento de energia ao sistema laser, através de uma descarga elétrica na mistura gasosa. Ele é constituído por uma fonte de alta tensão, tendo um circuito estabilizador de corrente a ele acoplado. A

fonte de alta tensão é retificada em onda completa, permitindo tensão num intervalo de 0 a 15 KV. Através do circuito estabilizador de corrente, que utiliza válvulas do tipo tetródo e um adequado circuito eletrônico, podemos selecionar valores de corrente num intervalo de 0 a 20 mA. Acoplado ao circuito estabilizador de corrente existe ainda outro circuito que permite a operação do laser em regime pulsado<sup>39</sup>.

## 2- OPERAÇÃO EM REGIME CONTINUO E PULSADO:

O laser, como mencionado acima, pode operar tanto em regime contínuo como em pulsado, com pulsos de longa duração. A operação em regime pulsado é obtida pelo chaveamento eletrônico da corrente de descarga, realizado por um adequado sistema elétrico. Este sistema permite a seleção da largura dos pulsos entre 30 e 150  $\mu$ s e frequência de repetição de 600 a 1600 Hz [39]. A figura [ 8 ] mostra oscilogramas típicos dos pulsos elétricos e ópticos do laser de CO<sub>2</sub> WG.

Um dos problemas da aplicação do laser de CO<sub>2</sub> em guia de onda com operação em regime contínuo em experimentos de espectroscopia molecular realizados em nosso laboratório, é a pouca potência que se obtém nos finais do intervalo de sintonização de cada linha ( $\pm$  150 MHz), em particular para as linhas de menor ganho ( 10-15% do valor no centro da curva de ganho ). Isto pode ser visto na figura [ 9A ]. Com a operação do laser em regime de pulsos de longa duração, o decréscimo de potência nos finais do intervalo de sintonização de cada linha passa a ser de ~50 % ( figura 9B ). Acrescido a isto, potências de pico da ordem de 100 Watts são disponíveis, favorecendo assim a descoberta de novas linhas laser no IVL com grande *offset*. Exemplificando a situação descrita acima, podemos analisar a figura [ 10 ]. Nesta figura temos a curva de ganho do laser tanto em regime contínuo como em pulsado, (a) e (b) respectivamente e a emissão laser IVL para estas situações, (d) e (c) respectivamente. Como podemos observar, a emissão IVL decresce de intensidade quando mudamos o regime do laser de pulsado para contínuo. A emissão laser IVL continua a oscilar mesmo quando trocamos o regime do laser. Entretanto, existem certas emissões IVL que só

oscilam quando o laser esta operando em regime pulsado. Portanto, a operação em regime pulsado é preferida em nossos experimentos.

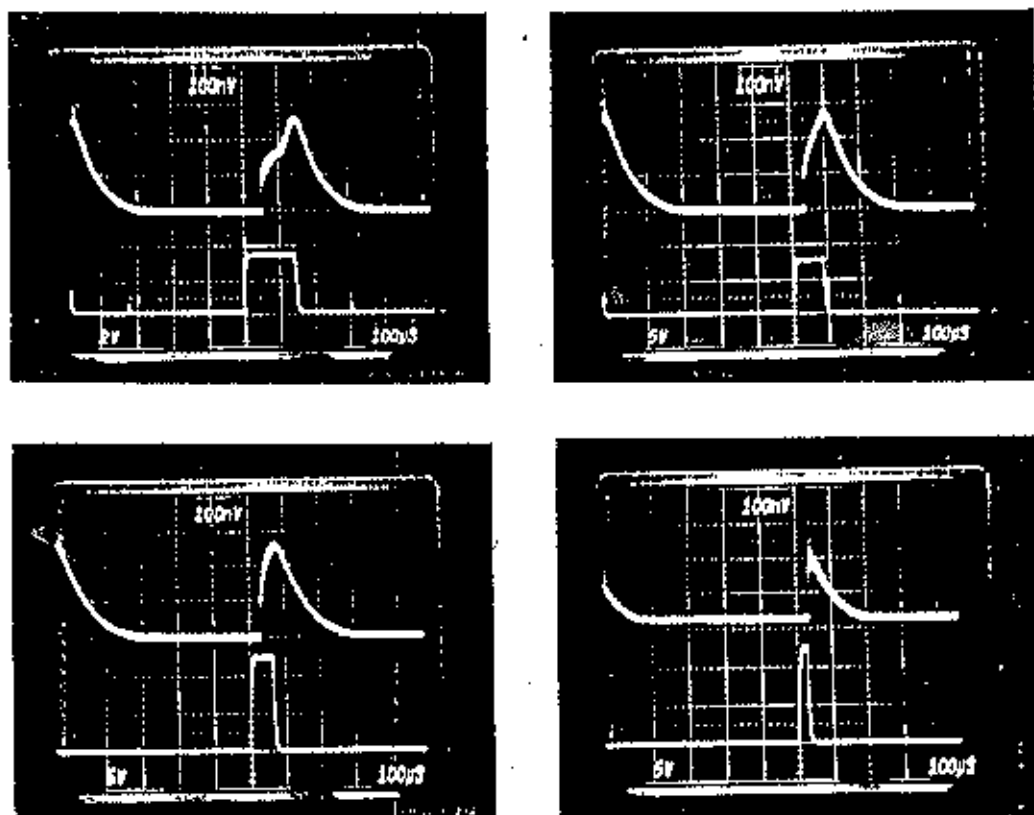
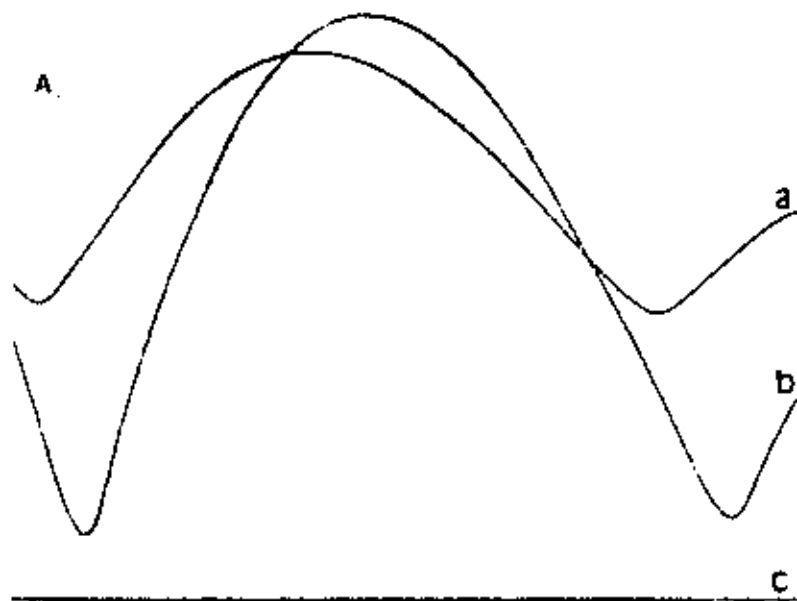


FIGURA [ 8 ] - OSCILOGRAMAS DO PULSO LASER ( PARTE SUPERIOR ) E RESPECTIVO PULSO ELÉTRICO ( CURVA INFERIOR )

Condições do laser:  
 contínuo- 7.5 KV, 7.5 mA  
 pulsado - 7.5 KV, 7.5 mA  
 largura- 100  $\mu$ s  
 frequência- ~ 1600 Hz



Condições do laser:  
 contínuo- 7.5 KV, 6.5 mA  
 pulsado - 7.5 KV, 7.0 mA  
 largura- 100  $\mu$ s  
 frequência- ~ 1600 Hz

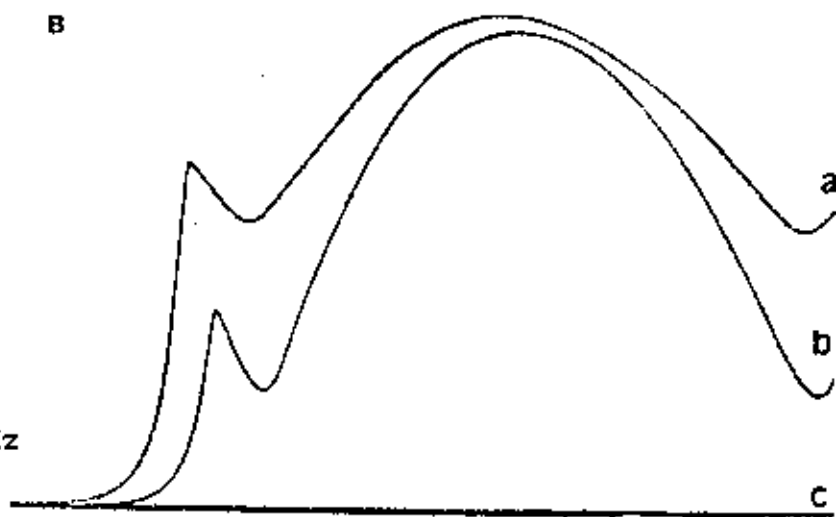


FIGURA ( 9 )

CURVA DE GANHO DO LASER CO<sub>2</sub> WG SINTONIZADO NA LINHA 10 P ( 10 )  
 a- em regime pulsado b- em regime contínuo c- referência zero

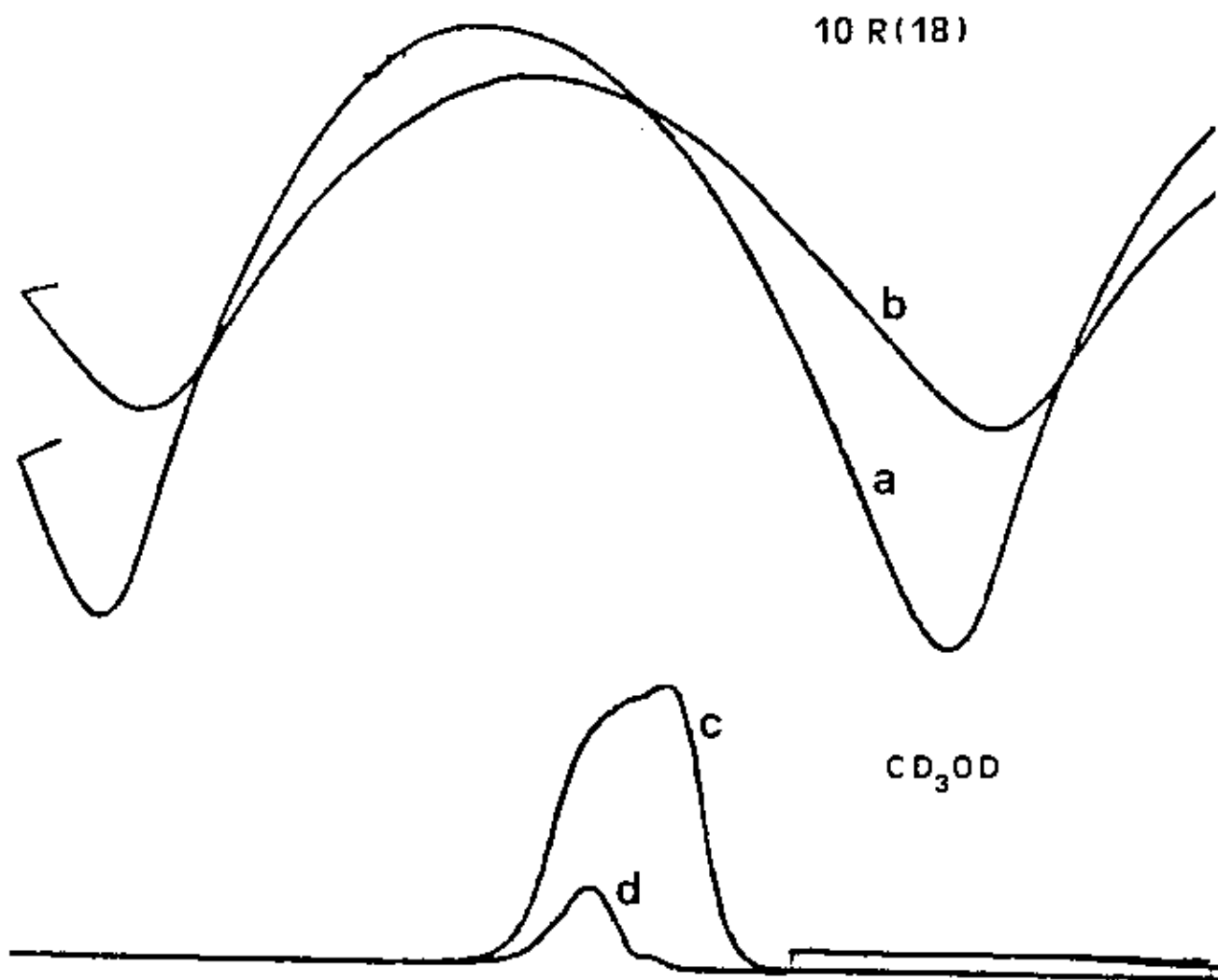


FIGURA [ 10 ]

CURVA DE GANHÓ DO LASER CO<sub>2</sub> WG SINTONIZADO NA LINHA 10 R (18)

- a - em regime contínuo;
- b - em regime pulsado; largura = 100  $\mu$ s e frequência  $\sim$  1300 Hz
- c - Emissão laser IVL em 41  $\mu$ m com CO<sub>2</sub> na condição ( b );
- d - Emissão laser IVL em 41  $\mu$ m com CO<sub>2</sub> na condição ( a ).



### 3- MEDIDA DA LARGURA DA CURVA DE GANHÓ

Com o intuito de se ter um conhecimento preciso da largura da curva de ganho do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda, associado com um *free spectral range* máximo de 300 MHz correspondendo aos 50 cm de comprimento do guia e uma largura homogênea de aproximadamente 380 MHz ( para as condições operacionais ótimas de pressão total  $\sim 80$  Torr)<sup>37</sup>, foi realizado um experimento de batimento de frequência direto, por detecção heterodina. Neste experimento, foram usados dois lasers de  $\text{CO}_2$ , um convencional de 2 m de comprimento mantido com frequência fixa [  $\nu_{\text{CO}_2 \text{ fixo}}$  ]<sup>30</sup> e outro, o nosso guia de onda, com varredura em frequência [  $\nu_{\text{CO}_2 \text{ wg}}$  ] .

Sobre um detector e misturador de frequência do tipo PEM , foram focalizados 100mW de potência de cada laser, cujo sinal foi acoplado a um analisador de espectro de microondas como esquematizado na figura [ 11 ] . A largura da curva de ganho  $\Delta\nu$  do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda é determinada pelo batimento direto entre os dois lasers. O valor de  $\Delta\nu$  pode, então , ser obtidos pelos máximos da frequência de batimento, correspondentes aos finais do intervalo de sintonização e dados pela relação:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{CO}_2 \text{ fixo}} \pm \nu_{\text{CO}_2 \text{ wg}}$$

Desta maneira, determinamos o valor de 290 MHz de largura da curva de ganho do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda, correspondendo ao *free spectral range* de 52 cm. Este valor é compatível com nosso ressonador, uma vez que além dos 50 cm do guia, temos  $\sim 2$  cm de distância entre rede/guia e guia/espelho. '

### 4- ESTABILIZAÇÃO:

O laser não possui qualquer estabilização ativa em frequência, de modo que sua operação é em *free running*. A estabilização mecânica do ressonador é assegurada pelas barras de estabilização de aço inox. O sistema elétrico é estabilizado em

corrente. O sistema de refrigeração opera entre temperaturas no intervalo  $-2^{\circ}$  a  $+2^{\circ}$  C. Quando o sistema laser é ligado, depois de aproximadamente 30 minutos de funcionamento, com a temperatura já em equilíbrio, uma estabilização em potência melhor que 5%/hora é conseguida<sup>87</sup>.

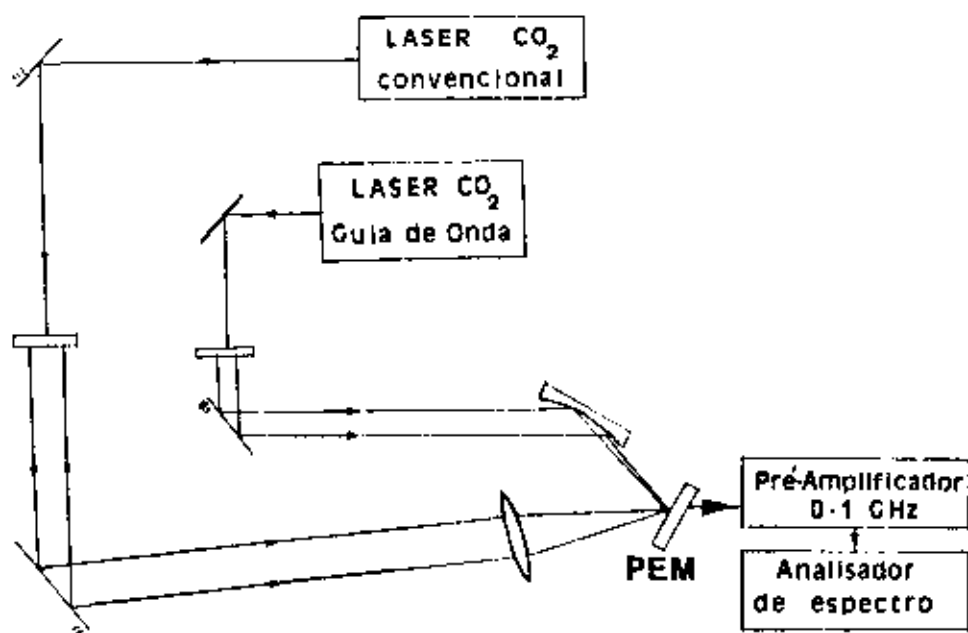
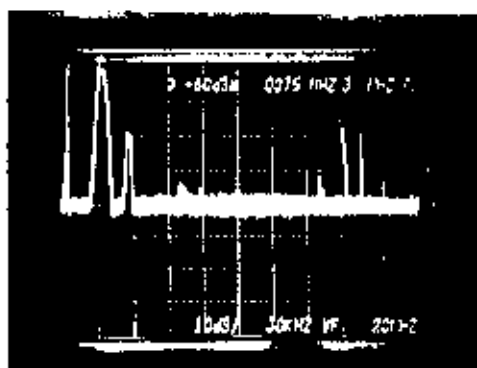
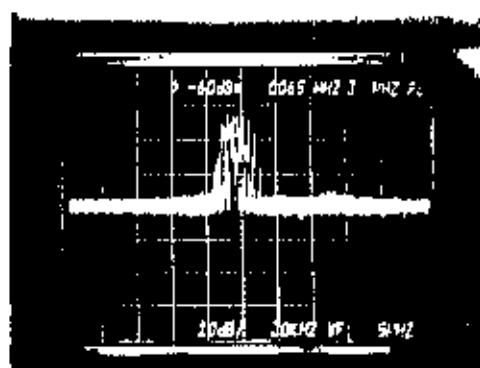


FIGURA [ 11 ]

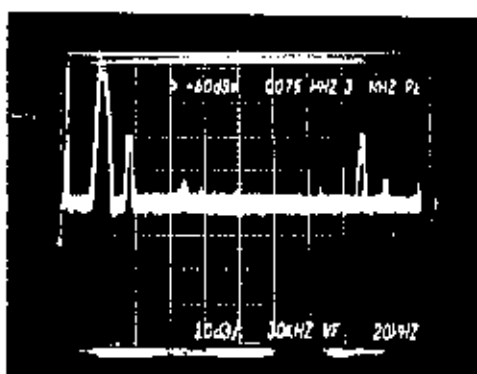
ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DA LARGURA DE LINHA DO LASER CO<sub>2</sub> WG



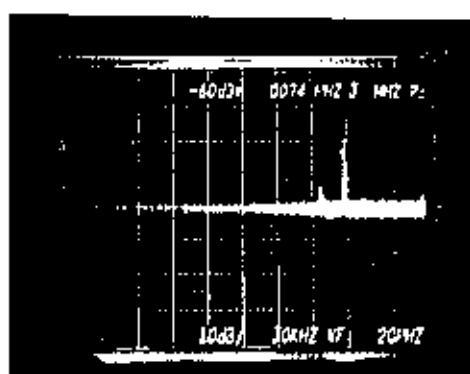
a



b



c



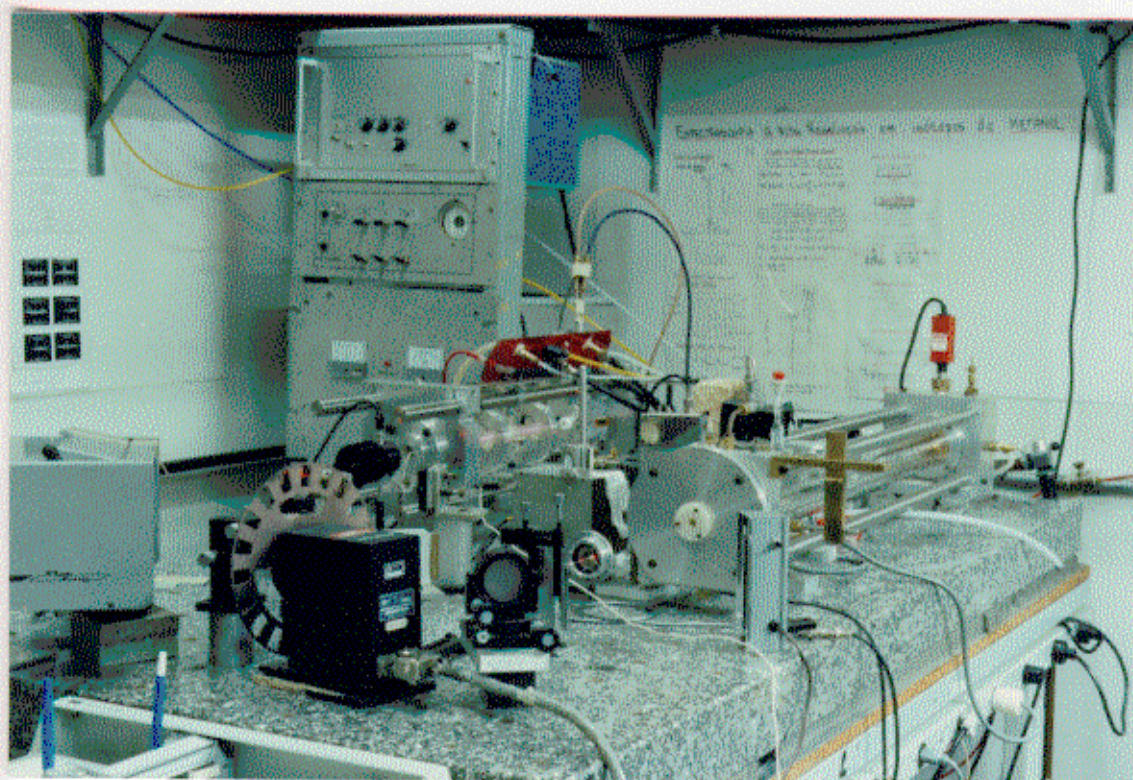
d

[ 12 ] - OSCILOGRAMAS DE BATIMENTO DE FREQUENCIA

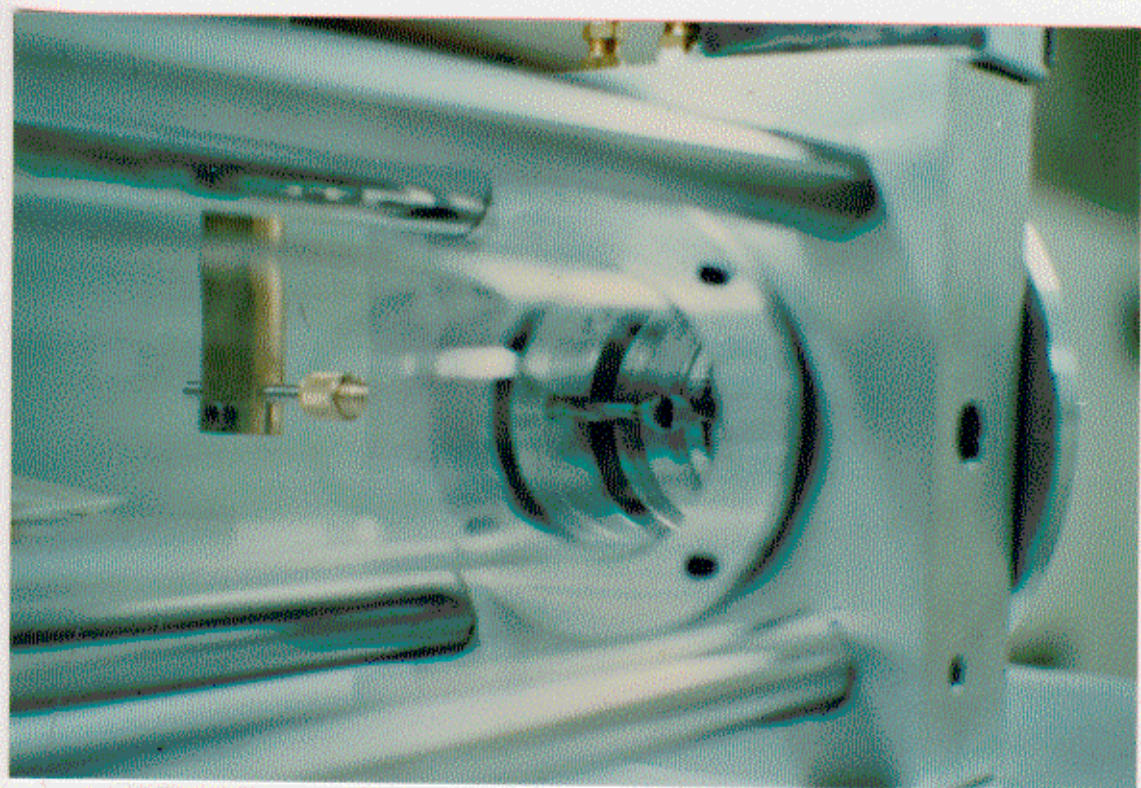
- a - Final e Início de dois modos consecutivos;
- b - Largura do batimento;
- c - Início do modo;
- d - Final do modo.

Um ressonador tipo FABRY-PEROT aberto, construído por nós, foi utilizado como cavidade óptica para o laser IVL [ ver fotografia 2 ]. Um tubo de PIREX de 100 cm de comprimento e diâmetro interno de aproximadamente 7.5 cm acoplado nas extremidades à blocos de alumínio por meio de O'rings forma a cavidade laser IVL. As extremidades desta cavidade são terminadas com dois espelhos esféricos de vidros com depósito de ouro. Seu diâmetro é 7.5 cm e raio de curvatura 140 cm. Este diâmetro possibilita uma boa operação do laser IVL para comprimentos de onda de até  $3 \text{ mm}^{20}$ . Um dos espelhos possui um orifício central de diâmetro 2 mm com uma janela de ZnSe que permite a entrada da radiação do laser de  $\text{CO}_2$  WG. O outro espelho esférico, está acoplado a um micrômetro com escala de  $5 \mu\text{m}$  por divisão que é movido por um motor elétrico. A varredura da cavidade, de aproximadamente 5 mm, definida pelo sistema mecânico do micrômetro, permite a ressonância de linhas de emissão para transições rotacionais do meio ativo. A determinação do comprimento de onda é feita pela contagem dos modos de oscilação longitudinal nesse intervalo de varredura. Sua calibração será descrita adiante.

Um acoplador variável é usado para extrair a radiação IVL da cavidade [ ver fotografia 3 ]. Ele consiste de um espelho formado por um cilindro de cobre de 60 mm de diâmetro, cortado a  $45^\circ$ , polido e submetido a uma deposição de alumínio. Este espelho pode ser posicionado à várias distâncias do eixo da cavidade para variar o acoplamento das linhas oscilando com diferentes comprimentos de onda, com o exterior. Com o espelho de acoplamento posicionado próximo ao eixo da cavidade a oscilação das linhas de pequenos comprimentos de onda é favorecida enquanto o seu posicionamento mais afastado do eixo da cavidade favorece a oscilação das linhas de longos comprimentos de onda. A radiação laser IVL sai da cavidade através de uma lente de POLIETILENO com aproximadamente 5 cm de distância focal e 2 cm de diâmetro, situada em posição oposta ao espelho de acoplamento. A figura [13] mostra esta cavidade esquematicamente evidenciando seus principais elementos.



2 - FOTOGRAFIA DA CAVIDADE LASER IVL



3 - FOTOGRAFIA DO ESPELHO DE ACOPLAMENTO

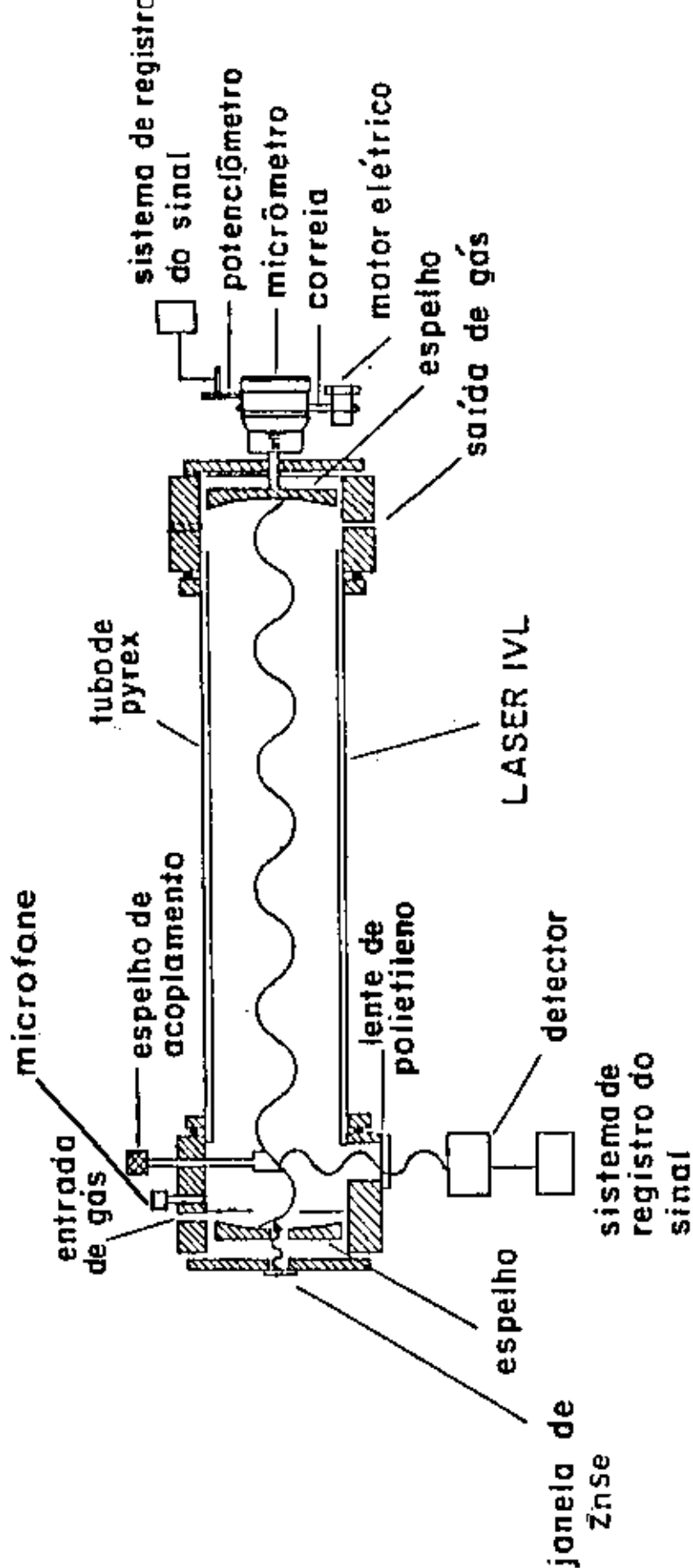


FIGURA [ 13 ]

CAVIDADE FARRY-PEROT UTILIZADA COMO LASER IVL

## C - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES LASER IVL

Para caracterização ou " diagnóstico " das linhas laser IVL, várias técnicas são utilizadas. A figura [ 14 ] mostra esquematicamente a montagem experimental dos equipamentos eletrônicos necessários para esta caracterização enquanto na fotografia 4 temos uma visão completa de todo o sistema: Laser de Bombeamento, Laser IVL, Óptica de alinhamento e focalização, Fonte de alta tensão, Eletrônica de detecção e registros dos sinais. Uma descrição de cada técnica particular faremos à seguir.

A obtenção de novas linhas laser IVL é facilitada se algumas informações preliminares são conhecidas. O espectro de absorção da molécula a ser investigada, utilizando laser a DIODO ou através de espectrômetro à TRANSFORMADA DE FOURIER pode auxiliar na busca de novas emissões. Entretanto, o espectro fotoacústico registrado para a molécula na cavidade laser IVL, utilizada como uma grande cela fotoacústica, é uma informação extremamente decisiva. Para obter este espectro, um microfone de eletreto foi colocado no interior da cavidade FABRY-PEROT para detectar o sinal fotoacústico gerado pela absorção das moléculas contidas nesta cavidade. Este microfone foi posicionado em dois lugares diferentes na cavidade : no centro do tubo PIREX e/ou acoplado ao bloco que fixa o espelho de entrada da radiação do  $CO_2$ . Os dados obtidos com estas duas configurações concordam entre si o que garante o uso de qualquer uma das configurações. Este sinal fotoacústico é muito importante para identificar possíveis coincidências entre as linhas de emissão do laser de  $CO_2$  e as transições de absorção da molécula a ser investigada e também para a identificação de linhas IVL já conhecidas anteriormente. A figura [ 15 ] apresenta um registro do sinal fotoacústico de absorção do  $CD_3OD$  em associação à curva de ganho do laser de  $CO_2$ WG de bombeamento.

A detecção da radiação IVL é feita utilizando-se uma cela GOLAY, considerada um detector padrão para experimentos espectroscópicos, colocada em frente a lente de saída da cavidade FABRY-PEROT. Atenuadores calibrados são utilizados, quando

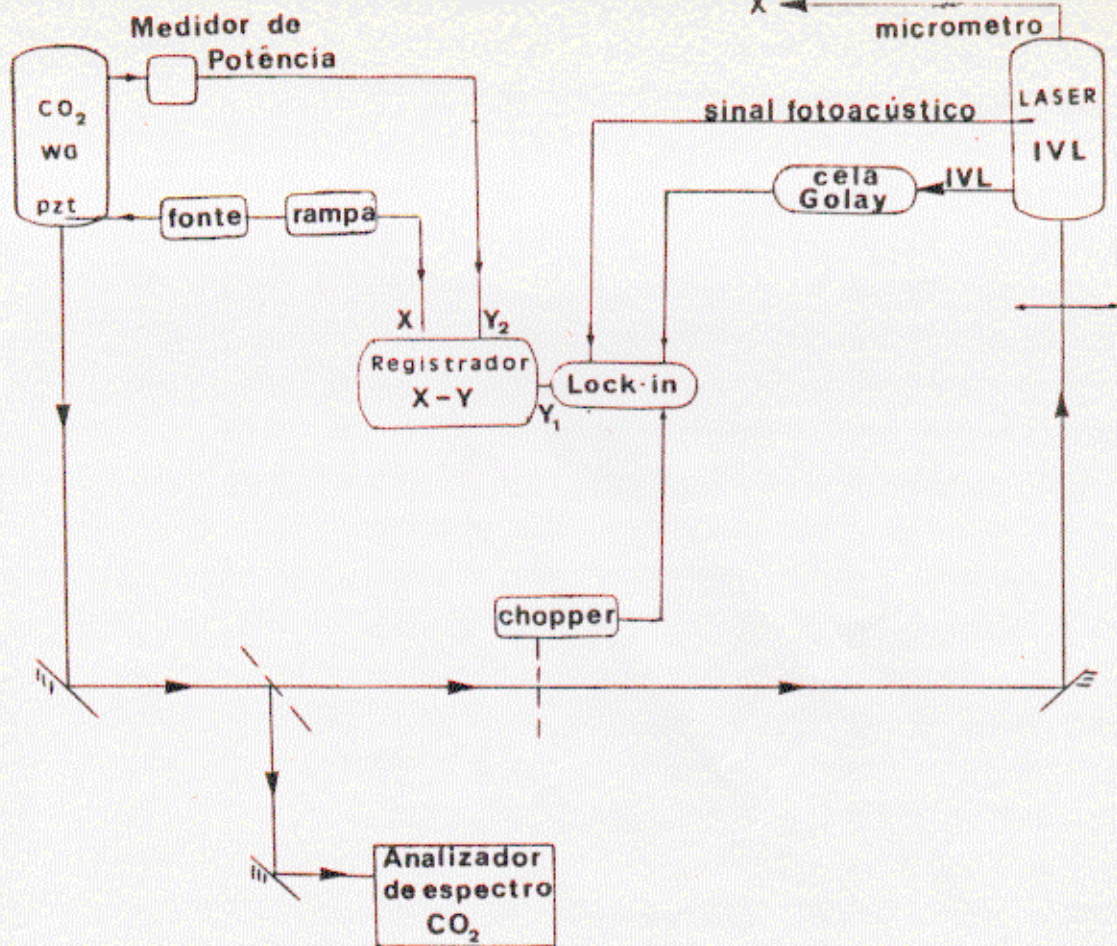
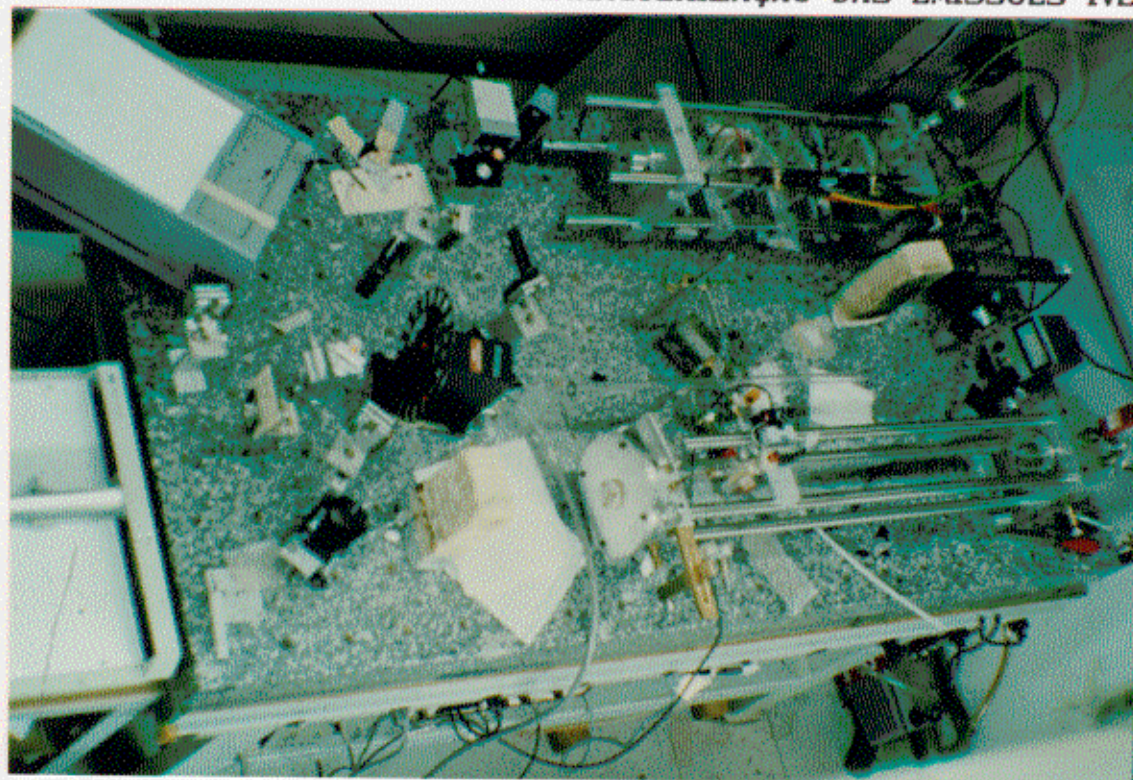


FIGURA [ 14 ]

MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES IVL



4 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA GERAL UTILIZADO NAS PESQUISA DE NOVAS EMISSÕES IVL



necessário, para evitar uma saturação da cela GOLAY. A intensidade do sinal IVL obtido com a cela GOLAY pode ser medido através de um OSCILOSCÓPIO ou de um LOCK-IN.

Vários parâmetros podem influenciar a intensidade de uma dada emissão IVL como: design da cavidade IVL, potência do laser de bombeamento, posição do espelho de acoplamento, pressão das moléculas do meio ativo. Portanto, uma comparação quantitativa com outras linhas IVL previamente conhecidas não é relevante. Seguindo esta colocação, decidimos denotar a intensidade de uma linha IVL seguindo os mesmos critérios da referência [21] ou seja: (VS), (S), (M), (W) como sendo: MUITO FORTE, FORTE, MÉDIA e FRACA respectivamente. Utilizamos estas denominações da seguinte maneira: MUITO FORTE para linhas com potência maior que 10 mW; FORTE para linhas com potência na faixa de 1.0 a 10 mW; MÉDIA para linhas com potência na faixa de 0.1 a 1.0 mW e FRACA para potência até 0.1 mW.

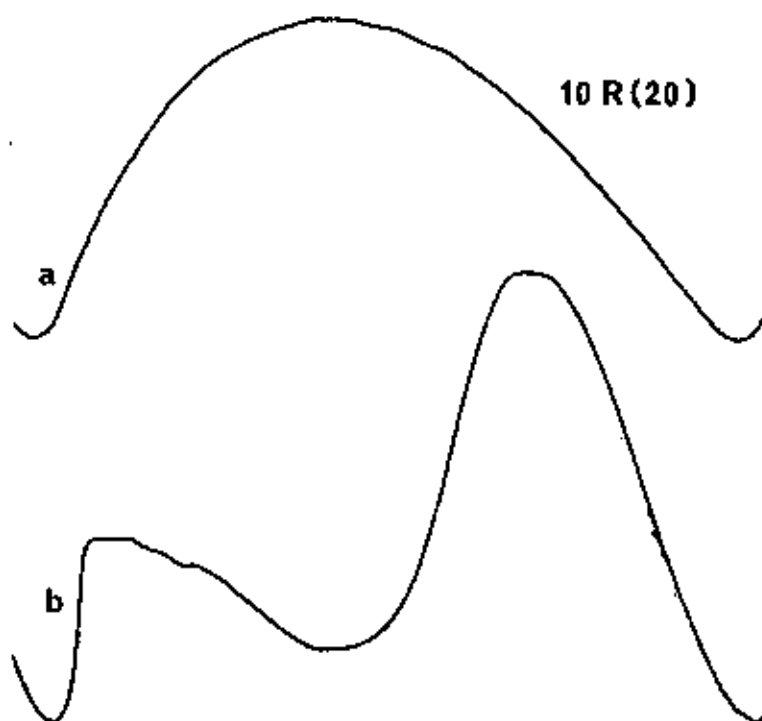


FIGURA ( 15 )

- a - CURVA DE GANHO DO LASER DE  $\text{CO}_2$  WG SINTONIZADO NA 10 R(20)
- b - SINAL FOTOACÚSTICO DE ABSORÇÃO DO  $\text{CD}_2\text{OD}$ .

O sinal de saída da cela GOLAY é enviado ainda a um LOCK-IN ( PAR 5104 ) para sua integração e então à ordenada Y de um registrador ( HP 7046-A ), tendo como abscissa X o sinal proveniente da tensão de uma pilha que é variada por um potenciômetro adequadamente acoplado. Este sinal da pilha descreve, na verdade, a varredura da cavidade. O registro obtido desta forma ( POSIÇÃO DA CAVIDADE X INTENSIDADE ), possibilita a identificação do número de emissões laser IVL que estão ocorrendo para a mesma absorção ( mesmo *offset* ) bem como auxilia no cálculo preciso do comprimento de onda destas emissões - principalmente se seus comprimentos de onda forem próximos. A figura [ 16 ] apresenta um registro obtido dessa maneira. Notamos que para a mesma frequência de bombeamento ( o laser de  $\text{CO}_2$  está fixo com o PZT na mesma tensão ) quando se faz a varredura na cavidade com o micrômetro, ocorrem duas emissões . Isto é notado observando que existem dois espaçamentos diferentes entre si mas que se repetem com a varredura da cavidade. A emissão de maior intensidade ( denotada por um ponto ) se repete em espaços iguais enquanto a de menor intensidade ( denotada por um x ) se repete em espaços também iguais , entretanto, diferentes do anterior. Fica claro, a partir deste registro que são duas emissões laser IVL com comprimento de onda diferentes.

As pressões ótimas para emissão das linhas laser IVL são determinadas por uma válvula PIRANI-GAUGE ( EDWARDS M7B ) e lidas em um medidor de pressão PIRANI ( EDWARDS 11 ). As polarizações relativas à radiação do  $\text{CO}_2$  para as emissões IVL são obtidas através de um polarizador de mexa metálica e são definidas como: PARALELAS ( // ) ou PERPENDICULAR (  $\perp$  ). A medida de *offset* das absorções do meio ativo, em relação ao centro da linha de emissão do  $\text{CO}_2$  WG, para cada linha laser IVL foi feita utilizando a técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO, descrita anteriormente. A figura [ 17 ] apresenta um registro completo de uma emissão laser IVL associada à curva de ganho do laser de bombeamento e do sinal fotoacústico de absorção, para a molécula de  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

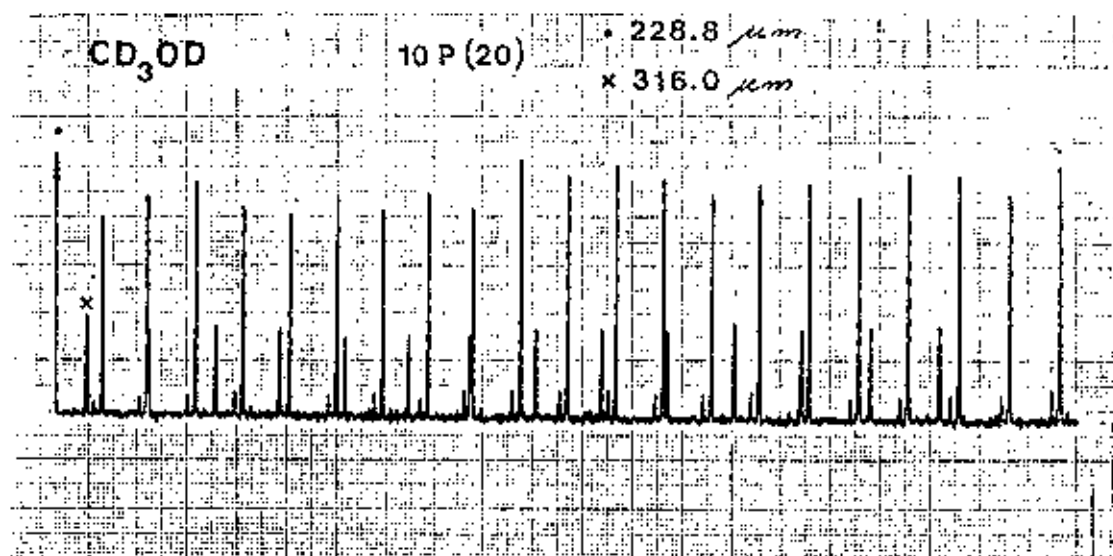


FIGURA [ 16 ]  
 REGISTRO DE DUAS EMISSÕES LASER IVL SIMULTANEAS COM O LASER CO<sub>2</sub>  
 SINTONIZADO NA 10 P(20)

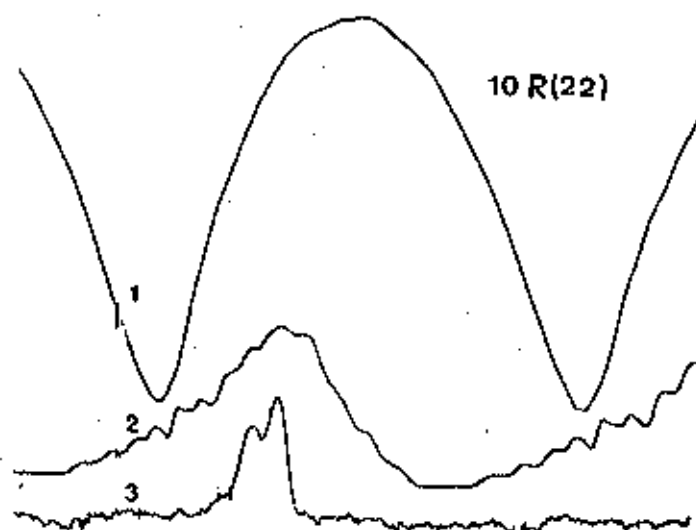


FIGURA [ 17 ]  
 a - CURVA DE GANHO DO LASER CO<sub>2</sub> SINTONIZADO NA LINHA 10 R (22)  
 b - SINAL FOTOACÚSTICO DE ABSORÇÃO DO CD<sub>3</sub>OD  
 c - EMISSÃO LASER IVL E LDT

## 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

### INTRODUÇÃO

- A - INFORMAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A MOLÉCULA DE  $CD_2OD$ ;
- B - CALIBRAÇÃO DO INTERFEROMETRO FABRY PEROT;
- C - COMENTÁRIOS SOBRE OS DADOS OBTIDOS PARA CADA LINHA DE BOMBEAMENTO.

## INTRODUÇÃO

A eficiência da molécula de  $CD_3OD$  como uma excelente fonte geradora de emissões laser no IVL foi confirmada pela nossa pesquisa. Neste item, descreveremos sobre os aspectos envolvidos para a obtenção destas emissões e apresentaremos resultados inéditos atingidos utilizando o arranjo experimental analisado no item 1 deste capítulo.

A amostra usada foi da "MERCK SHARP & DOHME-CANADA" com pureza nominal de 99,5% de  $D_4$ . Entretanto, absorções fortes da espécie  $CD_3OH$  foram identificadas para determinadas linhas de bombeamento do  $CO_2$ . Consequentemente, todas as emissões IVL identificadas foram previamente comparadas com as emissões conhecidas na literatura da molécula de  $CD_3OH$ .

O bombeamento óptico nesta amostra foi realizado por 30 linhas de emissão do nosso laser  $CO_2$  WG concentradas nas bandas 10P e 10R: de 10 P(08) à 10 P(30) e de 10 R(04) à 10 R(38). Como consequência deste bombeamento, localizamos 76 picos de absorção obtidos do espectro fotoacústico da molécula alargado DOPPLER. Alguns destes espectros apresentaram LAMB DIPS - como consequência de efeitos de saturação - resultados inéditos para o seu registro na própria cavidade IVL. A tabela 3 resume estas absorções apresentando a linha utilizada para bombeamento na coluna (1), o *offset* da absorção na coluna (2), a intensidade relativa na coluna (3) e o número de novas emissões IVL identificadas na coluna (4). Atenção especial foi dada para as absorções com grande *offset* como candidatas para gerar novas emissões IVL. O bombeamento óptico destas absorções resultou em 38 emissões laser IVL identificadas pela primeira vez neste trabalho com comprimento de onda entre 38.1  $\mu m$  e 458.2  $\mu m$  com *offset* da transição de absorção fora da região de sintonização dos lasers  $CO_2$  convencionais. A tabela 4 resume as características destas emissões seguindo os critérios: comprimento de onda, polarização relativa, pressão ótima de trabalho, *offset* da transição de absorção e intensidade.

Emissões já conhecidas e identificadas para o  $CD_3OD$ , com *offset* determinados pela primeira vez neste trabalho são resumidas na tabela 5.

## A - INFORMAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A MOLÉCULA DE $CD_3OD$

Para a pesquisa de novas emissões IVL geradas pelo  $CD_3OD$  analisamos previamente três diferentes tipos de informações desta molécula: a- Espectro de absorção usando um espectrômetro à Transformada de Fourier; b- Espectro de absorção obtido através de um laser a DIODO continuamente sintonizável e c- Espectro de absorção fotoacústico registrado com a amostra na própria cavidade IVL. A seguir descreveremos os aspectos importantes que nos ajudaram na obtenção de novas emissões IVL revelados a partir destas informações.

A figura [ 18 ] mostra o espectro de absorção na região do modo de estiramento C-O da molécula a ser investigada entre 820 e 1030  $cm^{-1}$ . Este espectro, com resolução de 0.12  $cm^{-1}$ , foi obtido utilizando um espectrômetro à Transformada de Fourier NICOLET modelo 60 SXB sendo parte de um trabalho mais geral de espectroscopia vibracional em isótopos do metanol<sup>40</sup>. A amostra, em fase gasosa, foi colocada em uma cela de 10 cm de comprimento com janelas de KBr e mantida a pressão de 3 Torr à temperatura ambiente. A subtração das absorções correspondentes, nesta região, à espécie  $CD_2OH$  foi realizada através do sistema computacional do espectrômetro.

A localização das bandas de emissão do laser de  $CO_2$  na região deste espectro também é assinalado nesta figura. Algumas informações importantes podemos obter deste espectro. As emissões do laser de  $CO_2$  compreendidas entre 10 R(22) ( 977.2139  $cm^{-1}$  ) e 10 R(30) ( 982.0955  $cm^{-1}$  ), são boas candidatas para o bombeamento pois estão em excelente concordância com a banda de absorção Q do modo de estiramento C-O desta molécula. As emissões do laser de  $CO_2$  correspondentes aos ramos 10P e 0P por sua vez, coincidem parcialmente com a banda P e o final da banda R de absorção do modo de estiramento C-O da molécula respectivamente. De modo contrário, o ramo 0R de emissão do laser de  $CO_2$  não coincide com qualquer ramo de absorção do estiramento C-O da molécula. Portanto, para um estudo preliminar podemos eliminar as linhas das bandas 0R e 0P para o bombeamento.

A análise deste espectro, sob o ponto de vista de nossa

pesquisa, nos leva a uma escolha prévia das linhas do  $\text{CO}_2$  que poderemos utilizar como fonte de bombeamento dentro das várias possíveis emissões deste laser.

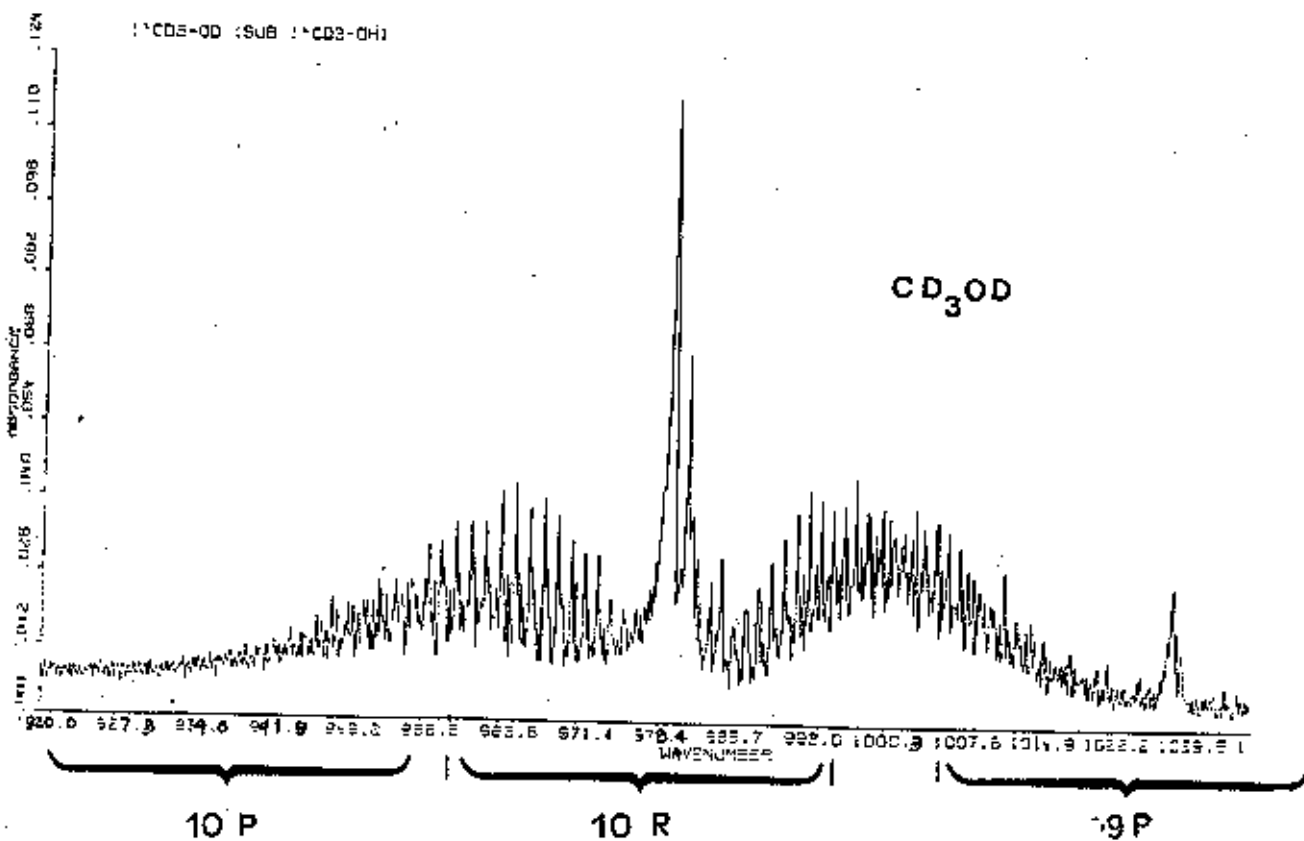


FIGURA [ 18 ]

ESPECTRO DE ABSORÇÃO À TRANSFORMADA DE FOURIER NA REGIÃO DO MODO DE ESTIRAMENTO  $\text{C}-\text{O}$  DA MOLECULA  $\text{CD}_3\text{OD}$  - RESOLUÇÃO  $0,12 \text{ cm}^{-1}$

Outra informação a ser analisada para garantir o sucesso na geração de emissões IVL, é o espectro de absorção do  $\text{CO}_2$  utilizando um laser a DIODO continuamente sintonizável<sup>41</sup>. O espectrômetro utilizado foi um da SPECTRA PHYSICS modelo SP 5000, com a resolução do espectro obtido de  $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ .

A figura [ 19 ] exemplifica a utilidade deste espectro em nossa pesquisa. Na parte (A) é mostrado um registro típico deste espectro de absorção em torno da emissão 10 R(16) do  $\text{CO}_2$  (1) e a curva de calibração do Etalon (2). O *free spectral range* do Etalon é de  $0.016233 \text{ cm}^{-1}$ . O centro da absorção marcada por um "quadrado" está coincidindo, aproximadamente, com o centro da emissão 10 R(16) do  $\text{CO}_2$  enquanto, a absorção assinalada por uma "estrela" se localiza a  $+150 \text{ MHz}$  desse centro. Estes valores foram calculados usando a curva de calibração do Etalon e mostram a possibilidade de se ter emissões novas destas absorções utilizando nosso laser de  $\text{CO}_2$  WG. Na parte (B) da figura 19 registramos: 1- Curva de ganho do laser  $\text{CO}_2$  WG sintonizado na 10 R(16); 2- Espectro fotoacústico de absorção da molécula na própria cavidade IVL. Este espectro fotoacústico, apresenta uma absorção forte central e outra com grande *offset* positivo também forte. A partir destas absorções foi possível identificar duas emissões laser IVL representadas pela curva (3): de  $\lambda = 354.3 \mu\text{m}$ , já conhecida na literatura mas agora possível determinar seu *offset* de  $-25 \text{ MHz}$  e outra emissão nova com  $\lambda = 291.2 \mu\text{m}$  com *offset*  $+110 \text{ MHz}$ . Estes valores, como se observa, estão em boa concordância com aqueles calculados através do espectro de absorção utilizando o laser a DIODO mostrando assim, sua importância como informação prévia.

A figura [ 20 ] apresenta uma situação semelhante a descrita anteriormente. Temos na parte (A) o espectro de absorção com o laser a DIODO na curva (1) em torno da emissão 10 R(28) do  $\text{CO}_2$  e a calibração do Etalon na curva (2). O centro da absorção marcada por um "quadrado" possui *offset* de  $-50 \text{ MHz}$  enquanto a assinalada por uma "estrela" possui  $+170 \text{ MHz}$ . Na parte (B) da figura, temos: 1- Curva de ganho do laser de  $\text{CO}_2$  sintonizado na 10 R(28); 2- Emissão IVL de  $\lambda = 38.1 \mu\text{m}$  e *offset* de  $+130 \text{ MHz}$  e 3 - Emissão IVL de  $\lambda = 122.3 \mu\text{m}$  conhecida na literatura, no entanto, seu *offset* de  $-40 \text{ MHz}$  foi obtido neste trabalho.



Como podemos observar, estes valores medidos através de duas técnicas diferentes - espectro de absorção conseguido com o laser a DIODO e LAMB DIP TRANSFERIDO concordam entre si, dentro da nossa aproximação, o que evidencia a importância de se ter o espectro de absorção da molécula a ser investigada como ponto de partida para a pesquisa de novas emissões IVL.

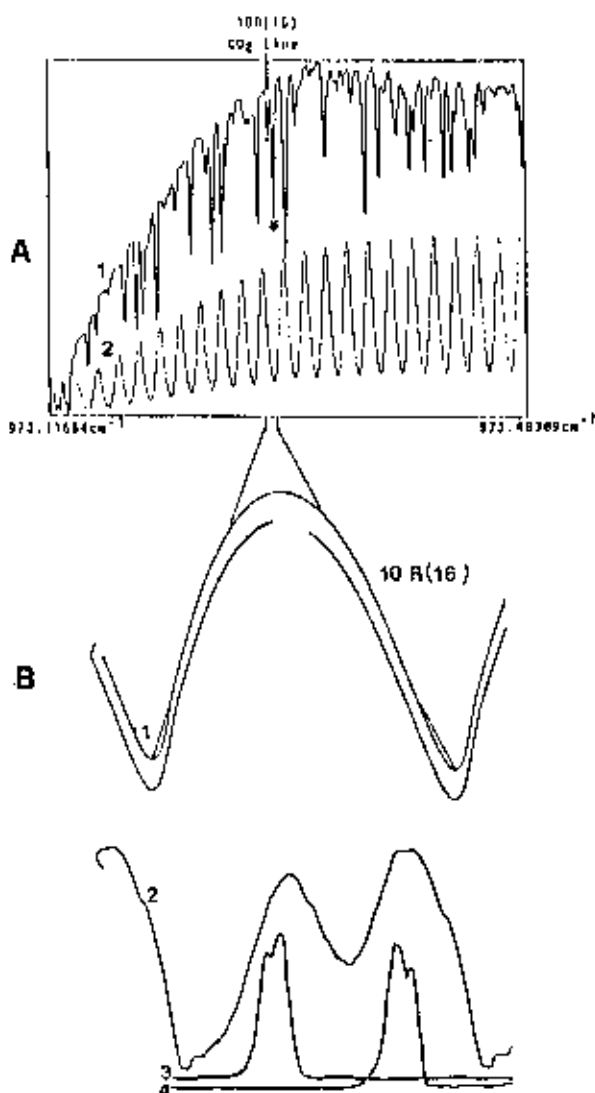


FIGURA [ 19 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CD<sub>3</sub>OD EM TORNO DA LINHA 10 R(16) DO CO<sub>2</sub>

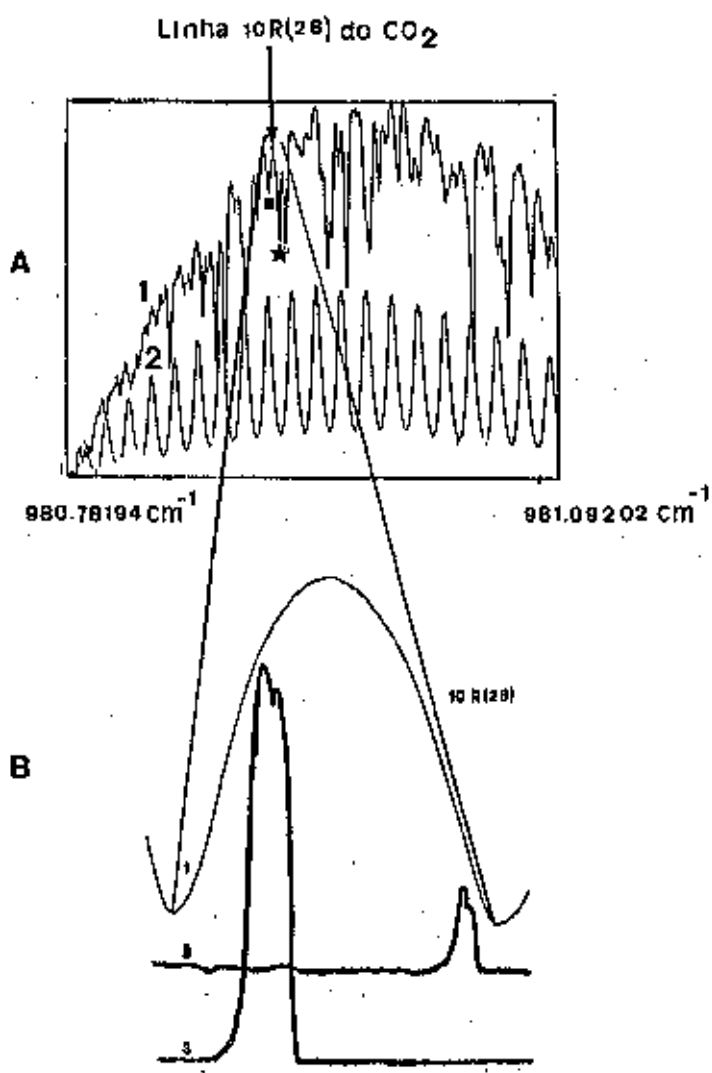


FIGURA [ 20 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CD<sub>3</sub>OD EM TORNO DA LINHA 10 R(28) DO CO<sub>2</sub>

## B - CALIBRAÇÃO DO INTERFERÔMETRO FARRY PEPOT

A existência de um programa de colaboração entre nosso grupo de pesquisa e o grupo de Espectroscopia a Laser da Universidade de Pisa-Italia, possibilitou a calibração de nossa cavidade laser IVL para medidas de comprimento de onda. Esta calibração consiste na medida da frequência com precisão de  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  realizada em Pisa das novas emissões laser IVL fortes identificadas em nosso laboratório<sup>42</sup>, e posterior comparação.

O método utilizado para a medida de frequência é o batimento direto, por detecção heterodina, entre uma emissão laser IVL considerada como referência e a emissão laser IVL para a qual se quer determinar a frequência. A emissão laser IVL denominada referência será aquela que possui frequência conhecida e comprimento de onda próximo ao da emissão com frequência desconhecida.

A tabela [ 2 ] resume as medidas de frequência realizadas em PISA, sendo apresentada da seguinte maneira: na coluna (1) temos a linha de bombeamento do laser de  $\text{CO}_2$ ; na coluna (2) é indicado o *offset* da transição de absorção obtido pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO à partir de nosso experimento; na coluna (3) é mostrado o comprimento de onda determinado após a medida de frequência; na coluna (4) é mostrada a molécula referência para o experimento de batimento; na coluna (5) é indicada a linha do laser de  $\text{CO}_2$  utilizada para bombear a molécula de referência; a coluna (6) é a frequência da emissão de referência; a coluna (7) é a frequência do batimento obtido e na coluna (8) é indicada a frequência obtida para a emissão IVL identificada em nosso experimento.

TABELA ( 2 ) - MEDIDA DE FREQUENCIA PARA EMISSOES IVL EM CD<sub>2</sub>OD \*

LINHA CO <sub>2</sub>	OFFSET (MHz)	λ (μm)	MOLÉC REFER	LINHA CO <sub>2</sub>	FREQU.REF (MHz)	FREQU.BAT (MHz)	FREQ (MHz)
10P10	-92	345.9808	CD3OD	10R04	869,522.7	3,022.50	866,500.2
10P18	-81	210.3108	CH3OH	10R04	1,419,049.3	6,424.30	1,425,473.6
		343.0007	CD3OD	10R04	869,522.7	4,506.00	874,028.7
10R10	+71	454.1941	HCOOH	9R38	653,821.4	6,238.10	660,053.6
10R20	+74	188.9700	CD3OH	10P42	1,591,053.2	4,598.00	1,586,455.2

\* medidas realizadas em PISA-ITALIA

Comparando os valores apresentados na tabela com aqueles medidos em nosso experimento, é possível avaliar a precisão em nossas medidas de comprimento de onda em  $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ .

## C - COMENTÁRIOS SOBRE OS DADOS OBTIDOS PARA CADA LINHA DE BOMBEAMENTO

Emissões laser IVL, utilizando o  $CD_9OD$  como meio ativo, foram obtidas para a maioria das linhas do  $CO_2$  utilizadas para bombeamento. A seguir analisaremos os aspectos determinantes destas emissões IVL observando, como ponto de partida, o espectro de absorção fotoacústico da molécula em estudo registrado na própria cavidade IVL. Como iremos notar, este espectro possui largura de linha limitada DOPPLER, conseqüentemente os picos - máxima amplitude do sinal - podem não coincidir com o centro da absorção da molécula para o caso de superposição de várias transições. Para o cálculo preciso do centro da absorção tendo associada a si linhas de emissão laser, utilizaremos a técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO, como descrita anteriormente. Os valores citados nos comentários a seguir, estão resumidos nas tabelas 3, 4 e 5.

A classificação da intensidade de uma absorção foi feita qualitativamente como: Forte/Intensa, Média ou Fraca. Estas denominações são atribuídas a uma dada absorção em comparação com outras possíveis absorções para a mesma linha de bombeamento.

10 P(06) : O espectro de absorção fotoacústico mostrado na figura [ 21 ] apresenta duas absorções com *offset* em  $-20$  MHz e  $+120$  MHz. Foi feito um estudo sistemático com o laser sintonizado nestas absorções porém não houve emissão de novas linhas laser IVL. Somente uma emissão IVL é conhecida na literatura para esta linha de bombeamento<sup>90</sup>.

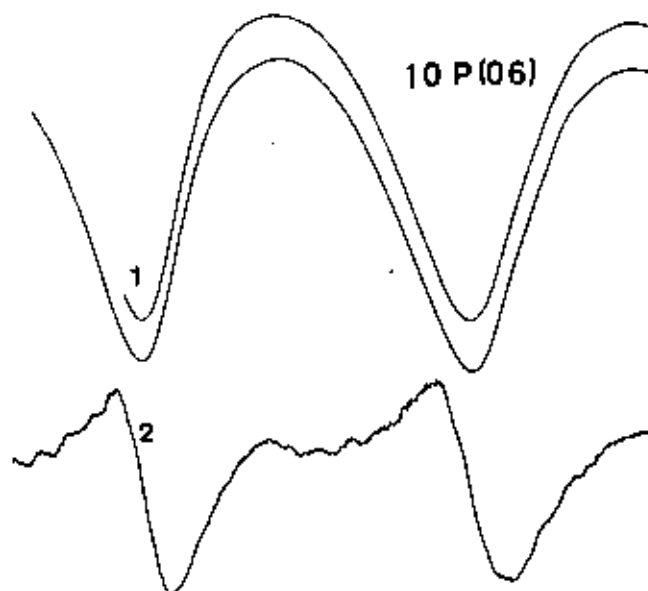


FIGURA [ 21 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO ASSOCIADO À LINHA 10 P(06) DO  $\text{CO}_2$  WG.  
 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;  
 2- Espectro de absorção fotoacústico.

10 P(08) : Esta foi uma das linhas de bombeamento mais interessantes estudadas por apresentar várias emissões novas. Além disso, algumas emissões tem *offset* muito próximos e também longe do centro da linha de emissão do  $\text{CO}_2$ . O estudo desta linha de bombeamento veio como consequência das medidas de absorção saturada realizadas previamente e que serão discutidas no capítulo IV. O espectro fotoacústico mostrado na figura [ 22 ] apresenta duas absorções para os finais do modo do laser: intensa em +100 MHz e média em -120 MHz. A pressão na cavidade foi determinante para que algumas emissões ocorressem, como representado na figura [ 23 ] além do que, um pequeno fluxo do gás pela cavidade foi necessário para a estabilização de certas emissões. Foi observada também, uma emissão IVL correspondente ao  $\text{CD}_3\text{OH}$  previamente conhecida. O *offset* desta emissão obtido pela técnica do LAMB -DIP TRANSFERIDO é de +115 MHz em excelente concordância com o resultado apresentado na referência [21]. A razão para o aparecimento desta emissão IVL é a permanência do gás na cavidade por algum tempo ( ~ 5 min )

possibilitando sua contaminação ( troca de OD por OH ). Desta maneira, têm-se  $CD_9OH$  suficiente dentro da cavidade para que a forte transição de absorção em +115 MHz ocorra, com conseqüente emissão laser da linha de  $\lambda = 370.0 \mu m$ . Um total de sete novas emissões IVL, todas tendo grande *offset* para as transições de absorção, foram identificadas para esse bombeamento. Anteriormente, somente uma emissão IVL era conhecida, com *offset* central, na literatura <sup>90</sup> para esta linha de bombeamento. Estes resultados, mostram a importância da utilização dos lasers guia de onda ( com sua grande sintonizabilidade ) no bombeamento óptico de novas transições de absorção com *offset* fora do intervalo de frequência coberto por lasers de  $CO_2$  convencionais.

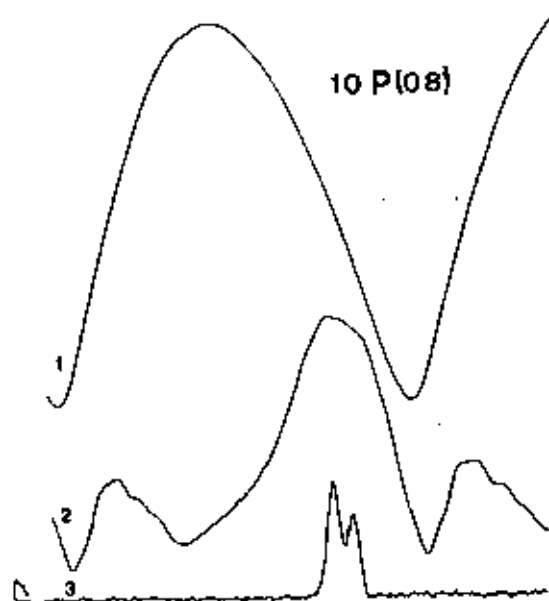


FIGURA [ 22 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 P(08) DO  $CO_2$  WG.  
 1- Curva de ganho do  $CO_2$  WG;  
 2- Espectro de absorção fotoacústico;  
 3- Emissão IVL e LDT de  $295.3 \mu m$  ( +91 MHz ).

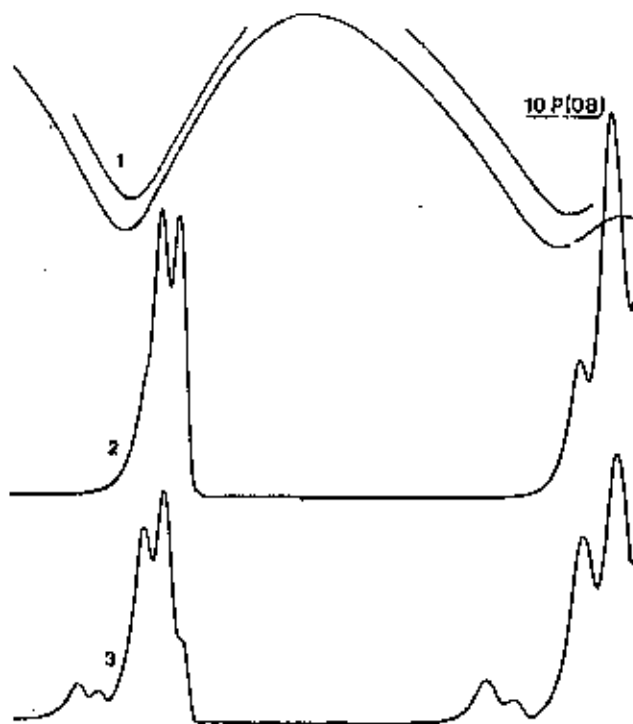


FIGURA I 23 1 - DEPENDENCIA DA EMISSÃO LASER IVL COM A PRESSÃO.

- 1- Curvas de ganho do CO<sub>2</sub> WG sintonizado na linha 10 P(08);
- 2- Emissão IVL e LDT em 313.3 μm para P = 160 mTorr;
- 3- Emissões IVL simultâneas para P = 80 mTorr.

10 P(10) : O espectro de absorção fotoacústico registrado com a pressão na cavidade mantida constante de 110 mTorr, apresenta uma forte absorção com *offset* de - 90 MHz, como mostrado na figura I 24 1. A precisão deste *offset* é devido ao aparecimento de um LAMB-DIP no centro desta absorção. Acreditamos que o sucesso na observação deste sinal fotoacústico Sub-Doppler, obtido pela primeira vez na própria cavidade, é devido a: a- perfeito alinhamento entre a fonte de bombeamento e a cavidade FABRY-PEROT; b- preciso alinhamento conseguido para esta cavidade acarretando efeitos de saturação do meio ativo, como descritos anteriormente; c- pressão ótima de trabalho na cavidade. Esta absorção é responsável pela identificação de duas novas emissões IVL com



*offset*, conseguido pela técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO, de -92 MHz em excelente concordância com o valor obtido através do espectro fotoacústico. Estes foram os primeiros resultados a nos motivarem para a realização dos experimentos de espectroscopia fotoacústica SubDoppler fora da cavidade. Quatro emissões são conhecidas na literatura para esta linha de bombeamento<sup>30,49,44</sup> todas com *offset* central.

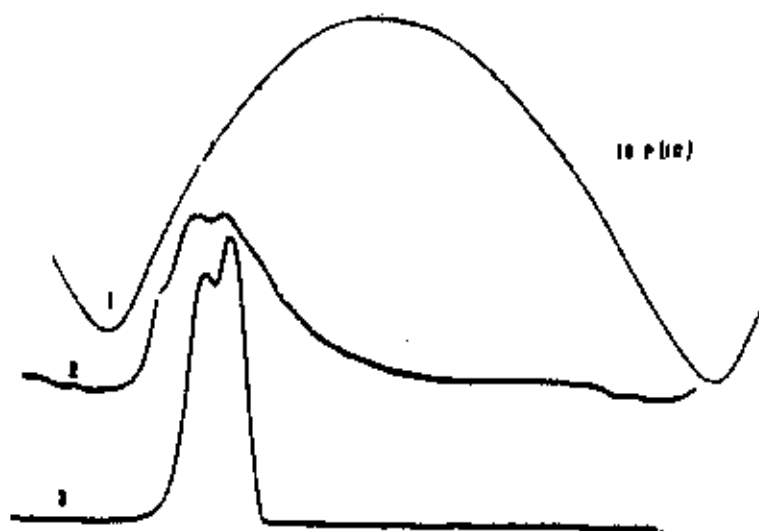


FIGURA [ 24 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 P(10) DO CO<sub>2</sub> WG.

- 1- Curva de ganho do CO<sub>2</sub>;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico com o LAMB-DIP;
- 3- Emissão IVL e LDT em 188.1 μm ( -92 MHz ).

10 P(12) : Duas absorções no final do modo do laser são apresentadas pelo espectro fotoacústico mostrado na figura [ 25 ]. Duas emissões IVL foram observadas a partir destas absorções porém, associadas à molécula de CD<sub>3</sub>OH já conhecidas<sup>21</sup>. O *offset* destas absorções obtidos através da técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO foi de : -127 MHz e +132 MHz, em boa concordância com os valores relatados na referência 21. Não há emissões conhecidas na literatura para esta linha de bombeamento. Foi feito um registro do modo do laser a partir da saída de ordem zero de sua rede de difração. Podemos reconhecê-lo pela instabilidade apresentada devida a problemas de retorno da radiação de

bombeamento ao próprio  $\text{CO}_2$  WG.

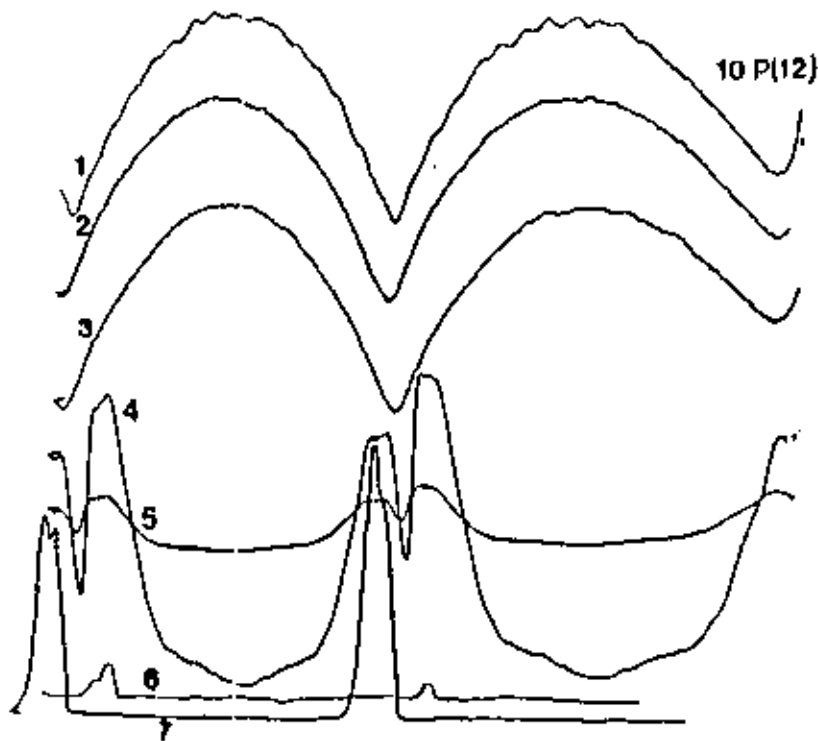


FIGURA [ 25 ] - CURVA DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  WG NA LINHA 10 P(12)

1- com retorno; 2-3 sem retorno;

4-5- Espectros de absorção fotoacústico;

6- Emissão IVL e LDT do  $\text{CD}_9\text{OH}$  em  $172.7 \mu\text{m}$  (-127MHz)

7- Emissão IVL e LDT do  $\text{CD}_9\text{OH}$  em  $147.4 \mu\text{m}$  (+132MHz)

10 P(14) : O espectro de absorção fotoacústico registrado com pressão na cavidade mantida constante de 180 mTorr apresenta uma forte absorção em +100 MHz evidenciada também pelo LAMB-DIP presente no centro desta absorção. A figura [ 26 ] mostra este espectro. Com o laser em regime contínuo e sintonizado nesta absorção, não houve nenhuma emissão IVL porém, mantendo o gás em pequeno fluxo pela cavidade e agora com o bombeamento em regime pulsado foi possível identificar uma nova emissão IVL. Este fato exemplifica uma das vantagens de se utilizar o laser de bombeamento em regime pulsado. A literatura menciona somente uma emissão para esta linha de bombeamento<sup>90</sup>

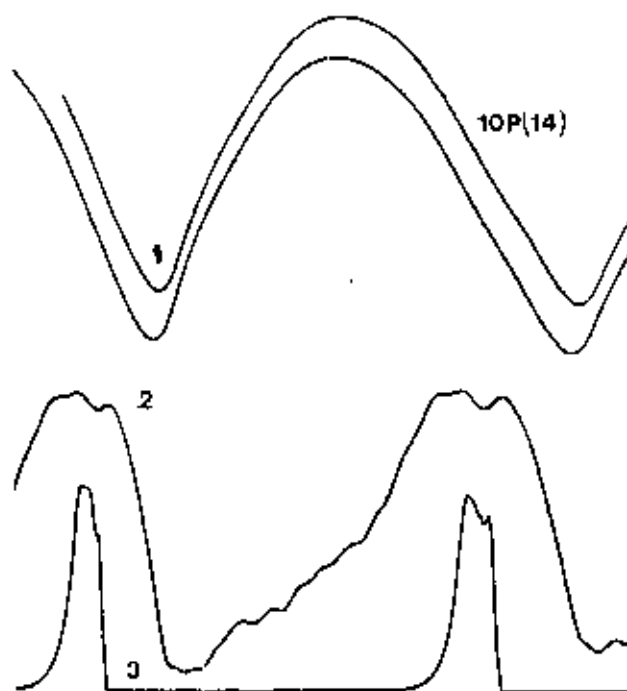


FIGURA ( 26 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 P(14) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico com LAMB-DIP;
- 3- Emissão IVL e LDT em  $357.1 \mu\text{m}$  ( +98 MHz ).

10 P(16) : Somente uma emissão é conhecida na literatura para este bombeamento<sup>90</sup>. O espectro de absorção fotoacústico obtido com a pressão mantida constante de 200 mTorr, mostrado pela figura ( 27 ), apresenta três LAMB-DIPS: -92 MHz, +20 MHz e +120 MHz. Estas absorções foram bombeadas sistematicamente pelo  $\text{CO}_2$  WG em regime pulsado porém somente a emissão IVL já conhecida<sup>90</sup> e associada à transição de +20 MHz foi observada. Este valor foi obtido usando a técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO e esta em boa concordância com o valor obtido pelo LAMB-DIP do espectro de absorção fotoacústico.

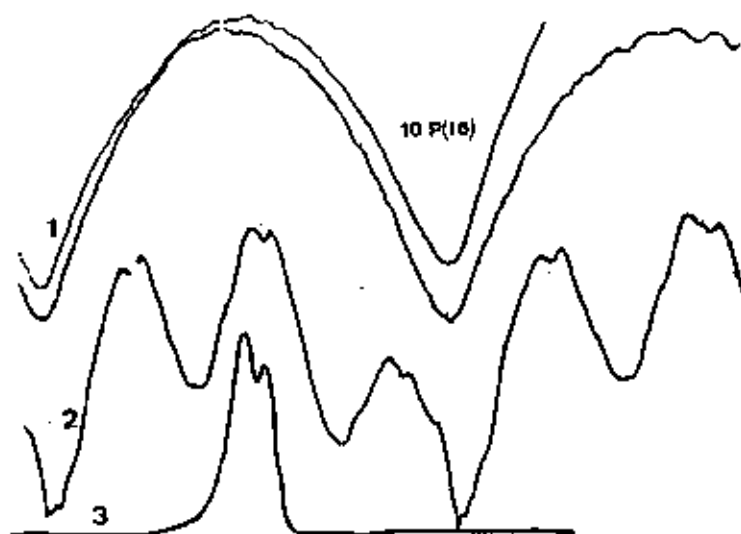


FIGURA [ 27 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS A LINHA 10 P(16) DO  $\text{CO}_2$  WG.

1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;

2- Espectro de absorção fotoacústico com LAMB-DIPS

3- Emissão IVL e LDT em  $329.9 \mu\text{m}$  ( +20 MHz ).

10 P(16) : Não há emissões IVL conhecidas anteriormente para este bombeamento. Com o gás mantido na cavidade à pressão constante de 200 mTorr foi registrado o espectro de absorção fotoacústico representado na figura [ 28 ]. Este espectro apresenta uma forte absorção, também evidenciada por um LAMB-DIP em -80 MHz. Com o laser em regime contínuo sintonizado nesta absorção identificamos uma nova emissão IVL e posteriormente, em regime pulsado, outra nova emissão IVL foi possível ser determinada para a mesma absorção. O *offset* destas emissões obtido pela técnica do LAMB-DIP TRANSFERIDO é -81 MHz em excelente concordância com o valor obtido através do LAMB-DIP do espectro de absorção fotoacústico.

Utilizamos uma dessas emissões para estudar qualitativamente a simetria do LAMB-DIP TRANSFERIDO da emissão IVL quando pequenas variações são feitas na sintonização da cavidade IVL, através do micrômetro. Observando a figura [ 29 ] notamos que a simetria deste LAMB-DIP se altera e sua " localização " não. Este fato ocorre porque o centro do LAMB-DIP TRANSFERIDO depende somente do *offset* da transição de absorção, com respeito ao centro da linha do  $\text{CO}_2$  WG, enquanto sua simetria está associada a sintonização da cavidade<sup>6</sup>.

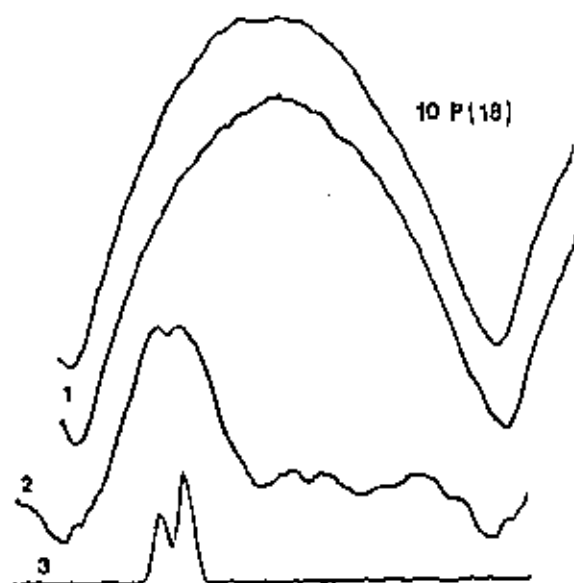


FIGURA [ 28 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS A LINHA 10 P(18) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico com LAMB-DIP;
- 3- Emissão IVL e LDT em  $\approx 10.6 \mu\text{m}$  (  $-61 \text{ MHz}$  ).

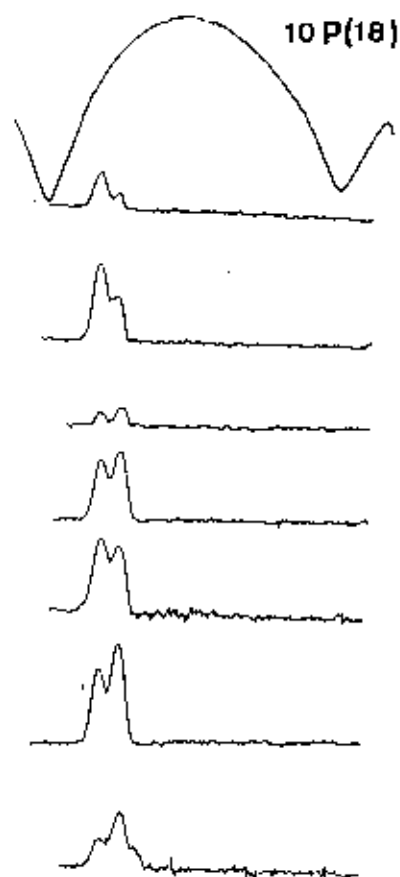


FIGURA [ 29 ] - SIMETRIA DO LAMB-DIP TRANSFERIDO

- 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG sintonizado na linha 10 P(18);
- 2- Emissão IVL e LDT em  $344.3 \mu\text{m}$  ( -81 MHz ).

10 P(20) : O espectro de absorção fotoacústico apresenta três absorções como mostrado na figura [ 30 ]: uma média em +100 MHz, uma fraca em -10 MHz e outra intensa em -120 MHz. Conseguimos identificar duas emissões IVL novas para o laser sintonizado na absorção de maior *offset* (-120 MHz). Somente uma emissão IVL era conhecida para esta linha de bombeamento<sup>80</sup>, associada ao *offset* central.

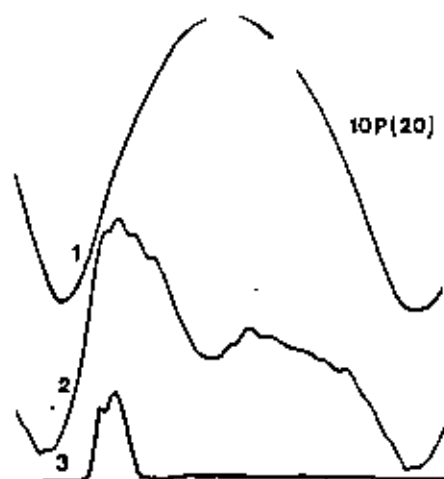


FIGURA ( 30 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 P(20) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico;
- 3- Emissão IVL e LDT em  $228.8 \mu\text{m}$  ( -126 MHz ).

10 P(22) : Três absorções são obtidas pelo espectro de absorção fotoacústico registrado: +120 MHz, +15 MHz e -60 MHz e apresentadas na figura ( 31 ). Quatro novas emissões IVL foram identificadas para este bombeamento em regime pulsado : duas a partir da absorção do final do modo do laser (+120 MHz) e duas da absorção com *offset* negativo (-60 MHz). Para esta linha de bombeamento se conhecia somente uma emissão IVL na literatura <sup>24</sup> provavelmente associada a transição de absorção central.

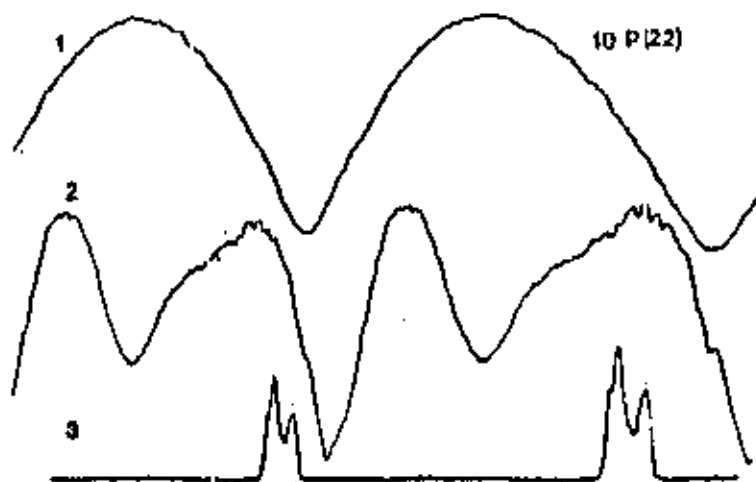


FIGURA [ 31 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS A LINHA 10 P(22) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico;
- 3- Emissão IVL e LDT em  $174.2 \mu\text{m}$  (  $+130 \text{ MHz}$  ).

10 P(24) : O espectro de absorção fotoacústico apresenta uma absorção intensa em  $-20 \text{ MHz}$  e outra fraca em  $+115 \text{ MHz}$ . Identificamos uma emissão IVL quando a absorção central é bombeada porém pertence a molécula do  $\text{CD}_9\text{OH}^a$ . Um estudo sistemático foi realizado com o laser sintonizado na absorção de  $+115 \text{ MHz}$  sem, no entanto, obter novas emissões IVL. Para este bombeamento não há emissões conhecidas na literatura.

10 P(26) : Três absorções são obtidas pelo espectro de absorção fotoacústico registrado: Uma em  $-20 \text{ MHz}$ , uma em  $+15 \text{ MHz}$  e outra em  $+90 \text{ MHz}$ . Sistemático estudo foi feito para essas absorções sem, no entanto, obter sucesso na geração de novas emissões laser IVL. Este bombeamento não apresenta nenhuma emissão IVL na literatura.

10 P(28) : Este bombeamento não apresenta nenhuma emissão IVL na literatura apesar do espectro de absorção fotoacústico indicar absorções em : uma em  $-120 \text{ MHz}$ , uma em  $+15 \text{ MHz}$  e outra em  $+130 \text{ MHz}$ . Não foi identificada nenhuma emissão IVL para esta linha de bombeamento.



10 P(30) : São conhecidas três emissões para este bombeamento<sup>30</sup>. O espectro de absorção fotoacústico apresenta absorções em: -90 MHz; central ( 0 MHz ) e em +60 MHz, todas com aproximadamente mesma intensidade. Não foi possível identificar nenhuma emissão IVL nova para estas absorções.

10R(04) : O espectro de absorção fotoacústico indica três absorções em -70 MHz, -10 MHz e +70 MHz. Na literatura são conhecidas três emissões para este bombeamento<sup>20,30,45</sup>. Observamos uma destas emissões com  $\lambda = 344.8 \mu\text{m}$  [45] e seu *offset*, medido neste trabalho pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO é de -26 MHz.

10 R(06) : O espectro de absorção fotoacústico apresenta uma absorção central ( +20 MHz ) e outra em + 100 MHz. Há uma emissão na literatura conhecida para esta linha de bombeamento<sup>45</sup>. Não identificamos novas emissões em correspondência a estas absorções.

10 R(08) : O espectro de absorção fotoacústico apresenta duas fortes absorções nos finais do modo do laser (  $\sim -140$  MHz e  $\sim +100$  MHz ) e outra média central ( 0 MHz ). As fortes absorções sempre exibem emissões correspondentes ao  $\text{CD}_9\text{OH}$  que possui várias emissões para este bombeamento<sup>21</sup>. Há uma emissão conhecida<sup>30</sup> na literatura em correspondência a absorção central associada ao  $\text{CD}_9\text{OD}$ .

10 R(10) : A figura I 32 I mostra o espectro de absorção fotoacústico e as emissões IVL associadas. Foram possíveis três novas emissões IVL: duas em -91 MHz e uma em +71 MHz. A conhecida emissão central de  $227 \mu\text{m}$  [29] também foi observada e seu *offset* determinado neste trabalho. Cinco emissões eram conhecidas<sup>20,31,45</sup> para esta linha de bombeamento.

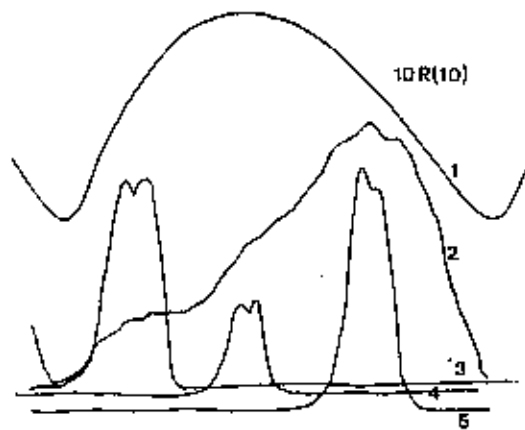


FIGURA [ 32 ] - 1- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÕES IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 R(10) DO  $\text{CO}_2$  WG.

1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;

2- Espectro de absorção fotoacústico;

EMISSIONES IVL e LDT: 3- em  $76.6 \mu\text{m}$  ( -91 MHz )

4- em  $227.9 \mu\text{m}$  ( 0 MHz ) e 5- em  $455.2 \mu\text{m}$  (+71 MHz).

10 R(12) : Uma forte absorção com *offset* grande ( +120 MHz ) e outra menos intensa central ( 0 MHz ) foram identificadas através do espectro de absorção fotoacústico. Com o laser sintonizado na absorção de +120 MHz observamos uma emissão correspondente ao  $\text{CD}_9\text{OH}$ . Associado a absorção central, encontramos a emissão IVL já conhecida de  $414 \mu\text{m}$  [43] com seu *offset* obtido neste trabalho pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO em +18 MHz. O pequeno fluxo foi também mantido para estabilização desta emissão assim como eliminação da correspondente ao  $\text{CD}_9\text{OH}$ . Cinco emissões são conhecidas para esta linha de bombeamento na literatura <sup>20, 91, 49, 45</sup>.

10 R(14) : O espectro de absorção fotoacústico foi registrado para duas situações distintas como apresentado na figura ( 33 ): para o gás estacionário e em fluxo pela cavidade. Na primeira situação, duas absorções são apresentadas : uma forte com *offset* -50 MHz e outra média em +80 MHz. Para a segunda situação, notamos um sensível decréscimo na absorção com *offset* -50 MHz enquanto a outra (+80 MHz) permanece como na situação anterior. Nota-se também, nesta situação, outra fraca absorção em -115 MHz. Estes fatos evidenciam a existência de uma outra espécie contaminando o  $\text{CD}_9\text{OD}$ . De fato, mantendo o gás estacionário na cavidade observamos uma

emissão correspondente à absorção de -50 MHz associada ao  $CD_3OH$  ( $387.7 \mu m$ )<sup>41</sup>. Pelo bombeamento das absorções correspondentes ao  $CD_3OD$ , foi possível identificar duas novas emissões: uma associada a transição em -115 MHz e outra associada a transição em +80 MHz. Um total de quatro emissões eram conhecidas na referência 30 para esta linha de bombeamento.

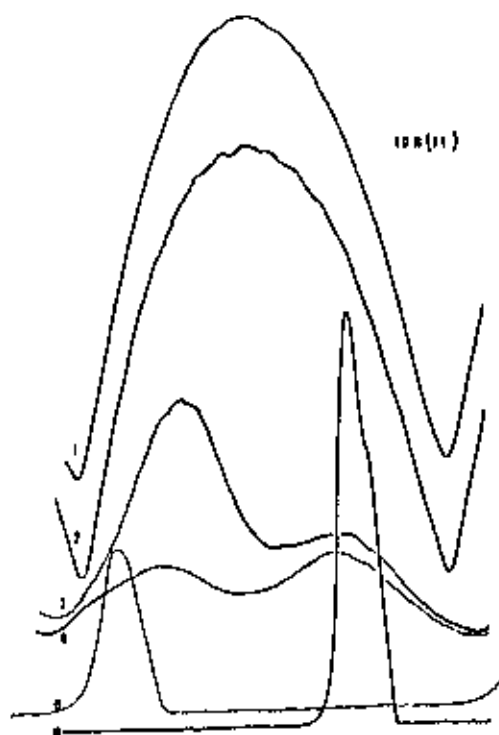


FIGURA ( 33 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 R(14) DO  $CO_2$  WG

- 1- 2- Curvas de ganho do  $CO_2$  WG;  
Espectro de absorção fotoacústico
- 3- Com o gás mantido na cavidade;
- 4- Com o gás em pequeno fluxo pela cavidade;
- 5- Emissão IVL e LDT em  $290.8 \mu m$  ( +84 MHz );
- 6- Emissão IVL e LDT em  $182.1 \mu m$  ( -114 MHz ).

10 R(16) : Este bombeamento foi estudado preliminarmente através do espectro de absorção obtido com laser a DIODO descrito com detalhes no item A deste capítulo. Utilizando, agora, o espectro de absorção fotoacústico duas absorções são apresentadas: central e em +110 MHz. Uma emissão conhecida<sup>45</sup> foi encontrada associada à absorção central. A determinação do *offset* pela técnica do LAMB

DIP TRANSFERIDO foi possível neste trabalho e seu valor é de -25 MHz. Com o gás mantido em fluxo a 200 mTorr, identificamos uma nova emissão em correspondência à absorção em +110 MHz. Estas emissões estão representadas na figura [ 19 ]. Quatro linhas IVL eram conhecidas na literatura para esta linha de bombeamento<sup>45</sup>.

10 R(18) : Cinco emissões são conhecidas na literatura para este bombeamento<sup>20,30,31,46</sup>. Em +130 MHz e +20 MHz estão localizadas as absorções apresentadas pelo espectro de absorção fotoacústico. A emissão IVL conhecida de 41  $\mu\text{m}$  foi observada estando associada a absorção central. A figura [ 34 ] mostra esta emissão com *offset* +6 MHz determinado neste trabalho.

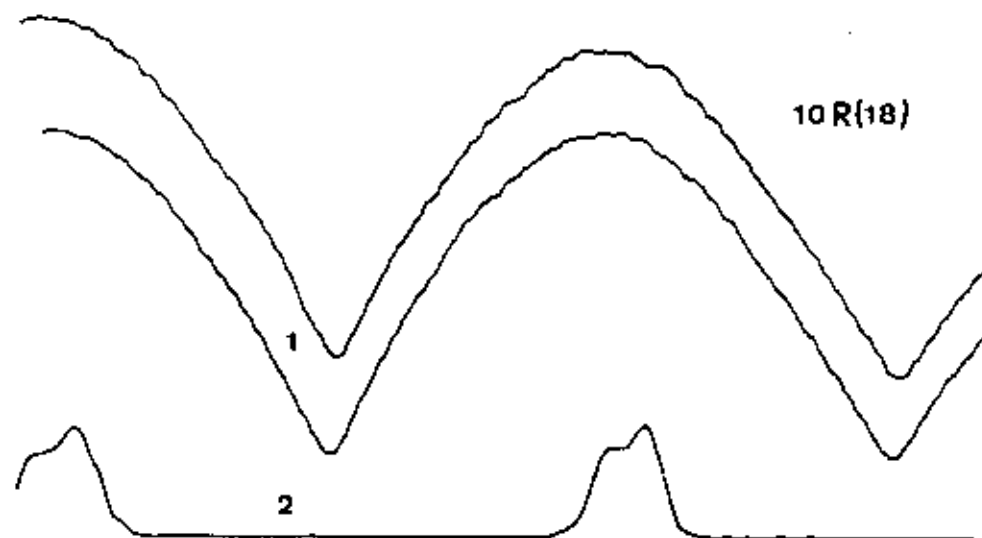


FIGURA [ 34 ] - 1 - Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG sintonizado na 10 R(18);

2 - Emissão IVL e LDT em 41  $\mu\text{m}$  ( +6 MHz ).

10 R(20) : O espectro de absorção fotoacústico apresenta três absorções : uma forte em +80 MHz, uma média em -130 MHz e outra fraca em -90 MHz. A figura [ 35 ] mostra este espectro. Duas emissões novas IVL foram possíveis de serem identificadas associadas a estas absorções. Uma emissão IVL é conhecida na literatura<sup>45</sup>.

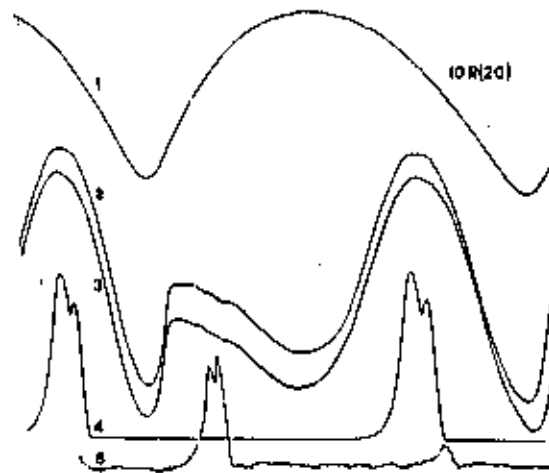


FIGURA ( 35 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 R(20) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2-3- Espectro de absorção fotoacústico;
- 4- Emissão IVL e LDT em  $169.1 \mu\text{m}$  ( +74 MHz );
- 5- Emissão IVL e LDT em  $108.5 \mu\text{m}$  ( -82 MHz ).

10 R(22) : Na literatura se conhece duas emissões para este bombeamento<sup>31,45</sup>. O espectro de absorção fotoacústico apresenta duas absorções: uma forte em -67 MHz e outra fraca em -20 MHz . Foi possível identificar duas novas emissões através da sintonização do  $\text{CO}_2$  na absorção de -67 MHz. A figura ( 36 ) mostra uma destas emissões.

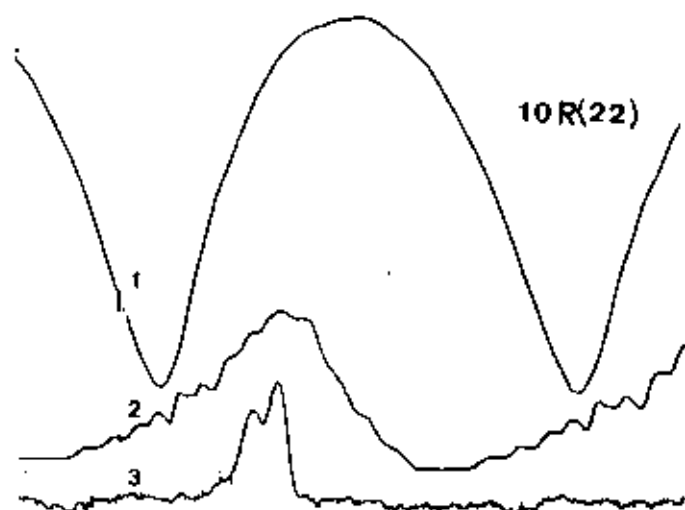


FIGURA [ 36 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÃO IVL ASSOCIADOS À LINHA 10 R(22) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2- Espectro de absorção fotoacústico;
- 3- Emissão IVL e LDT em  $361.2 \mu\text{m}$  (  $-62 \text{ MHz}$  ).

10 R(24) : A figura [ 37 ] mostra o espectro de absorção fotoacústico para este bombeamento. Duas fortes absorções em  $-100 \text{ MHz}$  e  $+50 \text{ MHz}$  são apresentadas com evidência do LAMB DIP exibido pela absorção de  $-100 \text{ MHz}$ . Duas novas emissões IVL foram possíveis associadas a esta absorção. O *offset* da transição de absorção obtido pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO foi de  $-103 \text{ MHz}$  em excelente concordância com o valor do espectro fotoacústico. A emissão de  $184.8 \mu\text{m}$  conhecida foi observada e seu *offset* medido é de  $+55 \text{ MHz}$ . Este bombeamento possui sete emissões conhecidas na literatura<sup>90, 49, 45</sup> com destaque para a de  $\lambda = 2923 \mu\text{m}$  [30]. Este é um dos maiores comprimento de onda de emissões no IVL.

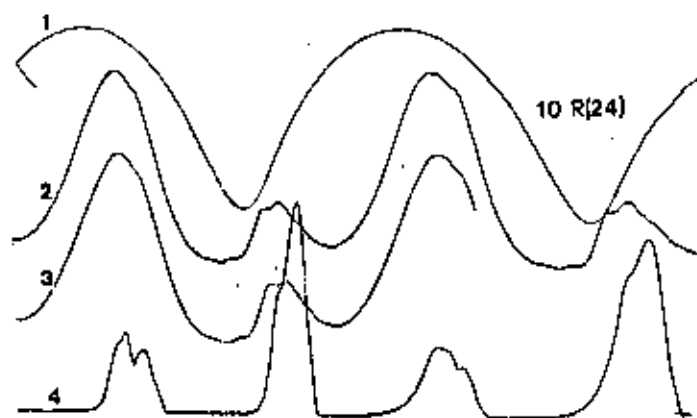


FIGURA 37 1 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO E EMISSÕES IVL ASSOCIADOS A LINHA 10 R(24) DO  $\text{CO}_2$  WG.

- 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG;
- 2-3- Espectro de absorção fotoacústico com LAMB DIP;
- 4- Emissões IVL e LDT em  $214.6 \mu\text{m}$  ( - 103 MHz ) e  $184.8 \mu\text{m}$  ( +55 MHz ).

10 R(26) : Este bombeamento apresenta sete emissões conhecidas na literatura<sup>30,49,45</sup>. O espectro de absorção fotoacústico apresenta uma forte absorção em -125 MHz e outra média em -85 MHz além de uma fraca central. Foi possível obter uma nova emissão IVL em correspondência a transição de absorção de -125 MHz.

10 R(28) : Este bombeamento foi estudado preliminarmente com a utilização do espectro de absorção através do laser à DIÓDO descrito com detalhes no item A deste capítulo. Com o espectro de absorção fotoacústico, identificamos duas fortes absorções em +125 MHz e +100 MHz, uma média em -45MHz e outra fraca em -90 MHz. Uma nova emissão laser em correspondência a absorção de +125 MHz foi possível. O comprimento de onda desta emissão é de  $36.1 \mu\text{m}$  sendo o menor valor medido neste trabalho. Foi observado também uma emissão já conhecida<sup>45</sup> e o seu *offset* medido neste trabalho é de -40 MHz. Na literatura se conhece cinco emissões IVL para este bombeamento<sup>49,45</sup>.

10 RC30) : Esta linha de bombeamento foi uma das mais interessantes estudadas neste trabalho devido as dificuldades apresentadas para a completa caracterização das várias novas emissões identificadas. Importantes aspectos foram envolvidas na tentativa de solucionar as dúvidas apresentadas. Usaremos este bombeamento para exemplificar os problemas que geralmente ocorrem neste tipo de pesquisa e discutiremos sobre as soluções possíveis para contorná-los. Chamamos atenção ainda, que também foi uma linha de bombeamento estudada como consequência dos resultados de espectroscopia fotoacústico SubDoppler, que serão discutidos no capítulo seguinte.

A complexidade deste bombeamento pode ser notada pela análise do espectro fotoacústico registrado na figura ( 38 ). Ocorre absorção por praticamente todo o intervalo de sintonização do laser. Na verdade, várias absorções estão sendo excitadas por este bombeamento e traduzidas em um sinal fotoacústico com grande largura de linha. A explicação para este fato é a coincidência entre a linha de bombeamento e fortes absorções pertencentes ao ramo Q do estiramento C-O da molécula (ver item A deste capítulo).

FIGURA 39 - Esta figura apresenta em (2) várias emissões oscilando para a cavidade fixa na mesma posição de sintonização. Este tipo de situação ocorre porque estas emissões possuem comprimento de onda curto e/ou próximos. Através da variação somente da pressão na cavidade podemos eliminar algumas emissões privilegiando outras, o que é visto em (3) e (4).

FIGURA 40 - Esta figura apresenta várias emissões para a cavidade em outra posição diferente da situação anterior. Em (2) é mostrado duas emissões com o LAMB-DIP-TRANSFERIDO associado: de  $99.7\mu\text{m}$  (-122MHz) e  $68.7\mu\text{m}$  (+20MHz) associada ao  $\text{CD}_9\text{OH}$  [21]. Isto mostra outra dificuldade deste bombeamento; a forte absorção central pertence ao  $\text{CD}_9\text{OH}$ . Em (3), alterando a sintonização da cavidade foi possível eliminar a emissão em -122MHz mantendo a do  $\text{CD}_9\text{OH}$ . Fica claro, pela situação anterior, a necessidade de se encontrar a melhor sintonização da cavidade para facilitar a identificação de uma dada emissão, principalmente para aquelas que apresentam vários modos longitudinais. FIGURA 41 - Esta figura



apresenta em (2) uma outra emissão nova identificada de  $125.9\mu\text{m}$  ( $-136\text{MHz}$ ). Isto demonstra a eficiência do uso de um laser com grande sintonizabilidade. Linhas como esta são difíceis de serem caracterizadas pois, o bombeamento nesta região se faz com baixa potência (principalmente para as linhas do  $\text{CO}_2$  menos intensas) devido ao final do modo. Entretanto, com o laser em regime pulsado temos a possibilidade de aumentar a potência e, então, favorecer as emissões de final de modo.

FIGURA 42 - Com a cavidade na mesma sintonização da situação anterior, observamos a emissão de  $125.9\mu\text{m}$  em (2). Ajustando a cavidade para outra posição, ainda temos a emissão de  $125.9\mu\text{m}$ , no entanto, esta nova posição favorece também a oscilação de outra linha nova de  $80.1\mu\text{m}$  em  $-80\text{MHz}$  como ilustrado em (3). Alterando novamente a posição da cavidade a emissão de  $80.1\mu\text{m}$  é eliminada mas surge outra linha também nova, mais próxima a de  $125.9\mu\text{m}$ , com comprimento de onda de  $100.0\mu\text{m}$  mostrada em (4).

FIGURA 43 - Na tentativa de sintonizar melhor a emissão de  $100.0\mu\text{m}$  para determinar seu *offset* precisamente, ajustamos a cavidade para outra posição. Nesta situação, representado em (2), seu valor é obtido em  $+114\text{MHz}$ . Além disso, outras emissões com *offset* negativo são favorecidas a oscilarem. Estas emissões também são novas e o comprimento de onda medido resultou em :  $77.1\mu\text{m}$  e  $76.7\mu\text{m}$ . Apesar da determinação do comprimento de onda, podemos somente avaliar os respectivos *offsets*. Em (3) apenas a de  $77.1\mu\text{m}$  oscila para outra posição particular da cavidade. O valor do *offset* desta emissão, agora possível, é  $-100\text{MHz}$ . Podemos notar também um resíduo da emissão de  $100.0\mu\text{m}$  a  $+114\text{MHz}$ . Os valores dos comprimentos de onda destas emissões são próximos o que acarreta uma dificuldade na sintonização da cavidade para permitir a oscilação de apenas uma delas.

FIGURA 44 - O *offset* associado a emissão de  $76.7\mu\text{m}$  não foi possível ser determinado na situação anterior. É mostrado em (2) uma adequada posição para a cavidade que nos permite obtê-lo em  $-90\text{MHz}$ . Além da determinação deste *offset*, ocorre também a oscilação de outra emissão de *offset* positivo. A intensidade desta emissão é baixa e dificultou a medida de seu comprimento de onda. Seu valor estimado é de  $125 \pm 5\mu\text{m}$  com *offset* de  $+114\text{MHz}$ , ou

seja, esta linha oscila junto ( mesmo *offset* ) com a de  $100.0 \mu\text{m}$ .

FIGURA 45 - Em (2), fica claro o LAMB-DIP-TRANSFERIDO associado à emissão de  $100.0 \mu\text{m}$  (+114 MHz) e as outras emissões de *offsets* negativos já mencionadas anteriormente. Esta situação foi conseguida pela adequada sintonização da cavidade.

FIGURA 46 - Nesta figura é representado a importância do polarizador e da pressão para a caracterização completa de uma emissão IVL. Em (2) nós temos as emissões em -90 MHz e -80MHz oscilando para a cavidade fixa (são de comprimentos de onda próximos) com o polarizador ajustado na condição (//). Em (3) o polarizador foi ajustado para (⊥) e notamos um decréscimo na emissão em -80 MHz (o pico mais próximo do centro diminui). Fica evidente então, a diferença de polarização destas emissões:  $78.7 \mu\text{m}$  (⊥) em -90 MHz e  $80.1 \mu\text{m}$  (//) em -80 MHz. Em (4) variamos a pressão na cavidade e mantemos o polarizador ajustado em (//) favorecendo assim, a emissão de  $80.1 \mu\text{m}$ . Em (5), mantendo a pressão anterior, ajustamos o polarizador para (⊥). Consequentemente, o sinal diminuiu confirmando a polarização (//) desta emissão atribuída anteriormente. Estas situações apresentadas exemplificam a importância do uso do polarizador como um dispositivo que pode nos auxiliar na caracterização de uma dada emissão.

FIGURA 47 - Nesta figura temos duas emissões IVL oscilando juntas para a cavidade fixa. Uma foi possível obter seu *offset* através da técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO em +75 MHz porém, se apresentou fraca para uma medida precisa de seu comprimento de onda. A outra emissão, com *offset* ~140 MHz também possui baixa intensidade impossibilitando a medida precisa de seu comprimento de onda. Estas emissões deverão ser reestudadas futuramente utilizando-se outras técnicas que propiciem uma caracterização exata.

Existem ainda, outras situações importantes que auxiliam a caracterização de uma determinada emissão. Entre estes, podemos destacar: O uso de absorvedores calibrados e o ajuste adequado para o espelho de acoplamento da emissão IVL. Os absorvedores são opacos para radiação de pequeno comprimento de onda (  $< 100 \mu\text{m}$  )

Seu uso é determinante quando várias emissões oscilam para o mesmo *offset* porém de comprimentos de onda bem distintos. Eles também, permitem avaliar qualitativamente o comprimento de onda de uma emissão identificada. Esta prévia avaliação é importante para orientar a realização da medida do comprimento de onda. O espelho de acoplamento para extração da emissão IVL, também nos ajuda pois com seu ajuste (variação de sua distância ao centro da cavidade) é possível favorecermos a oscilação de uma linha com um determinado comprimento de onda.

Como se pode notar, a identificação e caracterização de uma dada emissão IVL muitas vezes envolve vários parâmetros que podem ser ajustados convenientemente para se obter precisas informações a seu respeito. As situações descritas ocorreram para a maioria das linhas de bombeamento utilizadas neste trabalho.

Concluindo, este bombeamento forneceu seis novas emissões IVL com comprimento de onda em torno de  $100\mu\text{m}$  com *offset* fora da curva de ganho de laser de  $\text{CO}_2$  convencional.

Não restam dúvidas que as variáveis utilizadas para estudar os problemas associados a esta linha de bombeamento (pressão, polarizador, posição do espelho de acoplamento, absorvedores calibrados e outros) favorecem em muito o difícil estudo deste bombeamento. Além disto, estes mesmos artifícios foram utilizados como auxílio em várias outras situações encontradas neste trabalho.

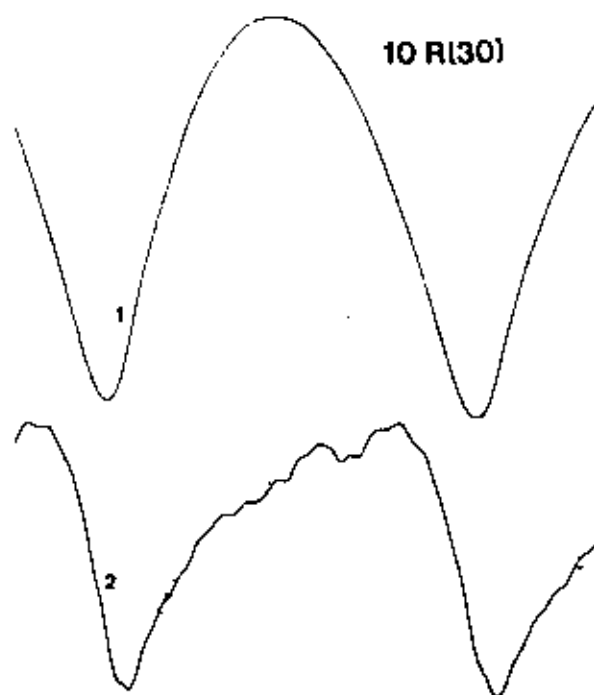


FIGURA [ 38 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Espectro de absorção fotoacústico.

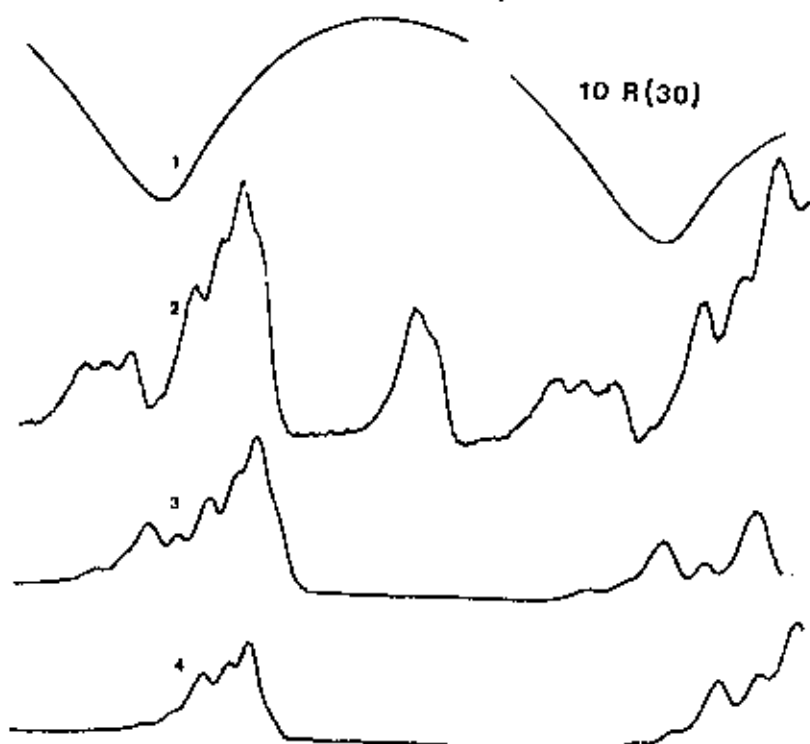


FIGURA [ 39 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 Emissões IVL com cavidade fixa:  
 2- 280 mTorr ; 3- 200 mTorr ; 4- 100 mTorr

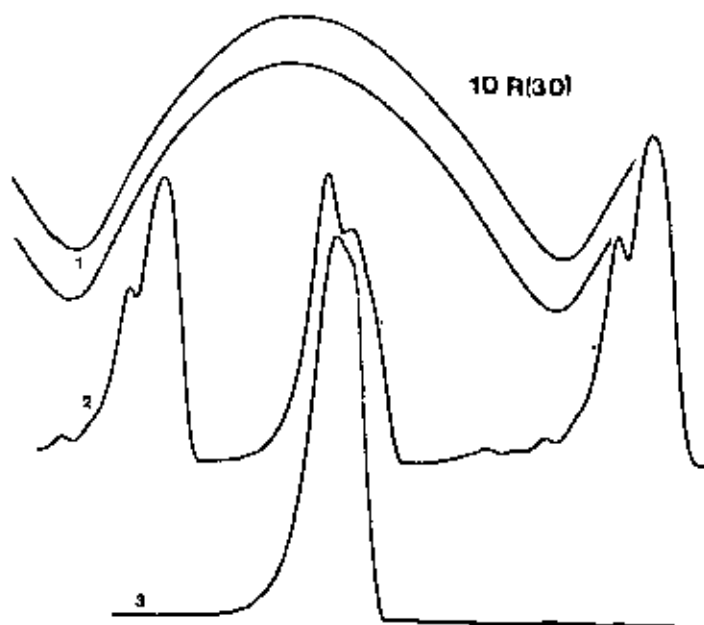


FIGURA [ 40 ] - 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissões IVL e LDT com cavidade fixa:  
 $99.7 \mu\text{m}(-122\text{MHz})$  e  $68.7 \mu\text{m}(+20\text{MHz})$   $\text{CD}_3\text{OH}$   
 3- Emissão IVL com cavidade em outra posição de  
 $68.7 \mu\text{m}(+20\text{MHz})$   $\text{CD}_3\text{OH}$ .

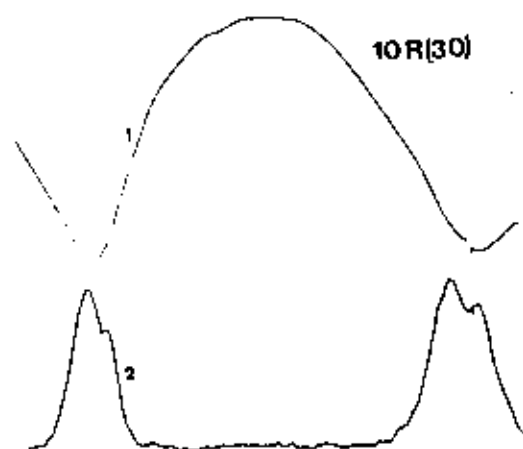


FIGURA [ 41 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissão IVL de  $125.9 \mu\text{m}(-136\text{MHz})$

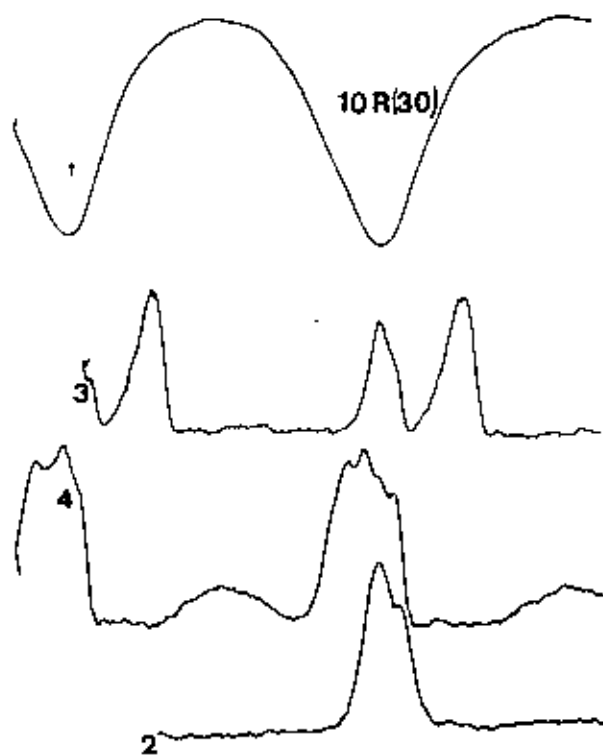


FIGURA [ 42 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissão IVL de  $125.9 \mu\text{m}$  (-136MHz)  
 3- Emissões IVL:  $125.9 \mu\text{m}$  (-136MHz) e  $80.1 \mu\text{m}$  (-80MHz)  
 4- Emissões IVL de  $125.9 \mu\text{m}$  (-136MHz) e de  $100.0 \mu\text{m}$

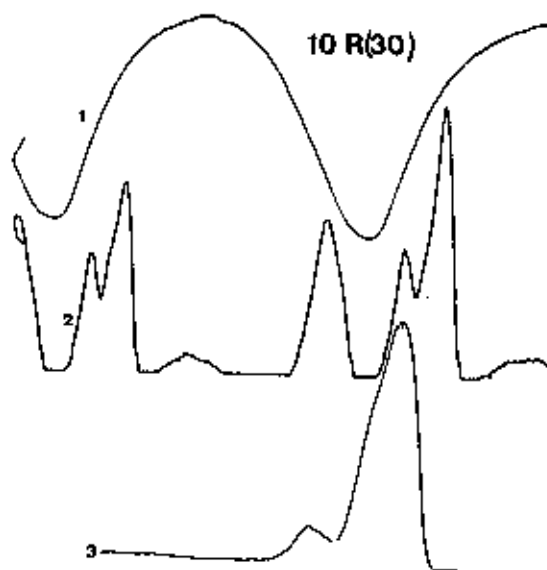


FIGURA [ 43 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissões IVL de  $100 \mu\text{m}$  (+114MHz), de  $77.1 \mu\text{m}$  (-100MHz) e  $76.7 \mu\text{m}$  (-90MHz).  
 3- Emissão IVL de  $77.1 \mu\text{m}$  (-100 MHz)

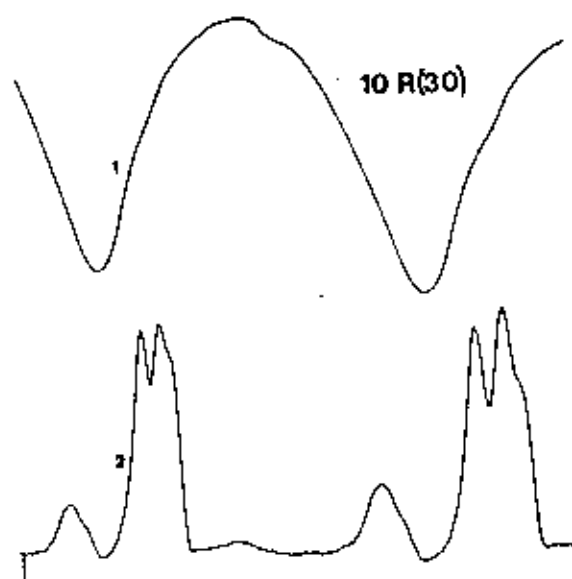


FIGURA ( 44 ) - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissões IVL de  $125 \pm 5 \mu\text{m}$  (+114MHz)  
 $77.1 \mu\text{m}$  (-100MHz) e  $76.7 \mu\text{m}$  (-90MHz)

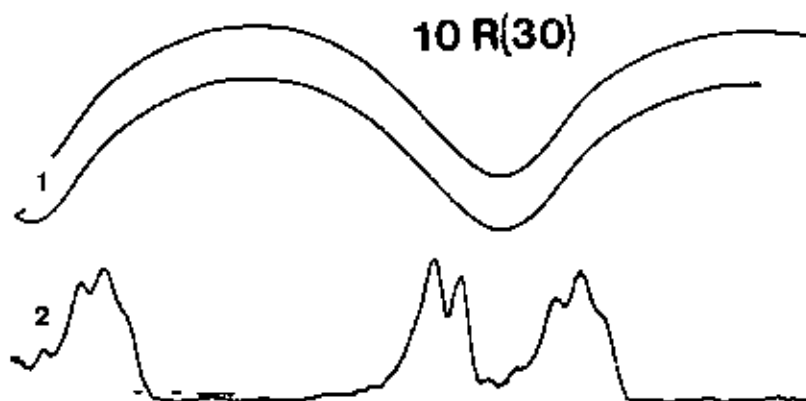


FIGURA ( 45 ) - 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissão IVL e LDT de  $100 \mu\text{m}$  (+114MHz)  
 e as emissões IVL de  $77.1 \mu\text{m}$  (-100MHz),  
 $76.7 \mu\text{m}$  (-90MHz) e  $80.1 \mu\text{m}$  (-80MHz).

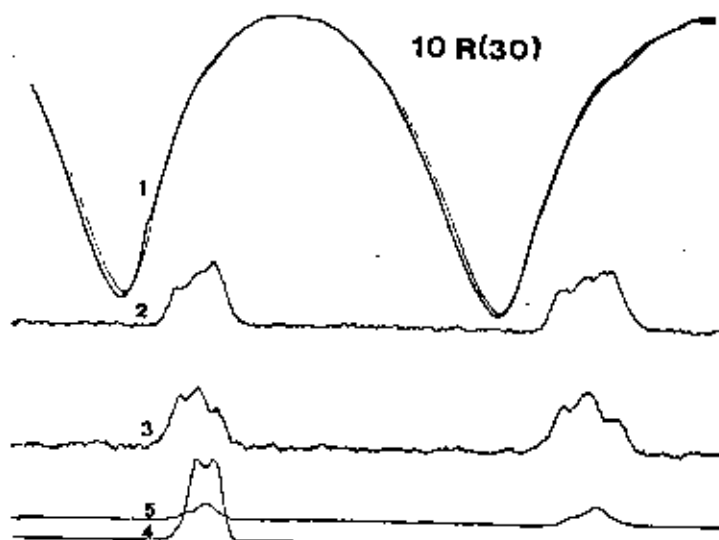


FIGURA [ 46 ] - 1- Curva de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10R(30)  
 2- Emissões IVL de  $76.7 \mu\text{m}$  (-90MHz)  
 e  $80.1 \mu\text{m}$  (-80MHz) com polarizador ( $\diagup$ ).  
 3- Como em (2), mas com polarizador ( $\perp$ ). Então:  
 $76.7 \mu\text{m}$  ( $\perp$ ) e  $80.1 \mu\text{m}$  ( $\diagup$ ).  
 4- Como em (2) porém a pressão diferente.  
 5- Como em (4) mas com polarizador ( $\perp$ ).

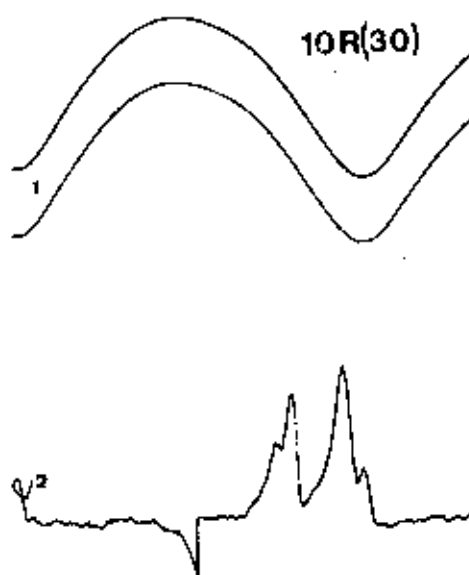


FIGURA [ 47 ] - 1- Curvas de ganho do  $\text{CO}_2$  WG - 10 R(30)  
 2- Emissões não caracterizadas completamente.



10 R(32) : O espectro de absorção fotoacústico para este bombeamento é muito semelhante ao do  $CD_9OH$  [21], mesmo se fazendo uma limpeza cuidadosa na cavidade. Todas as emissões identificadas estão associadas a espécie  $CD_9OH$ . Isto se deve, provavelmente, devido a coincidência entre esta linha de bombeamento e as transições fortes pertencentes ao ramo Q do  $CD_9OH$ . Há uma emissão conhecida<sup>30</sup> na literatura para este bombeamento utilizando-se um laser de maior potência.

10 R(34) : O espectro de absorção fotoacústico para este bombeamento também é semelhante ao do  $CD_9OH$  [21] pelas razões explicadas anteriormente. Há somente uma emissão conhecida na literatura para este bombeamento<sup>31</sup>.

10 R(36) : Utilizando ainda o  $CD_9OD$  registramos o seu espectro de absorção fotoacústico sendo também semelhante ao do  $CD_9OH$  [21]. Para uma certeza deste fato, pois isto ocorreu para os bombeamentos anteriores, sintonizamos uma emissão central e forte. Mantendo as condições de operação constantes ( pressão, cavidade, espelho de acoplamento IVL ), trocamos a molécula para a  $CD_9OH$ . A emissão previamente sintonizada continuou a oscilar da mesma forma . É claro, então, que as absorções para este bombeamento, na sua maioria fortes, correspondem ao  $CD_9OH$ . Duas emissões do  $CD_9OD$  são conhecidas na literatura para este bombeamento<sup>29,31</sup>.

10 R(38) : Não há emissões conhecidas para este bombeamento na literatura. Foi possível identificar uma emissão IVL em correspondência a absorção central porém, associada a espécie  $CD_9OH$ .

TABELA 3 - ABSORÇÕES FOTOACÚSTICAS EM CD<sub>2</sub>O - Limitadas Doppler

	Linha do Laser CO <sub>2</sub>	OA Offset (MHz)	Rel. Int.	Nº de Novas Linhas Laser
1	10R(36)	0	1	
2	10R(34)	0	1	
3	10R(32)	0	1	
4	10R(30)	-130	1	2
5		-87	1	3
6		0	1	
7		+70	3	
8		+110	3	1
9	10R(28)	-90	1	
10		-45	2	
11		+100	3	
12		+125	3	1
13	10R(26)	-125	3	
14		-85	2	1
15		0	1	
16		+20	1	
17	10R(24)	-100	3	2
18		0	1	
19		-80	2	
20		+50	3	
21	10R(22)	-67	3	2
22		-20	1	
23	10R(20)	-130	2	
24		-90	1	1
25		+80	3	1
26	10R(18)	+20	3	
27		+130	1	
28	10R(16)	0	2	
29		+110	3	1
30	10R(14)	-115	2	1
31		0	1	1
32		+80	3	1
33	10R(12)	0	2	
34	10R(10)	-80	1	1
35		+20	1	
36		+70	3	1
37	10R(08)	0	1	
38	10R(06)	+20	2	
39		+100	2	
40	10R(04)	-70	2	
41		-10	2	
42		+70	2	
43	10P(06)	-20	1	
44		+120	2	
45	10P(08)	-105	1	2
46		-90	1	2
47		+90	3	2
48		+130	2	2

49	10P(10)	-105	3	2
50		0	1	
51	10P(14)	-100	1	
52		+10	2	
53		+100	3	1
54	10P(16)	-92	3	
55		+20	2	
56		+120	3	
57	10P(18)	-80	3	2
58		+10	1	
59		+90	2	
60	10P(20)	-120	3	2
61		-10	1	
62		+100	2	
63	10P(22)	-60	2	2
64		+15	1	
65		+120	3	2
66	10P(24)	-20	2	
67		+115	1	
68	10P(26)	-20	1	
69		+15	1	
70		+90	1	
71	10P(28)	-120	2	
72		+10	1	
73		+130	3	
74	10P(30)	-90	1	
75		0	1	
76		+60	2	

TABELA 4 - NOVAS EMISSÕES LASER IVL IDENTIFICADAS EM CD<sub>9</sub>OD

LINHA CO <sub>2</sub>	IVL ( $\mu$ m)	POLAR RELAT	PRESSÃO (cmTorr)	OFFSET (MHz)	INTENS RELA
10R(30)	76.7	⊥	210	-90	M
	77.1	//	90-300	-100	M
	80.1	//	200	-80	M
	99.7	//	200	-122	M
	100.0	//	220	+114	W
	125.9	//	200	-136	S
10R(28)	38.1	//	90	+130	W
10R(26)	194.0	//	140	-100	M
10R(24)	214.6	⊥	150	-103	M
	426.0	//	150	-103	M
10R(22)	343.2	⊥	150	-62	W
	361.2	//	150	-62	W
10R(20)	108.5	//	120	-82	M
	189.1	//	150	+74	M
10R(16)	291.2	⊥	200	+110	S
10R(14)	182.1	⊥	200	-114	W

	290.9	⊥	200	+84	W
10PC10)	76.6	//	120	-91	M
	411.6	//	120	-91	W
	455.2	//	120	+71	S
10PC08)	146.1	⊥	100	-80	W
	295.3	⊥	180	+91	M
	313.3	⊥	150	-107	M
	312.9	⊥	90	+125	S
	391.1	⊥	110	+91	M
	407.3	//	90	+125	M
	408.0	⊥	165	-107	M
10PC10)	188.1	//	110	-92	S
	346.3	⊥	110	-92	S
10PC14)	357.1	⊥	80	+98	M
10PC18)	210.6	//	150	-81	M
	344.3	//	230	-81	M
10PC20)	228.8	//	150	-126	W
	316.0	//	150	-126	W
10PC22)	174.2	⊥	120	+130	M
	199.2	//	130	-79	M
	282.4	⊥	130	-79	M
	406.6	//	200	+130	M

TABELA 5 - EMISSÕES LASER IVL CONHECIDAS EM  $\text{CO}_2$   
 DETERMINAÇÃO DO OFFSET

LINHA $\text{CO}_2$	IVL ( $\mu\text{m}$ )	OFFSET ( MHz )	REFERÊNCIA
10RC28)	122.3	-40	[ 45 ]
10RC18)	41	+6	[ 29 ]
10RC24)	184.8	+55	[ 45 ]
10RC16)	354.2	-25	[ 45 ]
10RC12)	414	+16	[ 43 ]
10RC10)	227	0	[ 29 ]
10RC04)	344.8	-25	[ 45 ]
10PC16)	329.9	+20	[ 30 ]

## C A P I T U L O    I V

### ARRANJOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO EM MOLECULAS LASER ATIVAS

#### INTRODUÇÃO

- 1 - ARRANJOS EXPERIMENTAIS PARA ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO
- 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.

# ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO - MEDIDAS DE *OFFSET* DAS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO EM ESPÉCIES ISOTÓPICAS DO METANOL.

## INTRODUÇÃO

Através dos resultados obtidos na identificação de novas emissão no IVL, 27 novos *offsets* associados a transições de absorção para o  $CD_3OD$  foram conseguidos empregando a técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO. Acrescido a estas medidas, efeitos de saturação gerados de forma inédita na própria cavidade IVL foram conseguidos. Estes sinais SUB DOPPLER estão caracterizados nos espectros de absorção fotoacústicos, registrados através das seguintes linhas de bombeamento do laser de  $CO_2$ : 10P(10), 10P(14), 10P(16), 10P(18) e 10R(24). Como podemos notar, de acordo com os comentários destes bombeamentos, as medidas de *offset* realizadas por dois métodos diferentes - LAMB DIP no fotoacústico dentro da cavidade IVL e LAMB DIP TRANSFERIDO - estão em excelente concordância. Esta exatidão de medidas nos guiou para outra direção de pesquisa: Procurar novas coincidências entre as linhas de emissão do laser de  $CO_2$  e as absorções de algumas espécies isotópicas do metanol. Com a identificação destas coincidências poderíamos retornar no estudo de novas emissões IVL. Neste sentido, realizamos experimentos de espectroscopia de saturação convencional fora da cavidade IVL. Os arranjos experimentais, os modelos de celas fotoacústicas usadas, as técnicas de modulação dos feixes, os problemas encontrados e os resultados conseguidos serão descritos em seguida.



# 1 - ARRANJOS EXPERIMENTAIS PARA ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

Vários arranjos experimentais foram utilizados na pesquisa de espectroscopia de saturação para identificação de absorções de algumas moléculas (lasers ativos). A configuração básica consiste de um laser de  $\text{CO}_2$  WG (com características descritas anteriormente), uma pequena cela usada como espectrômetro fotoacústico, o sistema de modulação dos feixes de bombeamento e de detecção dos sinais.

Duas configurações para o feixe de bombeamento foram empregadas. Na primeira, o feixe de saída do laser é dividido em dois através de um *beam splitter* e modulados mecânicamente. Estes feixes contrapropagantes são alinhados no centro da cela utilizando espelhos (figura [ 48 ] ). Na segunda, o feixe de saída de ordem zero da rede de difração do laser de  $\text{CO}_2$  é utilizado como feixe de prova, contrapropagando-se ao feixe principal do laser. Esta configuração é mostrada na figura [ 49 ] sendo a escolhida para as linhas de baixo ganho do laser de  $\text{CO}_2$ .

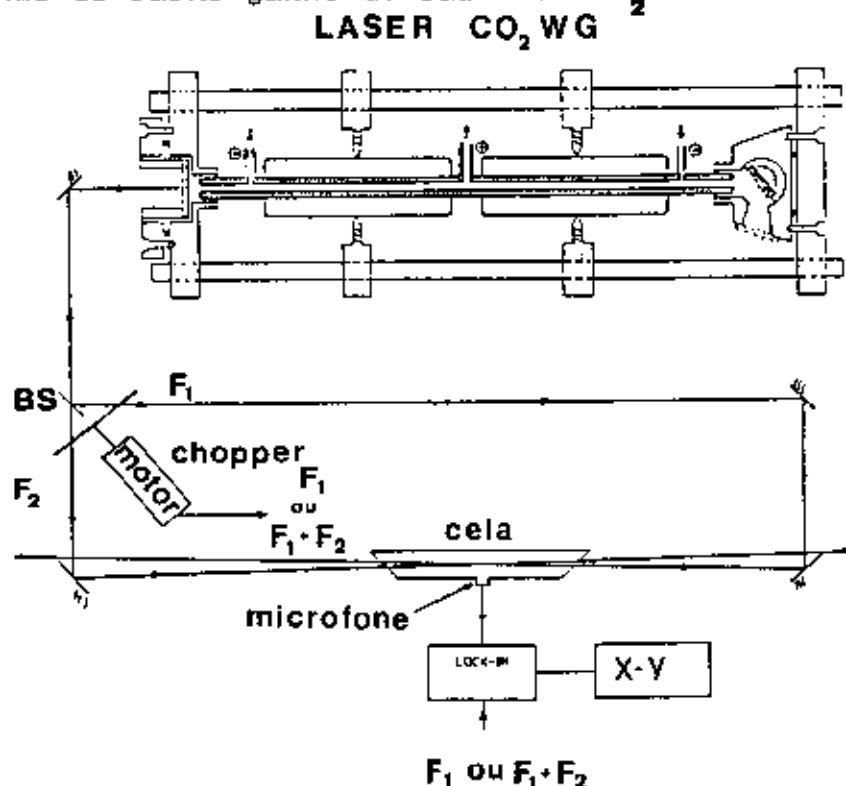


FIGURA [ 48 ] - Arranjo experimental para espectroscopia de saturação com o uso de *beam splitter*

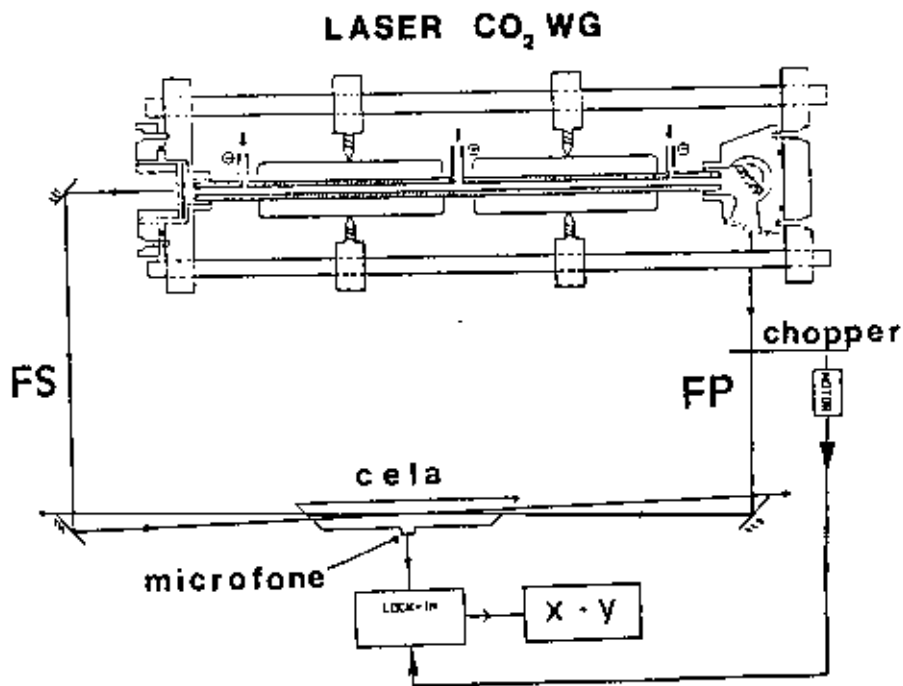


FIGURA [ 49 ] - Arranjo experimental para espectroscopia de saturação com uso do feixe da ordem zero

A modulação dos feixes pode e foi realizada de duas maneiras diferentes, dependendo da escolha do tipo de *beam splitter* utilizado. Um deles era de ZnSe (BS1). Este tipo de *beam splitter* propiciava a divisão do feixe em intensidades diferentes: um fraco (chamado de prova) e outro forte (chamado de saturação) na proporção de  $\sim 1:10$ . O outro tipo de *beam splitter* era de Germânio (BS2) com reflexão de 50% à 45°, ou seja, obtinhamos dois feixes de intensidade aproximadamente iguais.

Com o *beam splitter* de ZnSe a modulação escolhida foi a de modular somente o feixe fraco numa frequência  $F_1$ . Para esta situação, bloqueando o feixe de saturação, sinais limitados Doppler são esperados (ver apêndice), enquanto que com ambos os feixes, efeitos de saturação (LAMB DIP) deverão aparecer sobre o perfil Doppler (ver apêndice).

Apesar de também ser possível utilizar a técnica de intermodulação dos feixes para esta configuração, o segundo *beam splitter* foi preferido quando se escolhia a modulação em  $F_1$  e  $F_2$  dos feixes. Isto porque a divisão do feixe em intensidades iguais resulta em sinais não lineares na frequência  $F_1 + F_2$  com melhor

razão sinal/ruído ( ver apêndice ). Estes sinais não lineares podem ser ainda otimizados pela focalização dos feixes. Em nosso experimento, espelhos esféricos (  $R= 2.4 \text{ m}$  ;  $R= 1.4 \text{ m}$  ) foram utilizados.

Usando uma das configurações acima e com a amostra absorvedora na cela, um sinal fotoacústico é gerado quando a frequência do laser de  $\text{CO}_2$  coincide com uma das transições de absorção molecular. Este sinal é detectado por um microfone de eletreto adequadamente acoplado no centro da cela e analisado por um LOCK-IN.

Alguns modelos também foram utilizados para a cela fotoacústica. Uma primeira cela é constituída de um tubo de PIREX com comprimento 10cm e diâmetro interno de 6mm com sistema para acoplamento de microfone e entrada de gás. O sistema para selar esta cela é através de janelas de ZnSe dispostas perpendicularmente ao eixo da cela e fixadas às extremidades por O'rings ( cela 1 ). Testes preliminares foram feitos para checar que a cela não apresente frequências de ressonância até 1KHz. Para isto, utilizamos o  $\text{CH}_3\text{OH}$  (200mTorr) como molécula absorvedora para a linha de bombeamento  $\theta\text{P}(36)$  do laser de  $\text{CO}_2$ . A figura [ 50 ] mostra a resposta da cela em função da frequência de modulação do feixe incidente. O microfone possui sensibilidade de 5mV/Pa [47].

Com este modelo de cela fotoacústica, sinais com resolução SubDoppler com boa razão sinal/ruído são obtidos. No entanto, o alinhamento dos feixes era crítico, uma vez que retornos dos feixes refletidos pelas janelas da cela, introduzem sinais espúrios, que podem causar dúvidas quanto a origem das absorções apresentadas. Estes retornos trazem instabilidade na frequência do próprio laser, assim como podem criar sinais associados a possíveis cavidades ressonantes indesejáveis. Adiante daremos exemplos destes problemas.

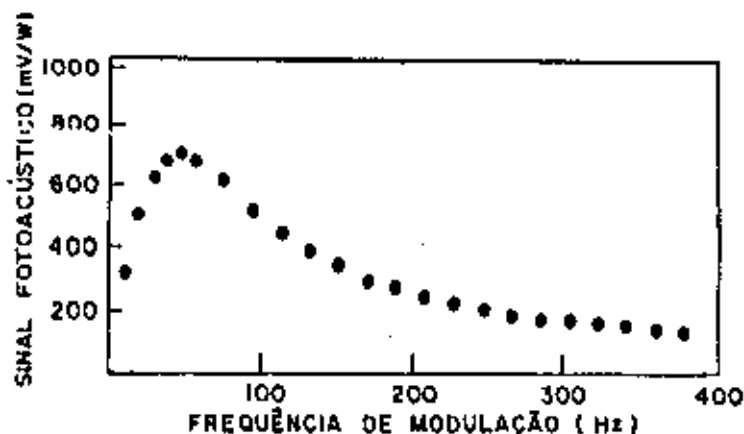


FIGURA 150 - Resposta da cela em função da frequência de modulação do feixe incidente.

Um segundo modelo de cela fotoacústica utilizado é constituído por um tubo de PIREX de comprimento 23 cm e diâmetro interno de 6mm com sistema de acoplamento de microfone e entrada de gás. O sistema para selar esta cela é através de janelas de NaCl dispostos em ângulo de BREWSTER e colocadas às suas extremidades.

Este modelo de cela fotoacústico minimiza os problemas de retorno do feixe de bombeamento apresentados pelo uso da primeira cela.

Uma terceira cela fotoacústica foi utilizada. Sua diferença em relação ao primeiro modelo foi seu comprimento. Nesta cela utilizamos um tubo de PIREX de comprimento 70 cm e 6mm de diâmetro interno. Com ela, poucas medidas foram realizadas, uma vez que os sinais fotoacústicos obtidos eram de menor amplitude, como consequência da dependência de  $1/V_c$  ( $V_c$  = volume da cela) em sinais fotoacústicos gasosos<sup>47</sup>. Esta cela será utilizada em futuros experimentos de espectroscopia de saturação com detecção da variação da intensidade do feixe de prova.

Para caracterização do espectrômetro SubDoppler nas suas várias configurações,  $^{13}CH_3OH$  e  $CD_3OH$  foram escolhidos como meio absorvedores. Esta escolha se deve ao fato de inúmeras absorções de grande *offset* serem previamente conhecidas na literatura para estas espécies. Estes dados foram obtidos em experimentos de bombeamento óptico gerando emissões lasers no IVL com *offset* conseguidos pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO<sup>29</sup> e/ou com

experimentos de espectroscopia de saturação<sup>48</sup>.

Estes resultados são usados comparativamente com os obtidos em nosso sistema. Uma discussão das várias situações encontradas é apresentada a seguir.

Inúmeras medidas foram realizadas e comparadas com as apresentadas na literatura. Na tabela [ 6 ] temos um resumo destas medidas onde a primeira coluna informa a linha de CO<sub>2</sub> utilizada para bombeamento, a 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> colunas mostram os valores relatados pelas referências 23 e 48, respectivamente e a 4<sup>a</sup> coluna os valores obtidos neste trabalho.

TABELA [ 6 ] - CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO.

a - molécula observadora: <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH

linha do CO <sub>2</sub>	$\nu$ [REF23] conhecido (MHz)	$\nu$ [REF48] conhecido (MHz)	$\nu$ neste trabalho
10R(32)	-115(15)		-105(10)
10R(20)	-140(20)		-135(10)
	+120(20)		+115(10)
10R(18)	+23(5)	+30(3)	+28(10)
10R(16)	+20(5)	+28(3)	+23(10)
10R(14)	+30(8)	+25(3)	+25(10)
10P(16)		+30(3)	+20(10)

referência 23 - valores obtidos pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO.

referência 48 - valores obtidos em experimentos de espectroscopia de saturação.

b - molécula absorvedora:  $\text{CD}_3\text{OH}$

linha do $\text{CO}_2$	$\nu$ [REF21] conhecido (MHz)	$\nu$ neste trabalho (MHz)
10R(24)	-10(10) +81(10)	-21(10) +87(10)
10R(20)	+68(10)	+66(10)
10R(18)	zero	zero
10R(14)	+25(10)	+27(10)
10P(10)	-109(10)	-108(10)
10P(12)	+133(10)	+133(10)

referência 21: valores obtidos pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO.

Como podemos observar, ocorre uma concordância entre os vários trabalhos.

As figuras [ 51 ] e [ 52 ] exemplificam os trabalhos realizados para a obtenção dos dados apresentados nas tabelas 7 e 8.

A transição do  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  em coincidência com a linha 10R(32) do laser de  $\text{CO}_2$  presta-se a inúmeras explicações que se seguirão. Isto porque, na literatura é conhecida uma única e forte absorção com *offset* de -115(15) MHz, dando origem a uma emissão IVL considerada forte <sup>29</sup>.

O espectro de absorção fotoacústico do  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  quando bombeado pela linha 10R(32) do laser de  $\text{CO}_2$  é mostrado na figura [ 51 ]. Em (2) é apresentado o perfil da absorção alargado Doppler

pois o feixe de saturação é bloqueado. Em (3) os dois feixes contrapropagam-se dentro da cela produzindo o efeito de saturação (LAMB DIP). Nesta situação, o BSI foi utilizado e apenas o feixe de prova é modulado a uma frequência de 100Hz. O *offset* da transição de absorção evidenciada pelo LAMB DIP é -105(10)MHz em concordância com -115(15)MHz relatado na referência [23].

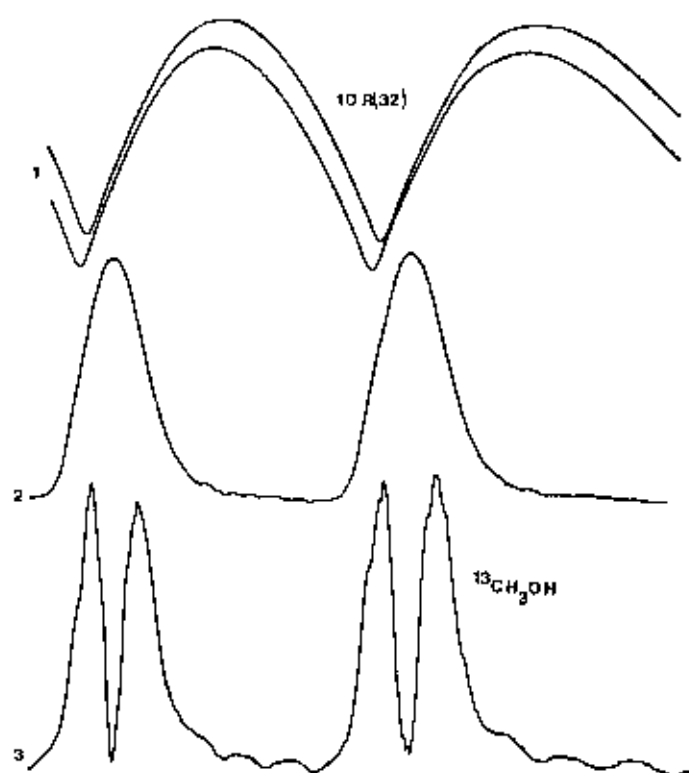


FIGURA [ 51 ] - MEDIDA DE *OFFSET* -  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ;

- 1- CURVAS DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  SINTONIZADO NA 10R(32);
- 2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO ALARGADO DOPPLER;
- 3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.

A figura [ 52 ] mostra o espectro de absorção fotoacústico do  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  quando bombeado pela 10R(18). Em (2) o perfil alargado Doppler é apresentado com um dos feixes bloqueado. Em (3) é mostrado o espectro de absorção fotoacústico com resolução SubDoppler obtido a uma pressão de 700mTorr enquanto em

(4) a pressão é 400mTorr evidenciando a dependência do sinal não linear com a pressão. Estes espectros foram conseguidos com o BS2 e a técnica da intermodulação dos feixes. As frequências de modulação foram  $F_1 = 100\text{Hz}$  e  $F_2 = 85\text{Hz}$  com o sinal sendo analisado em  $F_1 + F_2$ . O *offset* da transição de absorção medido através deste espectro é  $+28(10)\text{MHz}$  e está em concordância com os valores:  $+23(7)\text{MHz}$  conseguido pelo técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO apresentado na referência 23 e  $+30(3)\text{MHz}$  obtido por experimentos de saturação relatado na referência 48. Acrescido a estas absorções, identificamos, pela primeira vez, uma segunda absorção em  $+81(10)\text{MHz}$ . Esta absorção era desconhecida uma vez que na referência 48 um laser de  $80\text{MHz}$  de largura de linha era utilizado não podendo, portanto excitar esta transição. Já na referência 23 um laser de  $300\text{MHz}$  de largura de linha era utilizado mas, o experimento tinha por finalidade a geração de novas emissões laser IVL logo, só transições de absorção com a respectiva emissão laser poderiam ser identificadas.

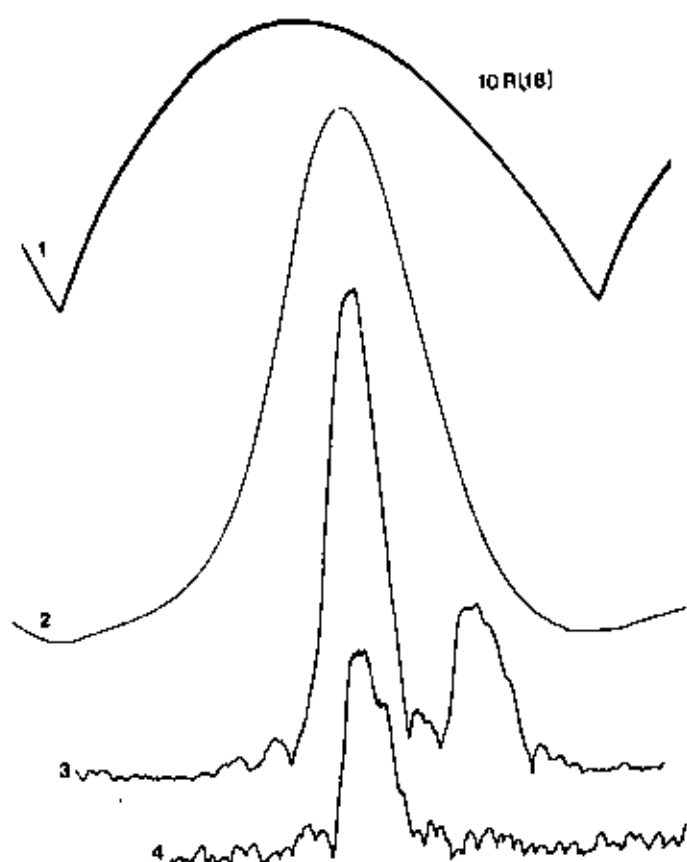
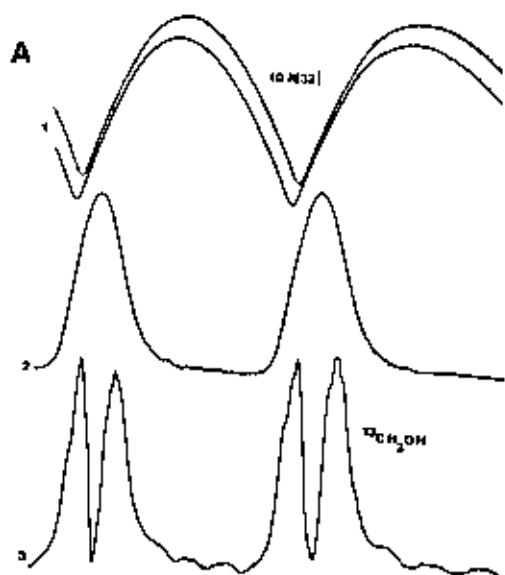


FIGURA [ 52 ] - MEDIDA DE *OFFSET* -  $^{19}\text{CH}_3\text{OH}$ ;

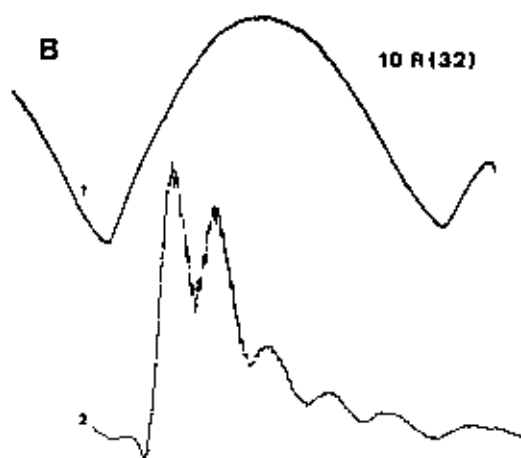






ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER  
EM  $^{19}\text{CH}_3\text{OH}$ ;

- FIGURA [ 53A ] 1- CURVAS DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  WG SINTONIZADO NA 10R(32);  
2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO ALARGADO DOPPLER;  
3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.



- FIGURA [ 53B ] 1- CURVA DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  WG SINTONIZADO NA 10R(32);  
2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.

Outro fato a salientar é a dependência de amplitude de sinais fotoacústicos dos termos lineares (modulação apenas do feixe de prova com  $F_1$ ) e não lineares (intermodulação dos feixes com  $F_1$  e  $F_2$ ).

Nas figuras [ 54 A e B ] são mostrados os espectros fotoacústicos SuBDoppler para duas formas diferentes de modulação dos feixes dentro da cela. Na figura 54A temos a modulação apenas no feixe de prova com frequência  $F_1$  e sinal associado sendo analisado em  $F_1$ . Na figura 54B os dois feixes são modulados com frequência  $F_1$  e  $F_2$  com o sinal associado sendo analisando em  $F_1 + F_2$ . As condições de pressão e intensidade de bombeamento foram mantidos constantes em ambos os casos.

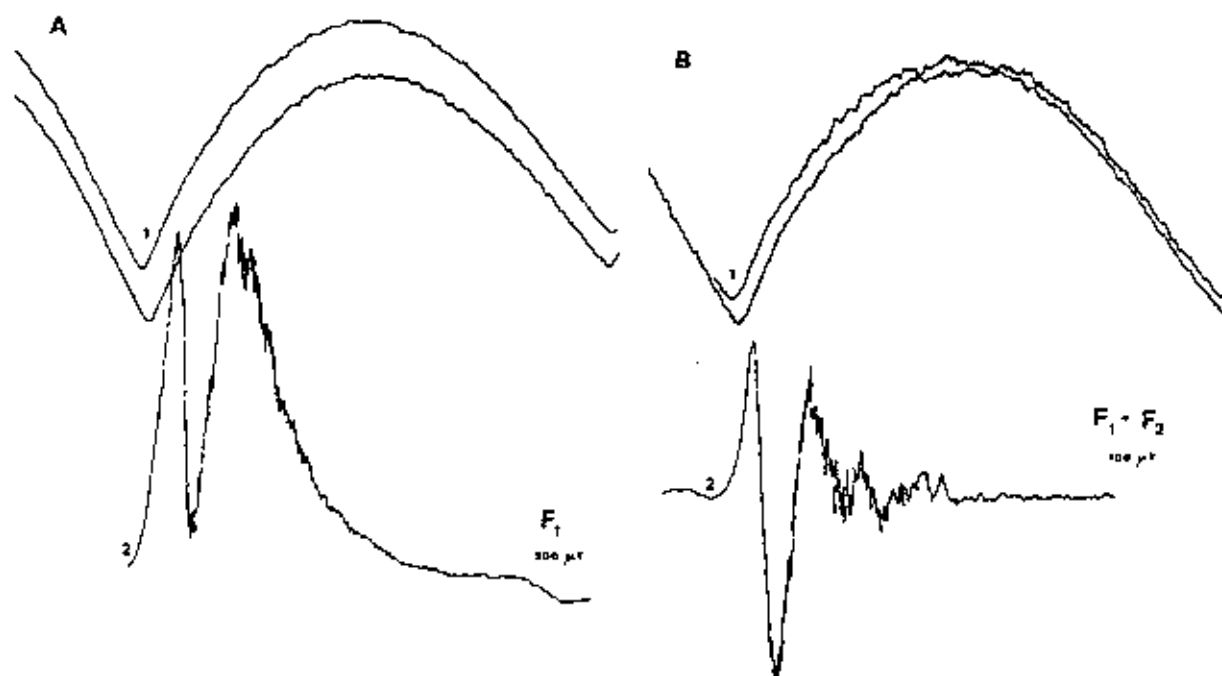


FIGURA [ 54A ] 1- CURVAS DE GANHO DO  $CO_2$ WG SINTONIZADO NA 10R(32);  
2- ESPECTRO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER ANALISADO EM  $F_1 = 100\text{Hz}$  LOCK-IN em  $300\mu V$ .

FIGURA [ 54B ] 1- CURVAS DE GANHO DO  $CO_2$ WG SINTONIZADO NA 10R(32);  
2- ESPECTRO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER ANALISADO EM  $F_1 + F_2 = 185\text{Hz}$  LOCK-IN em  $100\mu V$ .

Como podemos notar, a amplitude do sinal fotoacústico associado a intermodulação é menor em relação ao proveniente do feixe de prova uma vez que este é analisado diretamente na frequência de modulação enquanto o outro em  $F_1 + F_2$ . Esta dependência está de acordo com o esperado (ver apêndice).

## 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Como mencionado anteriormente utilizamos  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$  como meios absorvedores nos experimentos de espectroscopia de absorção saturada. Os resultados são resumidos nas tabelas [7], [8] e [9]. Discutiremos agora aqueles que consideramos mais significativos associados a cada espécie molecular.

### $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Utilizando esta amostra, 14 transições de absorção no IV foram observadas. Destas, 9 eram previamente conhecidas, com dados sendo obtidos por experimentos de saturação e/ou através da técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO. Portanto, 5 novas transições IV foram observadas neste trabalho. Estes dados estão na tabela [7]

TABELA [ 7 ] - MEDIDAS DE ABSORÇÃO SUBDOPPLER EM  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

linha do $\text{CO}_2$	$\nu$ ( $\pm$ MHz) medido	$\nu$ ( $\pm$ MHz) [REF] conhecida
10 R(32)	-105(10)	-115(15) [23]
10 R(30)	-107(10)	-140(20) [23]
10 R(20)	-135(10)	-140(20) [23]
	+78(10)	
	+115(10)	+120(20) [23]
10 R(18)	+28(10)	+23(5) [23]
		+30(3) [48]
	+81(10)	
10 R(16)	-26(10)	
	+23(10)	+28(3) [48]
		+20(5) [23]
	+68(10)	
	+119(10)	
10 R(14)	+25(10)	+30(8) [23]
		+25(3) [48]

10 P(16)	+18(10)	+20(5) [23]
		+30(3) [48]
	+108(10)	+103(10) [23]

Alguns comentários podem ser feitos, sobre os resultados mais interessantes:

10R(32): Como mencionado anteriormente, esta linha de bombeamento foi uma das mais interessantes estudadas pois apresentava uma única e forte absorção e emissão laser IVL associada. O valor do *offset* obtido pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO foi de  $-115(15)$  MHz<sup>28</sup>. Em nosso experimento, foi conseguido obter o valor deste *offset* em  $-108(10)$  MHz em boa concordância com o valor previamente conhecido. Este mesmo *offset* também foi obtido por nós pela técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO associado a linha laser IVL de  $340 \mu\text{m}$ .

10R(20): Esta linha de bombeamento apresenta absorções no final do modo do CO<sub>2</sub>WG, demonstrando a eficiência do laser de CO<sub>2</sub> em guia de onda também em experimentos de espectroscopia de saturação. A figura [ 55 ] mostra o espectro de absorção fotoacústico com resolução Doppler em (1) e SuBDoppler em (2). O espectro SuBDoppler apresenta três transições de absorção: uma em  $-135$  MHz; uma em  $+115$  MHz e outra em  $+78$  MHz. As absorções em  $-135$  MHz e  $+115$  MHz são já conhecidas na literatura<sup>29</sup> obtidas através de emissão laser IVL e associado LAMB DIP TRANSFERIDO enquanto a absorção em  $+78$  MHz foi identificada neste trabalho.



FIGURA ( 55 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO PARA  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
 1- CURVA DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  SINTONIZADO NA 10R(20);  
 ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO  
 2- ALARGADO DOPPLER;  
 3- RESOLUÇÃO SUBDOPPLER.

10R(18): Para esta linha de bombeamento foi feito um estudo sistemático que foi parcialmente descrito através da figura (52) com a sintonização do laser na absorção nova indentificada neste trabalho em +81MHz, e utilizando a cavidade laser IVL foram observadas duas emissões de difícil caracterização com polarização diferentes e de *offset* aproximadamente +100MHz. Estas emissões serão reestudadas em trabalhos futuros.

10R(18): O espectro de absorção fotoacústico para esta linha de bombeamento é apresentado na figura ( 55 ). Em (2) é mostrado o espectro fotoacústico alargado Doppler enquanto em (3) o espectro fotoacústico SuBDoppler é apresentado. A partir deste espectro com resolução SuBDoppler identificamos quatro absorções: -28MHz, +23MHz, +68MHz e +110MHz.

Somente a absorção em +23MHz era conhecida na literatura enquanto que as outras foram identificadas neste trabalho. A emissão IV1 conhecida, foi conseguida com o laser sintonizado na absorção em +23MHz pois sua intensidade é muito forte. Apesar da observação de novas linhas IVL com a sintonização do laser de CO<sub>2</sub> nas outras absorções não foi possível caracterizar perfeitamente as emissões IVL identificadas. Estas emissões deverão ser reestudados futuramente.

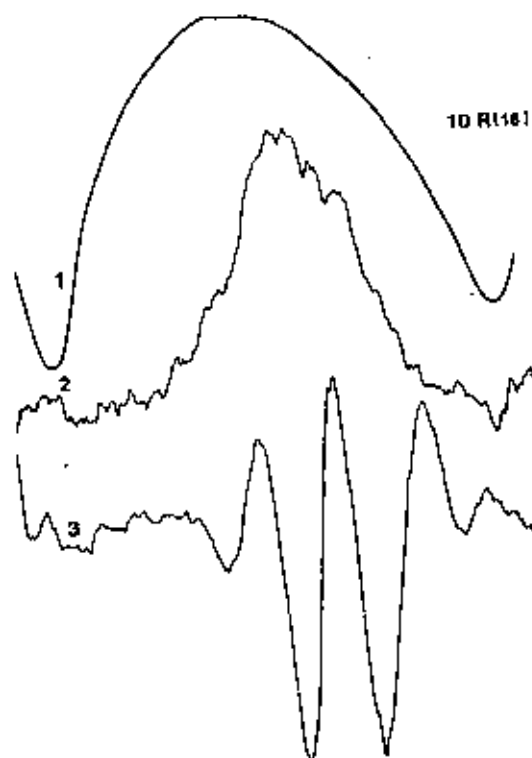


FIGURA ( 50 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO PARA  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
 1- CURVA DE GANHO DO CO<sub>2</sub>WG SINTONIZADO NA 10R(16);  
 ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO;  
 2- ALARGADO DOPPLER;  
 3- COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER.



Com esta amostra, 16 transições de absorção no IV foram observadas. Destas, 9 eram previamente conhecidas, com dados sendo conseguidas através de bombeamento óptico e a técnica do LAMB DÍP TRANSFERIDO. Estes resultados estão na tabela [ 8 ].

TABELA [ 8 ] - MEDIDAS DE ABSORÇÃO SUBDOPPLER EM  $CD_3OH$

linha do $CO_2$	$\nu$ (MHz) medido	$\nu$ (MHz) [REF] conhecida
10R(24)	-49(10)	
	-21(10)	-10(10) [21]
	+32(10)	
	+68(10)	
	+87(10)	-81(10) [21]
	+120(10)	
10R(20)	+131(10)	
	+66(10)	+68(10) [21]
	-90(10)	-100(10) [21]
10R(18)	0	0
10P(14)	+27(10)	+25(10) [21]
10P(10)	-105(10)	-109(10) [21]
10P(12)	-138(10)	-127(10) [ IVL neste trabl. ] -109(10) [21]
	-44(10)	
	+41(10)	
	+133(10)	+132(10) [ IVL neste trabl. ] +133(10) [21]

10R(24): Uma forte e larga absorção é observada para este bombeamento em (2) na figura [ 57 ]. Cinco absorções são evidenciadas pelo espectro fotoacústico com resolução SubDoppler em (3) localizados em : -49MHz, -21MHz, +32MHz, +87MHz e +120MHz. Quando abaixamos a pressão uma sexta absorção (fraca) em +68MHz é conseguida como mostrado em (4). Na literatura dois *offsets* associados as emissões laser IVL são conhecidas em -10(10)MHz e +8(10)MHz. Então, quatro novas transições de absorção foram identificados para este bombeamento.

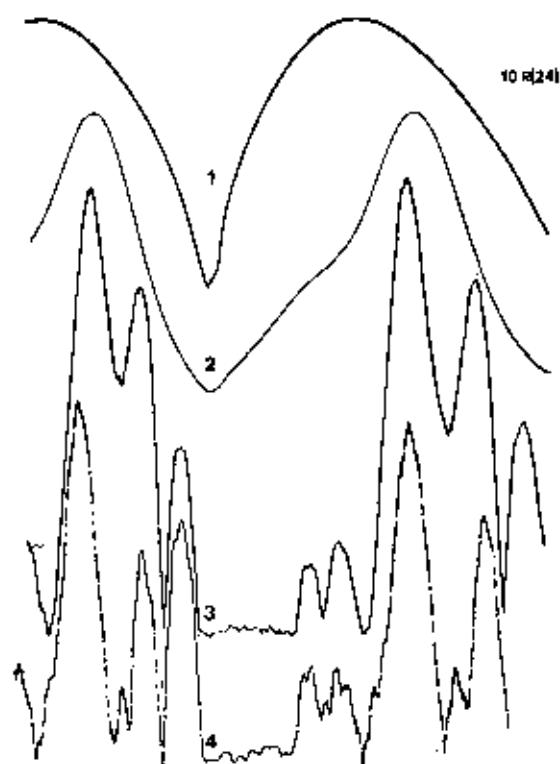


FIGURA [ 57 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO PARA  $CD_3OH$ ;  
 1- CURVA DE GANHO DO  $CO_2$  WG SINTONIZADO NA LINHA 10R(24)  
 ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO;  
 2- ALARGADO DOPPLER;  
 3-4- COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER.

10R(20): O espectro de absorção fotoacústico é mostrado na figura [ 58 ] para esta linha de bombeamento. Em (2) é apresentado o registrado o espectro fotoacústico com alargamento Doppler. O espectro fotoacústico com resolução SubDoppler émostrado em (3) e

com menor pressão em (4). Três absorções são identificados: duas conhecidas em -90MHz e +66MHz e outra nova em +131MHz.

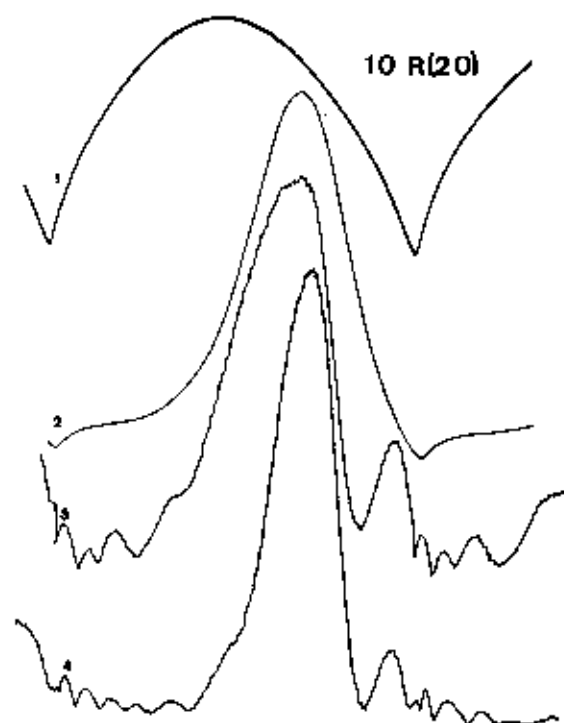


FIGURA ( 58 ) - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO PARA  $CD_3OH$ ;  
1- CURVA DE GANHO DO  $CO_2$  Wg SINTONIZADO NA LINHA 10R(20);  
ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICOS  
2- ALARGADO DOPPLER;  
3-4- COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER.

10R(18): Na figura [ 59 ] o espectro de absorção fotoacústico é mostrado para este bombeamento e uma forte absorção central (0MHz) é claramente observada. Em (2) é representado o espectro alargado Doppler enquanto em (3), (4) e (5) representa-se o registro do espectro fotoacústico com resolução subDoppler com o decréscimo da pressão.

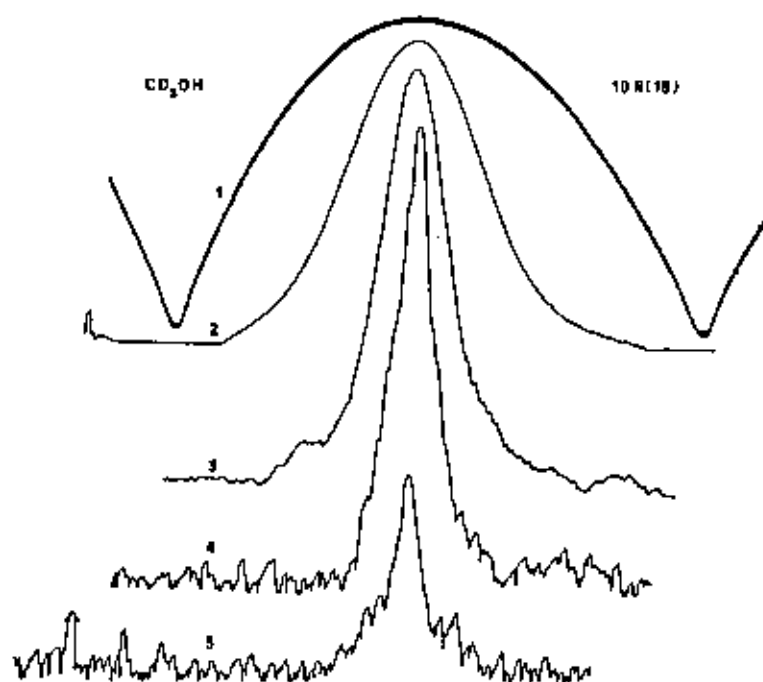


FIGURA [ 59 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO PARA  $CD_3OH$   
 1 - CURVA DE GANHO DO  $CO_2$  WG SINTONIZADO NA LINHA  
 10RC(18);

ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICOS

2 - ALARGADO DOPPLER;

COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER:

3 - 500 mTorr

4 - 200 mTorr

5 - 100 mTorr

Estes espectros mostram a possibilidade de se estudar a dependência da largura de linha de uma transição de absorção com a pressão utilizando a detecção fotoacústica. Apesar de inúmeras trabalhos a respeito de medidas de absorção SUBDoppler com detecção fotoacústica serem descritos na literatura (48,49,50,51) recentemente, nenhum deles evidencia estudos neste sentido. Recentemente, uma breve citação é feita por M.X. GUO et al<sup>52</sup> sobre a possibilidade de serem realizadas medidas de largura de linha através do espectro de absorção fotoacústico. Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro SUBDoppler semelhante ao empregado em nossos experimentos e usando o álcool etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) como meio absorvedor. No entanto, nenhuma medida evidenciando efeitos de pressão na largura de linha foi ali realizada.

Em nossos experimentos ficou evidenciado a dependência qualitativa entre pressão e largura de linha sendo prematura uma análise sob o ponto de vista quantitativo. Outro modelo de cela fotoacústica está sendo confeccionado para se ter uma maior precisão na medida da pressão e assim ser possível este tipo de estudo.

## CD<sub>9</sub>OD

Como dissemos no início deste capítulo, as observações inéditas do LAMB DIP diretamente em transições de absorção no CD<sub>9</sub>OD, realizadas dentro da própria cavidade laser IVL utilizando-se da técnica de detecção fotoacústica, nos motivaram para a realização dos experimentos de espectroscopia de absorção saturada que estamos descrevendo nos últimos itens. Lembramos ainda, que os objetivos destes experimentos eram uma ulterior comprovação da natureza SuBDoppler dos sinais observados no laser IVL assim como a descoberta de novas transições de absorção IV, que poderiam ser utilizadas para a geração de novas linhas laser no IVL. Seguindo estas premissas, foram escolhidas algumas linhas de bombeamento, tendo associadas a si transições de absorção com LAMB DIP caracterizados na cavidade IVL. Além disso, outras linhas de bombeamento com dados de absorção IV e emissão IVL inexistentes também foram utilizadas. Os resultados são sumarizados na tabela [ 8 ] onde podemos observar a determinação de 38 transições IV com *offset* obtidos com resolução SuBDoppler. Destes, 29 são observados pela primeira vez neste trabalho, com 26 tendo associado a si transições laser no IVL.

TABELA 9 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO SUBDOPPLER EM  $CO_2$

LINHA $CO_2$	OFFSET NO ESPECTRÔMETRO ( $\pm 10$ MHz )	OFFSET NA CAVIDADE IVL ( $\pm 10$ MHz )
10R(30)		-136
	-127	-122
	-87	-100
		-90
		-80
	-34	
	0	
	+66	+75
	+110	+114
10R(28)	+125	+130
10R(24)	-97	-103
10R(22)	-68	-62
10R(20)	-85	-82
	+80	+74
10R(18)	+6	+6
	+41	
10R(16)	-28	-25
	+112	+110
10R(14)	-110	-114
	+90	+84
10R(10)	-86	-91
	+69	+71

10PC08)	-117	-107
	-84	-80
	+81	+91
	+125	+125
10PC10)	-93	-92
	-42	
	+14	
	+55	
	+98	
10PC14)	+104	+98
10PC16)	-95	-92
	-35	
	+18	+20
	+65	
	+105	+120
10PC18)	-79	-81
10PC20)	-129	-126
10PC22)	-75	-79
	+127	+130

10F(16): Esta foi uma das linhas de bombeamento mais interessantes para exemplificar os dados de LAMB DIP obtidos diretamente dentro da cavidade laser IVL. Fortes sinais de absorção fotoacústico ocorrem para todo o intervalo de sintonização do laser de  $\text{CO}_2$ . Três absorções são claramente identificados a  $-92\text{MHz}$ ,  $+20\text{MHz}$  e  $+112\text{MHz}$ , pois apresentam Dips. Apesar de todas aproximadamente de mesma intensidade, apenas a absorção central apresenta uma linha de emissão laser IVL associada. Apresentamos, novamente, a figura 27, para comparação com os resultados obtidos agora com nosso espectrômetro fotoacústico SUBDoppler. Estes resultados são mostrados na figura 60. A curva 1 desta figura mostra a potência de saída do laser de  $\text{CO}_2$ , enquanto a curva 2 mostra espectro de absorção fotoacústico gerado pelo bombeamento do  $\text{CD}_3\text{OD}$  com o feixe de prova, da configuração com BS1. A curva 3 mostra o espectro fotoacústico com resolução SUBDoppler, obtido quando o feixe de saturação também está presente na cela. Além das 3 absorções identificadas na cavidade IVL, duas outras, mais fracas são observadas a  $-35\text{MHz}$  e  $+65\text{MHz}$  respectivamente. Estas transições também não apresentam emissões laser IVL.

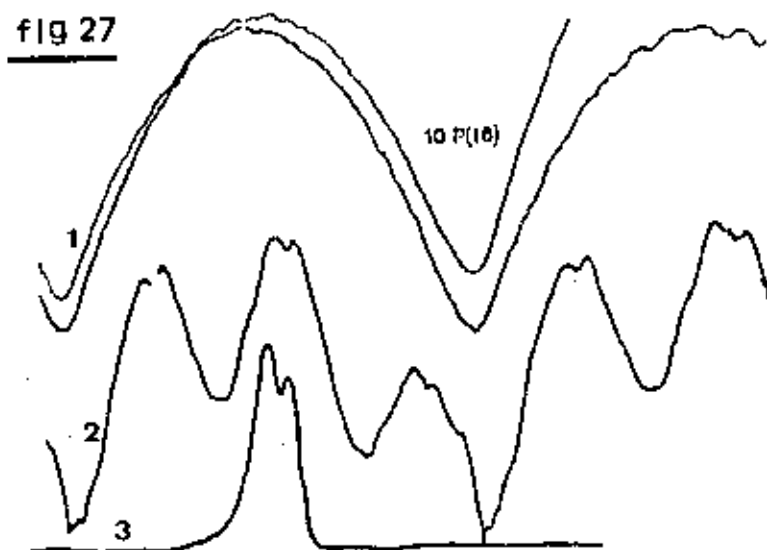
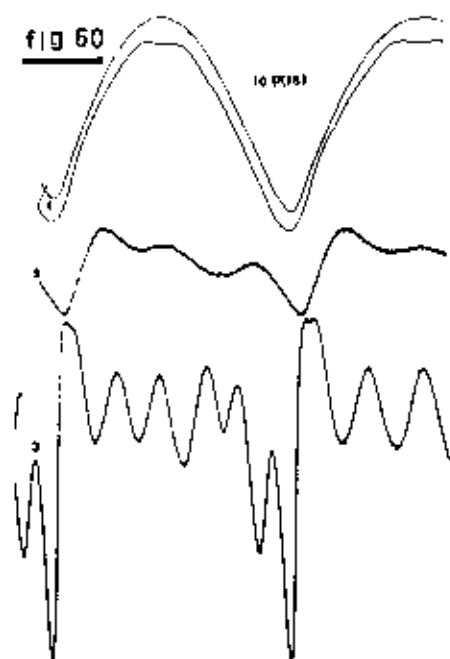


FIGURA [ 27 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACUSTICO NA CAVIDADE IVL;

FIGURA [ 60 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACUSTICO NO ESPECTRÔMETRO SUBDOPPLER.



10P(10): Este bombeamento também exemplifica os dados já referidos ao LAMB DIP registrado na cavidade IVL associado ao espectro de absorção fotoacústico. A figura [ 61 ] mostra o espectro de absorção fotoacústico obtido com o espectrômetro SuBDoppler utilizando novamente a configuração com o BS1. Em (1) é representado a curva de ganho do laser de  $\text{CO}_2$  W6; em (2) o sinal fotoacústico alargado Doppler obtido somente com o feixe de prova bombeando o  $\text{CD}_3\text{OD}$  enquanto que em (3) o sinal fotoacústico SuBDoppler com a presença também do feixe de saturação. Como podemos notar, sinais de absorção ocorrem em toda a sintonização do laser de  $\text{CO}_2$  W6. O espectro fotoacústico com resolução SuBDoppler indica cinco absorções com destaque para uma intensa em  $-93\text{MHz}$  além de outras fracas em  $-42\text{MHz}$ ,  $+14\text{MHz}$ ,  $+55\text{MHz}$  e  $+98\text{MHz}$ . Apresentamos novamente a figura [ 24 ] para uma comparação entre os resultados obtidos com o espectrômetro SuBDoppler. Somente a absorção forte em  $-93\text{MHz}$  gerou um nova emissão IVL. Com o laser sintonizado nas absorções fracas não foi possível identificar novas emissões laser no IVL. No entanto, as linhas laser IVL previamente conhecidas na literatura para este bombeamento, estão provavelmente associadas a absorção central com *offset* de  $+14\text{MHz}$ .

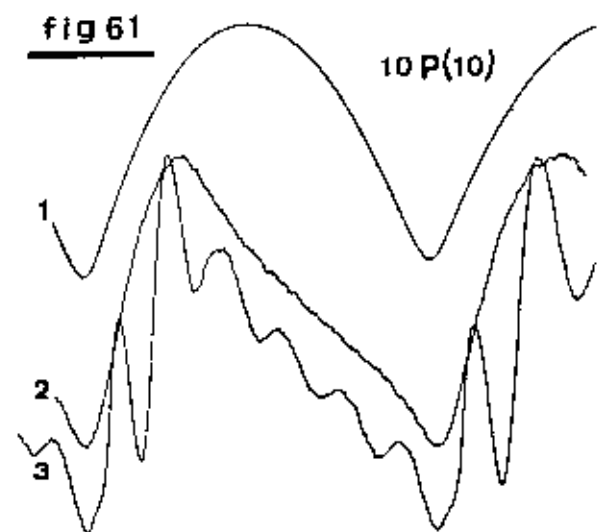
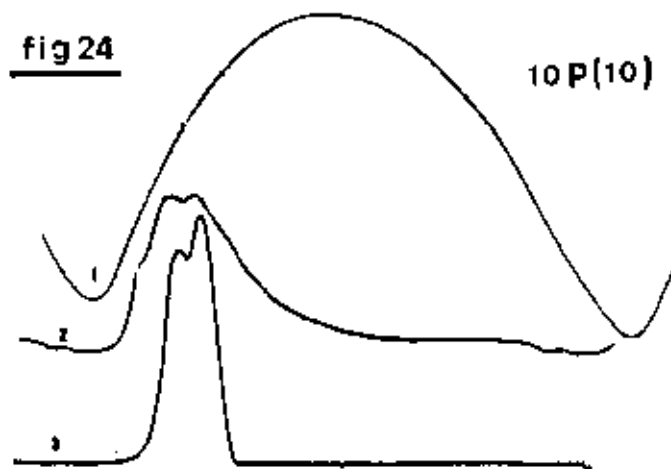


FIGURA [ 24 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NA CAVIDADE IVL.

FIGURA [ 61 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NO ESPECTRÔMETRO SUBDOPPLER.

Estes resultados confirmam o que já tínhamos constatado com o espectro de absorção fotoacústico registrado na própria cavidade IVL, ou seja, realmente voltamos a confirmar os transições de absorção identificados pelos LAMB DIPS anteriores.

A próxima etapa na utilização do espectro fotoacústico SuBDoppler é de identificar novas transições de absorção e retornar à cavidade IVL na tentativa de obter outras emissões IVL.

Este estudo foi realizado principalmente com duas linhas de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ : 10P(08) e 10R(30).

10P(08): Este bombeamento foi estudado na tentativa de se obter novas emissões IVL depois de identificar novas transições de absorção com o uso do espectrômetro fotoacústico SuBDoppler. A figura [ 62 ] mostra o espectro SuBDoppler obtido com a configuração do BSI em (2) e a linha de bombeamento do  $\text{CO}_2$  WG em (1). Este espectro identifica quatro transições de absorção em: -117MHz, -84MHz, +81MHz e +125MHz. Com o laser sintonizado nestas absorções e a amostra colocado na cavidade IVL foram identificados 7 emissões IVL novas com os comentários importantes já relatados anteriormente. Isto evidencia a importância em se conhecer precisamente as transições de absorção do meio ativo na pesquisa de novas emissões laser IVL.

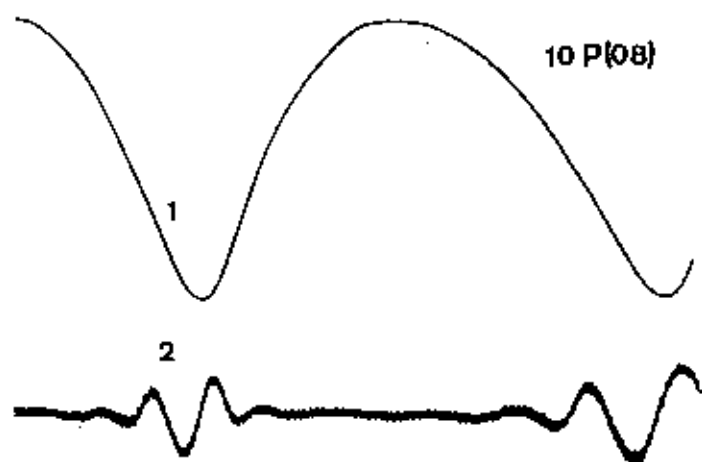


FIGURA [ 62 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.

1- CURVA DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  WG SINTONIZADO NA LINHA 10P(08);

2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER. ( $F_1 + F_2$ )

10R(30): Esta linha de bombeamento também foi estudada depois de ser obter novas transições de absorção com o uso do espectrômetro fotoacústico SuBDoppler. A figura [ 83 ] apresenta: em (1) as curvas de ganho do laser de  $\text{CO}_2$  WG, em (2) o espectro de absorção fotoacústico alargado Doppler registrado com o feixe de prova bombeando a amostra de  $\text{CD}_3\text{OD}$  na configuração do BSI e em (3) o espectro de absorção fotoacústico com resolução SuBDoppler utilizando-se também do feixe de saturação dentro da cela. O espectro com resolução SuBDoppler evidência cinco absorções com os seguintes *offset* determinados: -127MHz, -67MHz, -34MHz, +66MHz e +110MHz.

Com o laser de bombeamento sintonizado nestas absorções e com a amostra na cavidade IVL foi possível identificar seis novas emissões IVL. Os comentários sobre a obtenção destas novas emissões já foram relatados detalhadamente.

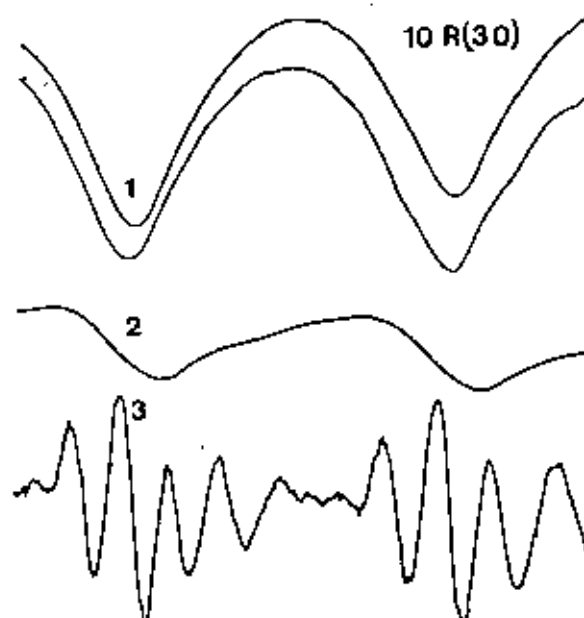


FIGURA [ 83 ] - ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.  
 1- CURVAS DE GANHO DO  $\text{CO}_2$  WG SINTONIZADO NA 10R(30);  
 2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO DOPPLER;  
 3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO COM RESOLUÇÃO SUBDOPPLER

## CONCLUSÕES

Neste trabalho fica evidenciada a eficiência da técnica do bombeamento óptico na identificação de novas emissões laser no IVL. Destaque para a utilização do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda como fonte para bombeamento óptico e também para a cavidade FABRY-PEROT usada como laser IVL. A grande sintonizabilidade (290MHz) do laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda em comparação com os modelos convencionais aliado a versatilidade da cavidade IVL no acoplamento da radiação laser IVL com o exterior permitiram a identificação de emissões IVL com transições de absorção de grande *offset* ( $60 \text{ MHz} < | \text{offset} | < 130 \text{ MHz}$ ) e de comprimento de onda na faixa de  $38.1 \mu\text{m}$  à  $455.2 \mu\text{m}$ . Alguns destes comprimentos de onda foram checados posteriormente através de medidas de frequência realizadas na Universidade de Pisa-Itália indicando um erro relativo nas medidas de comprimento de onda da ordem de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ .

Outro aspecto a ressaltar é a utilização da espécie  $\text{CD}_9\text{OD}$  como meio ativo. Esta molécula, bombeada pela primeira vez por um laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda, demonstrou sua grande capacidade de gerar emissões laser no IVL totalizando, neste trabalho, 38 novas emissões IVL. Esta quantidade representa ~ 16% no total de emissões conhecidas até hoje para esta molécula.

Estas novas emissões permitiram a determinação de 27 novos *offsets* das transições de absorção do  $\text{CD}_9\text{OD}$  através da técnica do LAMB DIP TRANSFERIDO. Apresentamos também, pela primeira vez, medidas diretas do *offset* da transição de absorção IV, com resolução SubDoppler, realizado na própria cavidade IVL. Para isto se utilizou a própria cavidade laser IVL como uma grande cela fotoacústica. Um microfone de eletreto associado à cavidade permitiu a detecção dos sinais acústicos gerados quando ocorre transições de absorção do próprio meio ativo.

Estes resultados nos motivou à realização de outra classe de experimentos: Espectroscopia de absorção Saturada, fora

da cavidade. Novamente, detecção fotoacústica foi empregada. Nestes experimentos, ênfase foi dada a determinação de novas transições de absorção que seriam boas candidatas para geração de emissão laser IVL. Estes experimentos possibilitaram a determinação de novos *offset* das transições de absorção para as espécies  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Os resultados obtidos foram os seguintes:  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  = foram identificadas 14 transições de absorção no IV onde 9 eram previamente conhecidas, então 5 novas transições IV foram observadas neste trabalho;  $\text{CD}_3\text{OH}$  = foram identificadas 16 transições de absorção no IV onde 9 eram previamente conhecidas, então 7 novas transições IV foram observadas neste trabalho;  $\text{CD}_3\text{OD}$  = foram identificadas 38 transições IV com *offset* obtidos com resolução SubDoppler onde 29 foram observados pela primeira vez, com 26 *offsets* que tem associado a si transições laser no IVL.

Como consequência destes experimentos abre-se novas perspectivas de outros estudos para o futuro com destaque para: Estudo detalhado do espectro rotovibracional do  $\text{CD}_3\text{OD}$  no sentido de se obter os *assignments* dos níveis, utilizando para isto uma cavidade laser IVL STARK que permitirá novos resultados; a utilização de moduladores acusto óptico para investigar as transições de absorção de final do modo do laser (grande *offset*); identificação de novas coincidências entre a emissão do laser de  $\text{CO}_2$  e transições de absorção de moléculas laser ativas com detecção fotoacústica e variação na intensidade do feixe de prova; o estudo quantitativo sobre a dependência da largura de uma transição de absorção com a pressão empregando uma nova cela fotoacústica com adequado sistema para medida precisa de pressão; experimentos de síntese de frequência de linhas laser IVL. Para isto é necessário a construção de um novo laser de  $\text{CO}_2$  em guia de onda e cavidade IVL.

Dessa forma, concluímos que nosso trabalho, além de obter novos resultados, permite que outros experimentos futuros sejam realizados na tentativa de se aprimorar no conhecimento de algumas espécies moleculares.

\* \* \* \* \*

# APÊNDICE

## ALARGAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS E ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

### INTRODUÇÃO

#### 1- Alargamento de linhas espectrais

1.1- Largura natural;

1.2- Alargamento DOPPLER;

1.3- Alargamento colisional;

#### 2- Espectroscopia de saturação

2.1- Análise qualitativa da espectroscopia de saturação;

2.2- Análise quantitativa da espectroscopia de saturação;

2.3- Métodos de detecção em espectroscopia de saturação;

2.4- Análise teórica do sinal fotoacústico SubDoppler.

O entendimento da estrutura fina da matéria e de como ela interage com a radiação eletromagnética advém da espectroscopia- o estudo das frequências características nas quais átomos e moléculas ressonantes emitem e absorvem radiação.

Nas décadas passadas, grandes progressos foram feitos na geração e medição de linhas ressonantes estreitas em comprimentos de onda visível e infravermelho do espectro eletromagnético.

Assim, técnicas para produzir linhas ressonantes estreitas foram desenvolvidas . A introdução do laser como ferramenta espectroscópica<sup>55,56</sup> tem ajudado no progresso para obtenção de ressonâncias estreitas na região intermediária do espectro que contém o visível e o infravermelho. O desenvolvimento de lasers potentes e sintonizáveis tem revolucionado a espectroscopia óptica. Uma grande variedade de técnicas tem sido desenvolvidas, do início da década de 60 para cá, para explorar a capacidade dos lasers em manipular distribuição de população e induzir transições multiquânticas. Esses processos espectroscópicos não lineares são qualitativamente diferentes dos processos empregados na espectroscopia convencional.

Neste apêndice descreveremos uma das técnicas de espectroscopia não linear - Espectroscopia de Saturação -. Uma revisão dos principais mecanismos de alargamento de linhas espectrais em gases é feita na parte 1 para esclarecer os conceitos tratados na parte 2.

## 1 - ALARGAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS

Uma linha de absorção ou emissão, corresponde a uma distribuição espectral  $I(\nu)$  Fig[1] com uma frequência central :

$$\nu_0 = \frac{E_i - E_k}{h}$$

correspondendo a uma transição atômica ou molecular, com diferença de energia  $\Delta E = E_i - E_k$  entre um nível superior e um inferior.

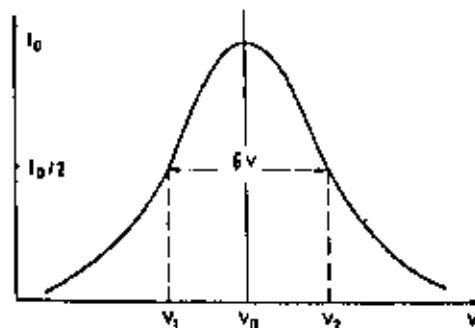


FIGURA [ 1 ]

A função  $I(\nu)$  é chamada "perfil" de linha e o intervalo de frequência  $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$  entre as frequências  $\nu_1$  e  $\nu_2$  para as quais  $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$ , é a largura cheia a meia altura (FWHM) ou simplesmente, largura de linha.

A largura de linha é algumas vezes escrita em termos da frequência angular  $\omega = 2\pi\nu$  com  $\delta\omega = 2\pi\delta\nu$  ou em termos do comprimento de onda  $\lambda$  com  $\delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$ . Como:  $\lambda = c/\nu$  segue que

$$\delta\lambda = (c/\nu^2) \cdot \delta\nu$$

As larguras relativas, entretanto, são as mesmas em todos os casos:

$$|\delta\nu/\nu| = |\delta\omega/\omega| = |\delta\lambda/\lambda|$$

A seguir descreveremos três dos processos mais importantes que contribuem para o alargamento de uma linha espectral. Faremos uma análise mais precisa no processo de alargamento natural e Doppler e uma descrição qualitativa do alargamento colisional.



## 1.1 - LARGURA NATURAL

A largura natural de uma linha espectral é devida ao decaimento espontâneo de um átomo ou molécula excitada. De acordo com a teoria quântica, a energia de um estado atômico pode ser determinada somente numa faixa de energia Fig [2]. Esta faixa de energia é inversamente proporcional ao tempo de vida do estado excitado consequentemente o alargamento causado pelo decaimento espontâneo é inversamente proporcional a esse tempo de vida.

Para investigarmos a distribuição espectral desta emissão, correspondente a uma transição  $E_i \rightarrow E_k$ , consideraremos o elétron atômico excitado descrito por um modelo clássico de um oscilador harmônico amortecido (O.H.) com frequência  $\omega$ , massa  $m$  e constante de força  $D$ . A perda de energia radiativa será descrita pela constante de amortecimento  $\gamma$ .

A amplitude de oscilação  $x(t)$  pode ser obtida pela solução da equação de movimento:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (1) \quad \text{onde } \omega_0^2 = D/m \quad (1)$$

Sua solução nos fornece a amplitude de oscilação  $x(t)$ .

Com as condições iniciais  $x(0)=x_0$  e  $\dot{x}(0)=0$  e considerando o caso de pequeno amortecimento temos:

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-\gamma t/2} \cdot \cos \omega_0 t \quad (2)$$

A aproximação de pequeno amortecimento é bastante precisa para átomos reais. A frequência  $\omega_0$  do oscilador correspondente à frequência central:

$$\omega_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$$

de uma transição atômica  $E_i \rightarrow E_k$ .

Devido a amplitude de oscilação  $x(t)$  decrescer gradualmente a frequência da radiação emitida não é monocromática, como seria para um oscilador com amplitude constante.

A oscilação  $x(t)$  pode ser descrita como uma superposição de oscilações monocromáticas  $e^{i\omega t}$  com amplitudes  $A(\omega)$ ,

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} A(\omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\omega \quad (3)$$

As amplitudes  $A(\omega)$  podem ser calculadas pela transformada de Fourier de (3):

$$A(\omega) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot e^{-i\omega t} \cdot dt \quad (4)$$

Resolvendo esta integração utilizando (2) e com o limite inferior zero pois  $x(t) = 0$  em  $t < 0$  temos:

$$A(\omega) = X_0/\sqrt{8\pi} \cdot \left[ \frac{1}{i \cdot (\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i \cdot (\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right]$$

A intensidade real é :

$$I(\omega) \propto A(\omega) \cdot A^*(\omega) \quad (5)$$

Esta intensidade contém termos com  $(\omega - \omega_0)$  e  $(\omega + \omega_0)$  Na vizinhança da frequência central  $\omega_0$  de uma transição atômica onde  $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ , os termos com  $(\omega + \omega_0)$  podem ser desprezados e o perfil da intensidade da linha espectral torna-se:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \cdot \left[ \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \quad (7)$$

Definindo o perfil de intensidade normalizado:

$$g(\omega - \omega_0) = C \cdot I(\omega) \quad (8)$$

tal que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega_0) \cdot d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega_0) \cdot d(\omega - \omega_0) = 1$$

Resolvendo esta integração temos:

$$C = \gamma / 2\pi i_0$$

então:

$$g(\omega - \omega_0) = 1/2\pi \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9)$$

$g(\omega - \omega_0)$  é chamado de perfil normalizado LORENTZIANO.

A largura de linha  $\Delta$  a partir de (9) será:

$$\delta \omega_n = \gamma \quad \text{ou} \quad \delta \nu_n = \gamma/2\pi \quad (10)$$

O tempo de vida  $\tau_i$  de um nível molecular  $E_i$ , o qual decresce exponencialmente pela emissão espontânea, é relacionado ao coeficiente de EINSTEIN  $A_i$  por :

$$\tau_i = 1/A_i$$

Trocando a constante de amortecimento clássica  $\gamma$  pela probabilidade de transição espontânea  $A_i$ , podemos utilizar a relação clássica (10) como uma descrição correta da distribuição de frequência da emissão espontânea e de sua largura de linha. Então:

$$\delta \nu_n = A_i/2\pi = 1/2\pi\tau_i \quad \text{ou} \quad \delta \omega_n = A_i = 1/\tau_i$$

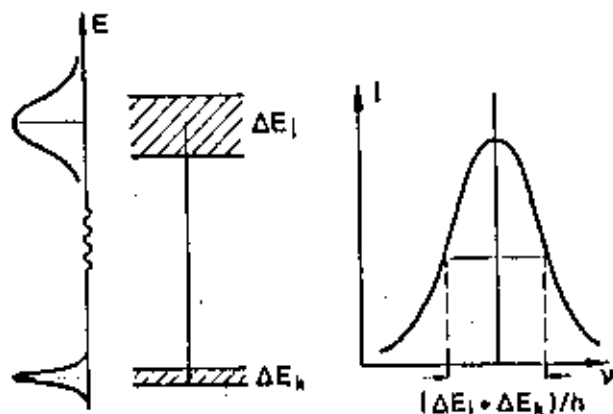


FIGURA [ 2 ]

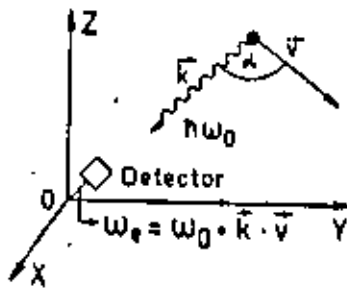
## 1.2 - ALARGAMENTO DOPPLER

Em geral, o perfil LORENTZIANO com largura natural  $\delta\omega_n$ , discutido anteriormente, não pode ser observado (a não ser em situações especiais) por estar oculto por outros efeitos de alargamento. Uma das maiores contribuições à largura espectral de gases a baixa pressão é o alargamento DOPPLER, devido ao movimento térmico das moléculas ou átomos.

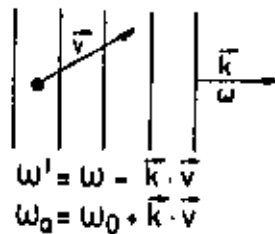
Considere uma molécula excitada com velocidade  $V$  (em relação a um observador em repouso, Fig [3]). A frequência central de uma linha de emissão será:

$$\omega_0 \text{ no referencial da molécula}$$

$$\omega_0 + R \cdot \vec{v} = \omega' \text{ no referencial do observador}$$



(a)



(b)

Podemos ter portanto duas situações:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \omega' > \omega_0 & R \cdot \vec{v} > 0 \\ \omega' < \omega_0 & R \cdot \vec{v} < 0 \end{array} \right.$$

Para a absorção, a situação é similar. Considere uma molécula com velocidade  $V$  interagindo com uma onda plana:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp [ i. \omega. t - \vec{k} . \vec{r} ]$$

Se  $\omega$  é a frequência vista pelo observador, então :

$\omega' = \omega - \vec{k} . \vec{V}$  é a frequência vista pela molécula. Se  $\omega'$  coincide com a frequência própria de absorção  $\omega_0$  então temos absorção, ou seja:

$$\omega' = \omega_0 + \omega_a = \omega - \vec{k} . \vec{V} + \omega_a = \omega_0 + \vec{k} . \vec{V}$$

Se considerarmos a direção de propagação da onda como sendo a direção positiva do eixo  $z$ , temos:

$$\omega_a = \omega_0 + K_z . V_z \quad \text{ou} \quad \omega_a = \omega_0 . [ 1 + V_z/c ] \quad (11)$$

Se as moléculas estão em equilíbrio térmico, elas obedecem a distribuição MAXWELLIANA de velocidades. Para uma dada temperatura  $T$ , o número de moléculas no nível  $E_i$ , por unidade de volume, com componente de velocidade entre  $V_z$  e  $V_z + dV_z$  é:

$$n_i(V_z) dV_z = N_i / V_p \sqrt{\pi} . \exp [ -(V_z / V_p)^2 ] dV_z \quad (12)$$

onde

$$N_i = \int n_i(V_z) dz \quad \text{densidade de todas as moléculas no nível } E_i.$$

$$V_p = \left( 2kT/m \right)^{1/2} \quad \text{velocidade mais provável.}$$

$K$  = constante de BOLTZMANN

$m$  = massa de uma molécula

Substituindo (11) em (12) temos o número de moléculas com frequência de absorção deslocada de  $\omega_0$  em um intervalo de  $\omega$  a  $\omega + d\omega$ :

$$n_i(\omega).d\omega = \frac{N_i \cdot c/\omega_0}{V_p \cdot \pi^{1/2}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{c}{V_p} \right) (\omega - \omega_0) / \omega_0 \right]^2 d\omega \quad (14)$$

Como a potência  $P(\omega)d\omega$  emitida ou absorvida é proporcional a densidade  $n_i(\omega)d\omega$ , o perfil de intensidade de uma linha alargada DOPPLER torná-se:

$$I(\omega) = I_0 \cdot \exp \left( - \left[ \frac{c \cdot (\omega - \omega_0)}{\omega_0 \cdot V_p} \right]^2 \right) \quad (15)$$

Este perfil é GAUSSIANO com largura  $\delta\omega_D = |\omega_1 - \omega_2|$  que pode ser calculado a partir de (15) com  $I(\omega_1) = I(\omega_2) = I(\omega_0)/2$

$$\delta\omega_D = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \omega_0 \cdot V_p / c \quad (16)$$

Este valor é chamado de largura DOPPLER. Podemos reescrever esta expressão como:

$$\delta\omega_D = \omega_0 / c \cdot \sqrt{8KT \ln 2 / m} \quad (17)$$

Note que  $\delta\omega_D$  aumenta linearmente com a frequência  $\omega_0$  e é proporcional a  $\sqrt{T/M}$ .

Utilizando os valores de C e R pode-se obter:

$$\delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{T/M} \quad (18)$$

O perfil DOPPLER (Gaussiano) combinado com a largura natural (Lorentziano) nos fornece o perfil de VOIGT, Fig[4].

Mais precisamente, o perfil de VOIGT é a convolução do perfil Lorentziano com o perfil Gaussiano.

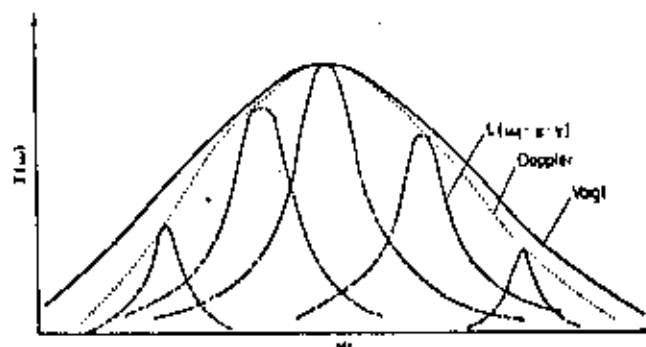


FIGURA [ 4 ] - Perfil Voigt

A figura (5), mostra a comparação entre um perfil Lorentziano e um Gaussiano, com mesma largura de linha:

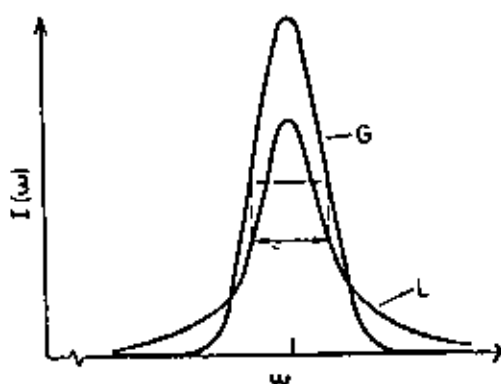


FIGURA [ 5 ] - Comparação entre o perfil Lorentziano e o Gaussiano de meia altura iguais

### 1.3 - ALARGAMENTO COLISIONAL

Quando um átomo A com níveis de energia  $E_i$  e  $E_k$  aproxima-se de outro átomo ou molécula B, os níveis de energia de A são deslocados devido a interação entre A e B. O deslocamento depende da configuração eletrônica de A e B e da distância  $R$  (A,B) entre os pares da colisão que, por definição, é a distância entre os centros de massa de A e B.

Os deslocamentos de energia  $\Delta E$  são, em geral, diferentes para os níveis  $E_i$  e  $E_k$  e eles podem ser positivos ou negativos dependendo se a interação é repulsiva ou atrativa respectivamente. Quando plotamos a energia  $E(R)$  para diferentes níveis de energia como função da distância interatômica  $R$ , obtemos a curva de potencial representada na Fig [6].

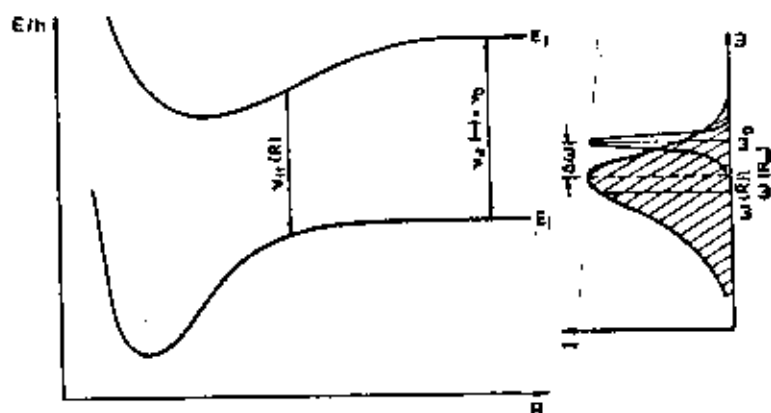


FIGURA [ 6 ] - Ilustração do alargamento colisional com as curvas de potencial do par AB de colisão

Será chamada de colisão a interação entre átomos em distâncias  $R < R_c$  onde  $2R_c$  é o diâmetro da colisão. Se não ocorrer transferência de energia interna entre os pares da colisão durante a colisão por transições não radiativas ela será do tipo elástica.

Se um átomo A sofre uma transição radiativa entre os níveis  $E_i$  e  $E_k$  durante o tempo de colisão, a frequência absorvida ou emitida  $\omega_{ik}$  satisfaz:

$$h\omega_{ik} = |E_i(R) - E_k(R)| \quad (10)$$

Nota-se que esta frequência depende da distância  $R(t)$  no tempo  $t$  da transição. Assumimos que a transição radiativa se realize num tempo



menor que o de colisão, sendo que a distância  $R$  não muda durante a transição.

Em uma mistura de átomos  $A$  e  $B$  a distância mútua  $R(A,B)$  apresenta variações aleatórias com uma distribuição em torno de um valor médio  $\bar{R}$ , que depende da pressão e temperatura. A partir de (19), a fluorescência apresenta uma correspondente distribuição de frequência em torno de um valor mais provável  $\omega_{ik}(R_m)$  que pode ser deslocado da frequência  $\omega_0$  do átomo  $A$  não perturbado. O deslocamento  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ik}$  depende de como diferentemente os níveis de energia  $E_i$  e  $E_k$  estão deslocados, quando a distância é  $R_m(A,B)$ , onde a probabilidade de emissão tem um máximo. O perfil da intensidade  $I(\omega)$  do alargamento colisional pode ser obtido a partir de :

$$I(\omega) = \int A_{ik}(R) P_{col}(R) (E_i(R) - E_k(R)) dR \quad (20)$$

onde:  $A_{ik}(R)$  - Probabilidade de transição espontânea que depende de  $R$  uma vez que a função de onda eletrônica do par  $(A,B)$  depende de  $R$ .

$P_{ik}(R)$  - Probabilidade por unidade de tempo que a distância entre  $A$  e  $B$  esteja na faixa  $R+dR$

A partir de (20), pode ser visto que o perfil de intensidade da linha alargada por colisão reflete a diferença da curva de potencial:

$$E_i(R) - E_k(R) = V(A(E_i), B) - V(A(E_k), B)$$

O deslocamento da linha é causado por colisões elásticas.

Colisões inelásticas podem também ocorrer onde a energia de excitação  $E_i$  do átomo  $A$  é parcialmente ou completamente transferida em energia interna do par  $B$  da colisão ou em energia translacional de ambos. As colisões inelásticas decrescem o número de átomos excitados no nível  $E_i$ . A probabilidade total de transição  $A_i$  para o nível  $E_i$  despopulado é a soma das probabilidades espontânea e colisional. Utilizando a relação:

$$P_B = N_B K T$$

entre a densidade  $N_B$  e a pressão  $P_B$  do átomo B, podemos obter a probabilidade total de transição. De acordo com [1] temos:

$$A_1^{eff} = \sum_k A_{1k} + a p_B \quad \text{with} \quad a = \sigma_{1k}^{col} \frac{(2kT)^{3/2}}{(v_u)^{1/2}}$$

Podemos notar que esta probabilidade de transição dependente da pressão causa uma largura de linha  $\delta\omega$  que é proporcional a pressão  $p$  e que pode ser descrita por dois termos de amortecimento:

$$\delta\omega = \delta\omega_n + \delta\omega_{col} = \gamma_n + \gamma_{col} = \gamma_n + a.p \quad (22)$$

onde  $p$  é a pressão

Por esta dependência com a pressão, o alargamento colisional é também chamado de alargamento por pressão.

Temos, então, visto que tanto colisões elásticas ou inelásticas causam alargamento na linha espectral. As colisões elásticas podem adicionalmente causar um deslocamento na linha que depende das curvas de potencial  $E_i(R)$  e  $E_k(R)$ . Isto pode ser visto utilizando o modelo introduzido por LINDHOLM [53], que trata o átomo excitado A como um oscilador harmônico amortecido que sofre colisões com partículas B (átomos ou moléculas). Neste modelo, colisões inelásticas amortecem a amplitude de oscilação. Isto é descrito introduzindo uma constante de amortecimento  $\gamma_{col}$  tal que a soma do amortecimento radiativo e colisional é representado por  $\gamma = \gamma_n + \gamma_{col}$ . A partir disto, obtemos que o alargamento de linha por colisões inelásticas é representado por um perfil Lorentziano:

$$I(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + [(\gamma_n + \gamma_{col})/2]^2} \quad (23)$$

com largura de linha dada por (22).

As colisões elásticas não variam a amplitude, mas sim a fase do oscilador amortecido, devido ao deslocamento de frequência  $\Delta\omega(R)$  durante a colisão.

De acordo com [53] o perfil da linha na presença de colisões elásticas é uma Lorentziana.

$$I(\omega) = I_0 \frac{N\bar{v}\sigma_b}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + (N\bar{v}\sigma_b)^2} \quad (24)$$

onde:  $N$  = número de partículas por volume;  
 $\bar{v}$  = velocidade média relativa;  
 $\sigma_s$  e  $\sigma_b$  = secção de choque.

$$\text{onde } \sigma_b = 2\pi \int_0^\theta [1 - \cos \eta(R)] R dR$$

$$\sigma_s = 2\pi \int_0^\theta [\sin \eta(R)] R dR$$

A partir da expressão (24) pode-se concluir:

$$\text{largura de linha } \delta\omega = 2N\bar{v}\sigma_b$$

$$\text{deslocamento do centro da linha } \Delta\omega = N\bar{v}\sigma_s$$

Então temos que o alargamento da linha é determinado pela secção de choque  $\sigma_b$  e seu deslocamento pela  $\sigma_s$ .

Se incluímos o amortecimento devido a emissão espontânea do oscilador e pelas colisões inelásticas, podemos considerar todos estes efeitos sob o perfil da linha introduzindo em (24) uma constante de amortecimento  $\gamma = \gamma_n + \gamma_{col}^{inel}$  e obtemos um perfil Lorentziano de um oscilador amortecido que sofre colisões elásticas e inelástica.

$$I(\omega) = I_0 \frac{(\gamma_n/2 + \gamma_{col}^{inel}/2 + N\bar{v}\sigma_b)^2}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + [(\gamma_n + \gamma_{col}^{inel})/2 + N\bar{v}\sigma_b]^2} \quad (25)$$

Para uma melhor avaliação do significado físico das secções de choque  $\sigma_s$  e  $\sigma_b$  deve-se descobrir a relação entre o deslocamento de fase e o potencial  $V(R)$ .

## 2 - ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

### INTRODUÇÃO

- 2.1 - ANÁLISE QUALITATIVA DA ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO;
- 2.2 - ANÁLISE QUANTITATIVA DA ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO;
- 2.3 - MÉTODOS DE DETECÇÃO EM ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO;
- 2.4 - ANÁLISE TEÓRICA DO SINAL FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER.

## ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

A espectroscopia de saturação foi, um dos primeiros efeitos ópticos não lineares interessantes descobertos logo depois da operação do primeiro laser a gás, por JAVAN em 1961.

Este tipo de espectroscopia é baseada na saturação seletiva de uma transição molecular, alargada inhomogênea, através de um bombeamento com um laser sintonizável.

Este fenômeno e suas variações, permitiram meios para determinar o centro da frequência de uma determinada linha, eliminando sua largura inhomogênea.

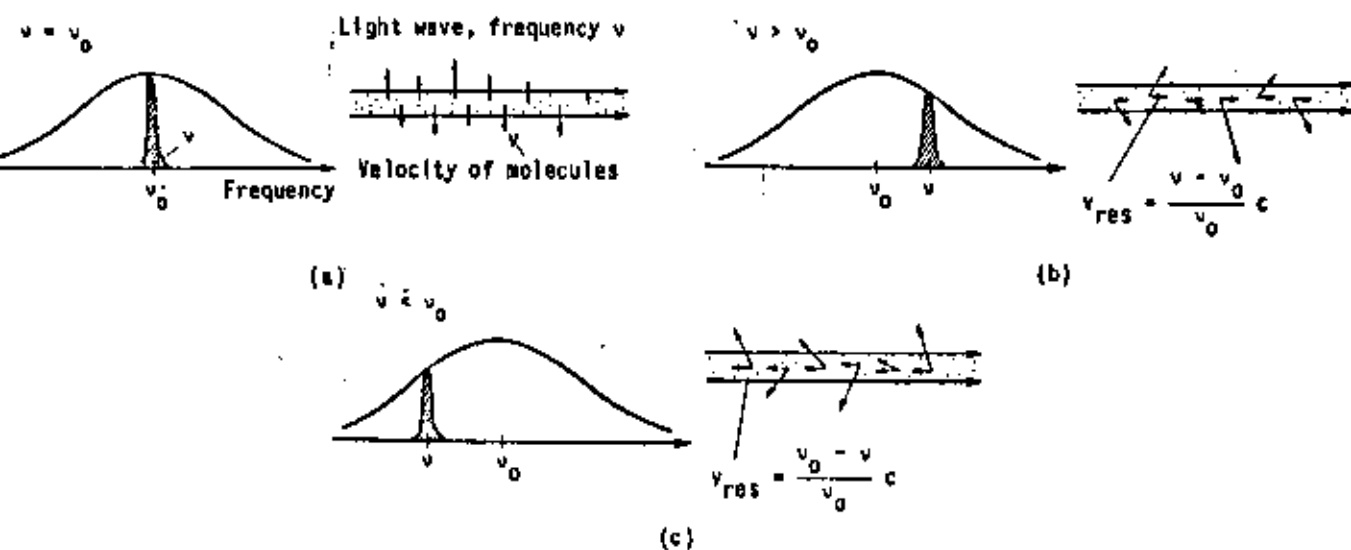
Bennet e Lamb, descobriram que as ressonâncias estreitas ou "Lamb dip" que surgem no centro de linhas alargadas inhomogênea quando interagem com feixes lasers contrapropagantes, resultam de um buraco-"hole"- na distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzman.

A primeira observação experimental do "Lamb dip" foi feita em 1963 por A. Szöke e A. Javan no MIT.

O aumento da precisão espectroscópica, melhores medidas das constantes fundamentais e unidades básicas e novos estudos da dinâmica colisional foram algumas das possibilidades abertas pela espectroscopia de saturação.

## 2.1- ANÁLISE QUALITATIVA DA ESPECTROSCÓPIA DE SATURAÇÃO

Considere a interação de uma onda plana monocromática com uma linha espectral alargada Doppler. Assumimos que as moléculas ressonantes com a radiação incidente estejam absorvendo esta radiação (considerações semelhantes para o caso de emissão). Primeiro, suponhamos que a frequência da radiação laser incidente em moléculas em equilíbrio térmico contidas numa amostra gasosa, coincida exatamente com o centro do perfil Doppler. Esta radiação, assim, será absorvida somente por moléculas para as quais o deslocamento Doppler é muito pequeno, ou seja, pelas moléculas que possuem pouca ou nenhuma velocidade na direção do feixe incidente. Moléculas com componente de velocidade ao longo do feixe não podem interagir com a radiação incidente Fig[1].



FIGURA[ 1 ] - Grupos de moléculas em ressonância com um campo monocromático aplicado

Se, de outra forma, a radiação incidente esta deslocada em frequência do centro do perfil Doppler, as moléculas que se movem perpendicularmente a direção do feixe não poderão absorver a radiação.

Teremos absorção pelas moléculas cuja frequência está deslocada Doppler com a frequência do laser aplicado. Estas moléculas possuem uma componente de velocidade ao longo do eixo do feixe. O valor desta velocidade axial, depende da diferença de frequência entre a radiação incidente e o centro do perfil Doppler; diferença grande significa maior velocidade. Felizmente, a direção de movimento destas moléculas depende do sinal desta diferença de frequência. Se a frequência do laser é maior que o centro de frequência ressonante, a interação será com moléculas que se movem na direção do feixe, entretanto, se a frequência do laser é menor que o centro de frequência ressonante, as moléculas selecionadas serão aquelas que se movem em direção oposta ao feixe. O principal ponto é que somente moléculas se movendo com uma velocidade particular ao longo do feixe podem ressoar com a radiação incidente.

A largura de linha espectral de cada molécula é homogênea, então o grupo de moléculas que interagem com a radiação, ocupa uma região espectral estreita dentro do perfil Doppler. O centro desta região está na frequência do laser e sua largura é igual a largura homogênea (natural e colisional).

A largura da ressonância depende também da curvatura da frente de onda do feixe. A explicação para isto é que, devido ao movimento das moléculas, a interação depende da velocidade da partícula e de sua posição Fig(2).

Consideremos que a intensidade da radiação incidente seja suficiente para transferir uma fração considerável de moléculas ao estado excitado da transição. Como a excitação é preferencial (somente moléculas com uma velocidade particular são excitadas) ela altera o equilíbrio da distribuição de velocidades em cada nível Fig [3].

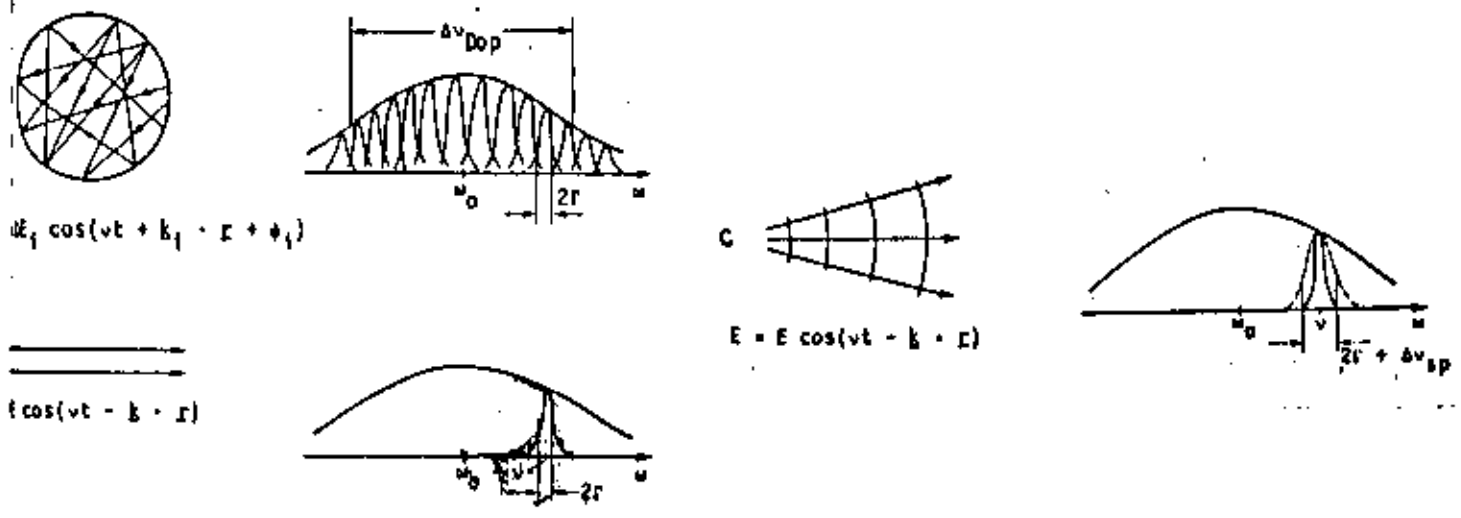


FIGURA [ 2 ] - Influência da configuração espacial do campo  
 a - Campo monocromático Isotrópico  
 b - Onda plana coerente  
 c - Onda esférica coerente

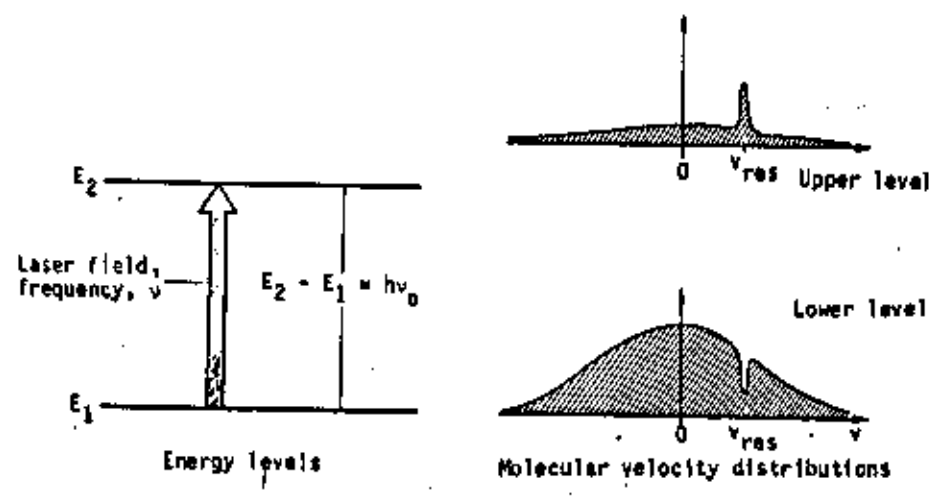


FIGURA [ 3 ] - Mudança na distribuição de velocidades de partículas de dois níveis de transição sob ação de uma onda de frequência  $\nu$ .

A distribuição de velocidades das moléculas no nível inferior  $n_1^0(\nu)$  diminui de uma quantidade de moléculas com velocidades que estão na condição de ressonância.

$$n_1(\nu) = n_1^0(\nu) - W_{12}(\nu) [ n_1^0(\nu) - n_2^0(\nu) ]$$



onde:  $n_1^0(V)$  e  $n_2^0(V)$  .....distribuição de equilíbrio inicial de velocidade das moléculas que estão no nível inferior e superior

$W_{12}$  .....Probabilidade total da transição estimulada de uma molécula com velocidade  $(V)$  sob a influência de uma onda E.cos  $(\omega.t + \vec{K}.\vec{r})$  para o estado excitado.

Esta probabilidade depende do parâmetro de saturação, que representa a razão entre a probabilidade de transição induzida e a probabilidade de relaxação média ( 53 ) e da diferença de velocidade da molécula a partir da velocidade ressonante.

Para o nível superior, a distribuição de velocidades possui um excesso de moléculas com velocidade ressonante:

$$n_2(V) = n_2^0(V) + W_{12}(V) [ n_1^0(V) - n_2^0(V) ]$$

Na ausência da radiação incidente, estas distribuições são simétricas, entretanto na presença de uma forte radiação, um buraco-"hole" surge na distribuição de velocidades do nível inferior e um pico na do nível superior. Este "hole" ou pico aparecem na velocidade da molécula que depende da frequência da radiação:fig(3).

$$v_{res} = ( \nu - \nu_0 )c/\nu_0$$

A profundidade do "hole" e a altura do pico são determinados pelo parâmetro de saturação S. A largura do "hole" determina diretamente a largura de linha homogênea da transição, que pode ser várias vezes mais estreita que a largura Doppler.

Para obter um "hole" estreito dentro do perfil Doppler, a radiação incidente deverá satisfazer três condições:

- a. Monocromaticidade; ou alta coerência temporal;
- b. Direcionalidade; ou alta coerência espacial;

c. Intensidade suficiente para saturar a transição.

Para detectar este "hole", utiliza-se um feixe de prova, propagando-se pela cela em direção oposta ao feixe de bombeamento. Este feixe de prova deverá ser suficientemente fraco para não provocar saturação e poderá ser separado do próprio feixe de bombeamento através de um "beam splitter" Fig(4).

Devido a saturação, ambas as ondas criam um "hole" na distribuição de população  $n_1(v)$  que estão localizadas simetricamente a  $v=0$  em  $v = \pm (v - v_0) c/v_0$ ; onde  $v$  é a frequência comum dos feixes de prova e bombeamento e  $v_0$  é a frequência de ressonância.

Portanto, se a frequência comum dos dois feixes não coincidem com a frequência central, as ondas em sentidos opostos interagem com dois grupos distintos de moléculas localizadas simetricamente na distribuição de velocidades molecular fig [5].

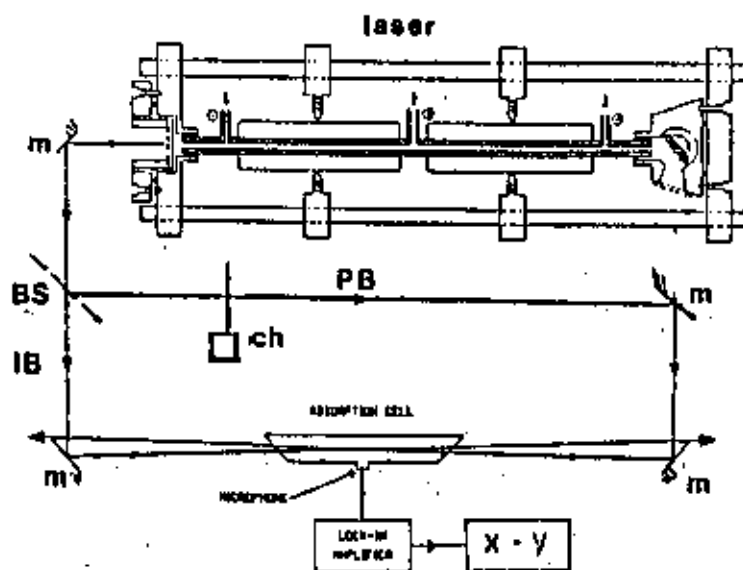
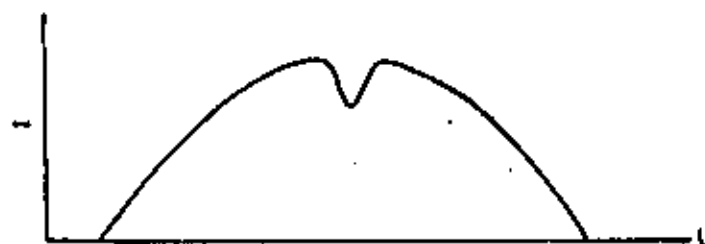
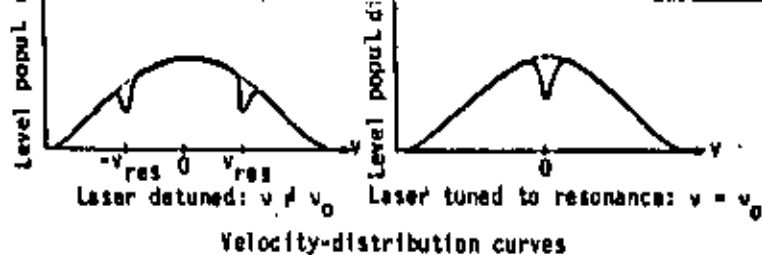


FIGURA [ 4 ] - Arranjo Experimental para experimento de espectroscopia de saturação



Power-output curve

FIGURA [ 5 ] - .

Entretanto, se a radiação é sintonizada no centro do perfil Doppler, ambas as ondas interagem com o mesmo grupo de moléculas, aquelas que não possuem componente de movimento ao longo do eixo dos feixes. Se os dois feixes possuem intensidades diferentes, um fraco e outro intenso, na frequência de ressonância o feixe fraco interage com moléculas saturadas pelo feixe intenso, isto é, as moléculas para as quais a diferença de população entre os níveis tem sido reduzido pelo efeito de saturação. Desde que a absorção da onda é proporcional a diferença de população entre os níveis inferior e superior, a absorção da onda fraca irá decrescer. Como a frequência é centrada no perfil Doppler, a absorção do feixe fraco irá exibir um "dip" exatamente no centro deste perfil com largura igual a homogênea. Este "dip" é chamado de "Lamb dip", depois que W. Lamb descreveu-o teoricamente [54]. Paralinhas alargadas homogêneas este "Lamb dip" não ocorre desde que este perfil é homogênea saturado fig[6]. Ressonâncias estreitas produzidas desta maneira permite-nos medir a frequência central de ressonância dentro do perfil Doppler atômico ou molecular com grande precisão.

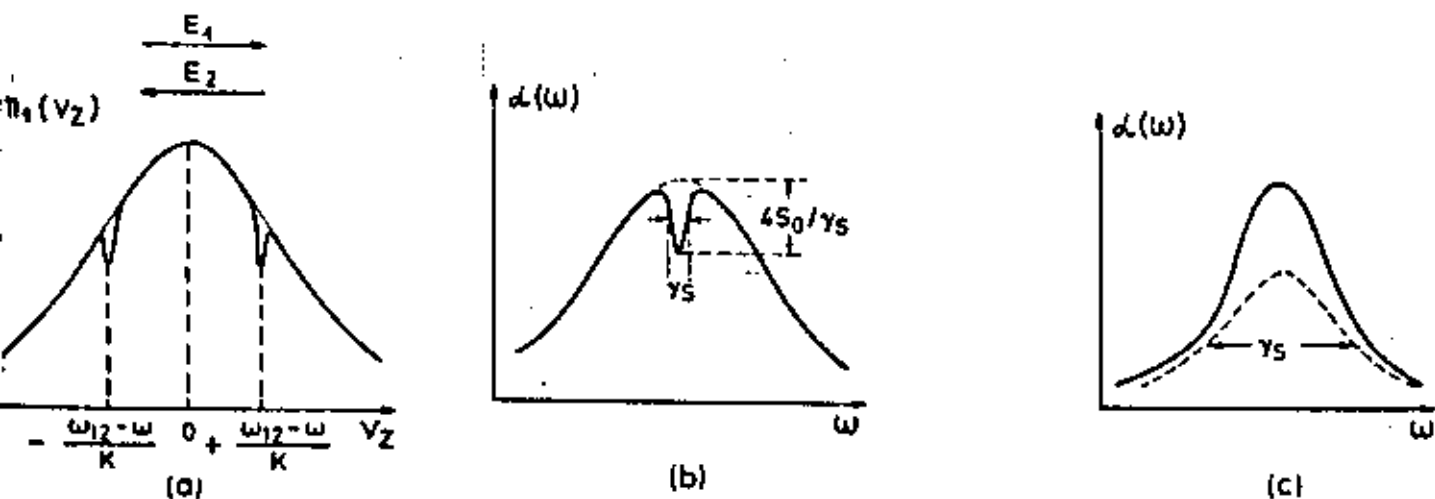


FIGURA [ 6 ] - Saturação por uma onda estacionária plana

- (a) - Distribuição de população  $n(V_z)$  para  $\omega \neq \omega_0$
- (b) - Coeficiente de absorção de uma linha alargada inhomogêniamente
- (c) - Saturação de um perfil de absorção homogêneo

## 2.2 - ANÁLISE QUANTITATIVA DA ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

Considere moléculas em equilíbrio térmico interagindo com uma onda monocromática propagando-se na direção  $z$ :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{z})$$

A secção de choque de absorção, que especifica a absorção por molécula, no nível  $E_i$  e que se move com uma dada velocidade  $V$ , de acordo com [53] é:

$$\sigma_{ik}(\omega, v_z) = h \cdot \omega / c \cdot B_{ik} \cdot g(\omega_0 - \omega - k \cdot v_z)$$

$B_{ik}$  = coeficiente de EINSTEIN de absorção induzida

$$g(\omega_0 - \omega - k \cdot v_z) = \gamma_0 / 2\pi \cdot 1 / (\omega_0 - \omega - k \cdot v_z)^2 + (\gamma_0 / 2)^2$$

que representa o perfil de linha homogênea normalizado da transição molecular com  $h\omega_0 = (E_k - E_i)$ .

A largura homogênea deste perfil é dada por:

$$\gamma_0 = \gamma \sqrt{1 + S_0} \quad \text{com} \quad \gamma = \gamma_n + \gamma_c$$

$\gamma_n$  = largura natural

$\gamma_c$  = largura colisional

parâmetro de saturação dependente da frequência:

$$S_\omega = S_0 \cdot \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \dots \text{parâmetro de saturação}$$

$$S_0 = S_\omega(\omega_0)$$

Uma vez que,  $g(\omega_0 - \omega - kv_z)$  é máximo para

$$\omega_0 - \omega = kv_z$$

as moléculas com componente de velocidade:

$$v_z = (\omega_0 - \omega) / k$$

tem maior probabilidade de absorção.

Então um buraco centrado em  $v_z$  aparece na distribuição de população  $n_i(v_z)$  com largura  $\gamma_s$  e profundidade dependendo do parâmetro de saturação  $S_0$  em  $\omega = \omega_0$ .

Para uma análise mais precisa, calculemos o coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$  para o caso de uma onda estacionária.

De acordo com [53], podemos escrever:

$$\alpha(\omega) = \sigma(\omega) \cdot \Delta N$$

Para o caso de uma onda estacionária obtemos que:

$$\alpha_s(\omega) = \int \Delta n_s \{ \alpha(\omega_0 - \omega - k \cdot v_z) + \alpha(\omega_0 - \omega + k \cdot v_z) \} dv_z \quad (1)$$

Onde a diferença de população  $\Delta n_s(v_z)$ , saturada pela onda estacionária, é:

$$\Delta n_s(v_z) = \Delta n_0(v_z) \left[ 1 - \frac{(\gamma/2) \cdot S_0}{(\omega_0 - \omega - k \cdot v_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} - \frac{(\gamma/2) \cdot S_0}{(\omega_0 - \omega + k \cdot v_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right]$$

Resolvendo a equação (1) com aproximação de que  $S_0 \ll 1$  (radiação fraca) obtemos:

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot \left[ 1 - S_0/2 \left( 1 + \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \right] \quad (2)$$

Esta expressão representa um perfil Doppler:

$$\alpha_0(\omega) = C \cdot N_0 \cdot \exp - \left[ (\ln 2) \cdot (\omega - \omega_0)^2 / \delta\omega_D^2 \right]$$

modificado pela expressão entre colchetes, que representa um pequeno dip no centro. O perfil do Lamb dip é Lorentziano com largura  $\gamma_{\square}$ . No centro da linha  $\alpha_{\square}(\omega_0)$ ;  $\omega - \omega_0 = 0$ , decresce à  $\alpha_0(\omega)(1 - S_0)$ , enquanto longe da ressonância;  $\omega - \omega_0 \gg 1$ , à  $\alpha_0(1 - S_0/2)$  Fig[7] e Fig[6].

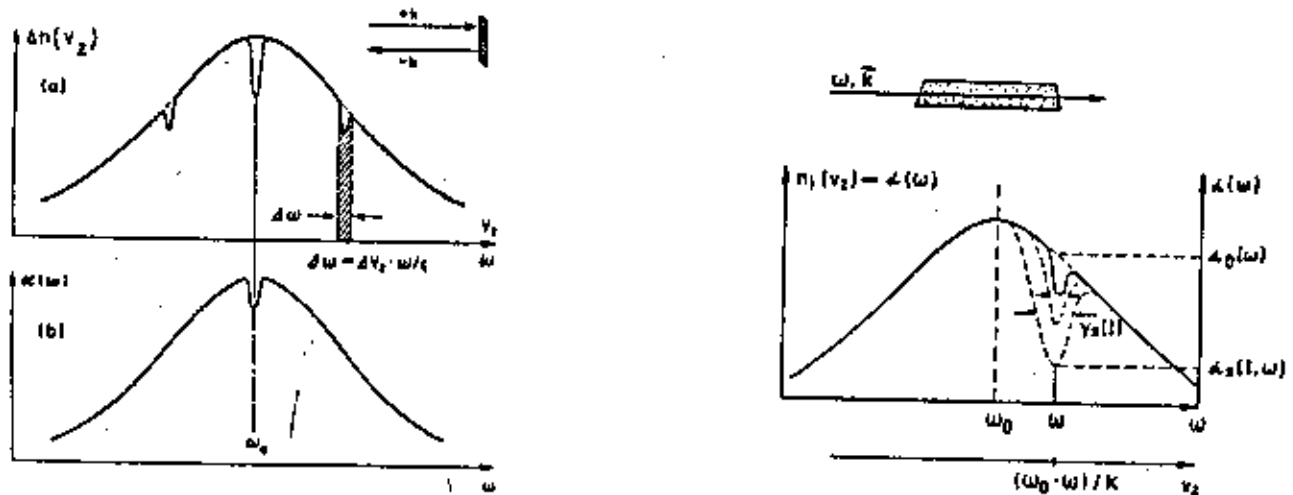


FIGURA [ 7 ]

## 2. 3- MÉTODOS DE DETECÇÃO EM ESPECTROSCOPIA DE SATURAÇÃO

Com o intuito de medir realmente os efeitos descritos acima, podemos utilizar alguns arranjos experimentais com correspondente método de detecção. Descreveremos três destes arranjos : 1- Detecção da variação da intensidade do feixe de prova; 2- Detecção da variação da intensidade de fluorescência; 3- Detecção do sinal fotoacústico.

### 1- Detecção da variação da intensidade do feixe de prova:

O arranjo experimental típico desta técnica de detecção é mostrado na fig[8]. O feixe de um laser sintonizável é separado por um "beam splitter" em um feixe forte e outro fraco que

percorrem a amostra em direções opostas. A atenuação do feixe de prova é medida como função da frequência do laser. Para aumentar a sensibilidade, o feixe de prova pode ser separado ainda em duas partes. Uma passa pela amostra na região que é saturada pelo feixe forte e a outra, através de uma região não saturada. A diferença na intensidade dos dois feixes dará o sinal de saturação.

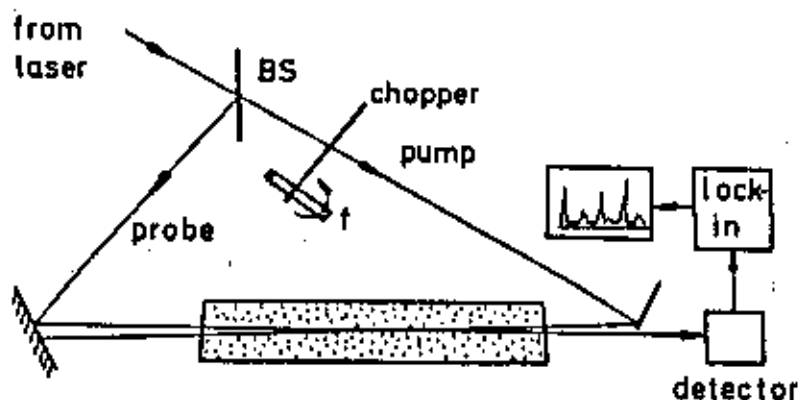


FIGURA [ 8 ] - Arranjo experimental para espectroscopia de saturação fora da cavidade do laser

## 2- Detecção da atenuação da intensidade de fluorescência;

Ao contrário de medir a atenuação do feixe de prova, a absorção pode também ser medida pela atenuação da intensidade de fluorescência, associada a transição. Esta intensidade de fluorescência é proporcional a intensidade absorvida do laser. Em casos onde a saturação é muito pequena, a variação na intensidade, conseqüentemente também na intensidade de fluorescência, é difícil de ser detectada e pequenos Lamb dips podem desaparecer pelo "ruído" associado ao feixe de prova alargado Doppler. SOREM e SHAWLOW [ 36 ], propuseram uma técnica muito mais sensível - "Fluorescência Intermodular". Nesta técnica os feixes de bombeamento e de prova, são modulados em duas frequências diferentes  $f_1$  e  $f_2$ .

Sendo as intensidades dos feixes dadas por:

$$I_1 = I_0 \cdot (1 + \cos 2\pi f_1 t)$$

$$I_2 = I_0 \cdot (1 + \cos 2\pi f_2 t)$$



A intensidade de fluorescência é dada por:

$$I_f = C \cdot n_s (I_1 + I_2)$$

$n_s$  = densidade de população saturada do estado absorvedor

C = constante que inclui a probabilidade da transição

De acordo com a equação ( 2 ), o coeficiente de absorção na situação de saturação é:

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot \left[ 1 - \frac{S_0}{2} \cdot \left( 1 + \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \right]$$

no centro da absorção será:

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot (1 - S_0)$$

Então a densidade de população saturada será:

$$n_s = n_0 \cdot (1 - S_0) = n_0 (1 - a \cdot (I_1 + I_2))$$

Com isto, a intensidade de fluorescência torná-se:

$$I_f = C \cdot [ n_0 \cdot (I_1 + I_2) - a \cdot n_0 \cdot (I_1 + I_2)^2 ]$$

Esta equação apresenta termos lineares da intensidade de fluorescência, modulados em  $f_1$  e  $f_2$ , e termos quadráticos com modulação  $(f_1 + f_2)$  e  $(f_1 - f_2)$ . Enquanto os termos lineares representam a fluorescência normal, com perfil alargado Doppler, os termos quadráticos descrevem efeitos de saturação, porque eles dependem do decréscimo da densidade de população  $n_i(v_2=0)$  devido a interação simultânea das moléculas com ambos os campos. Quando a fluorescência é monitorada através de um "lock-in amplifier" sintonizado na soma das frequências, os termos lineares são desprezados e somente sinais de saturação são detectados .fig[9].

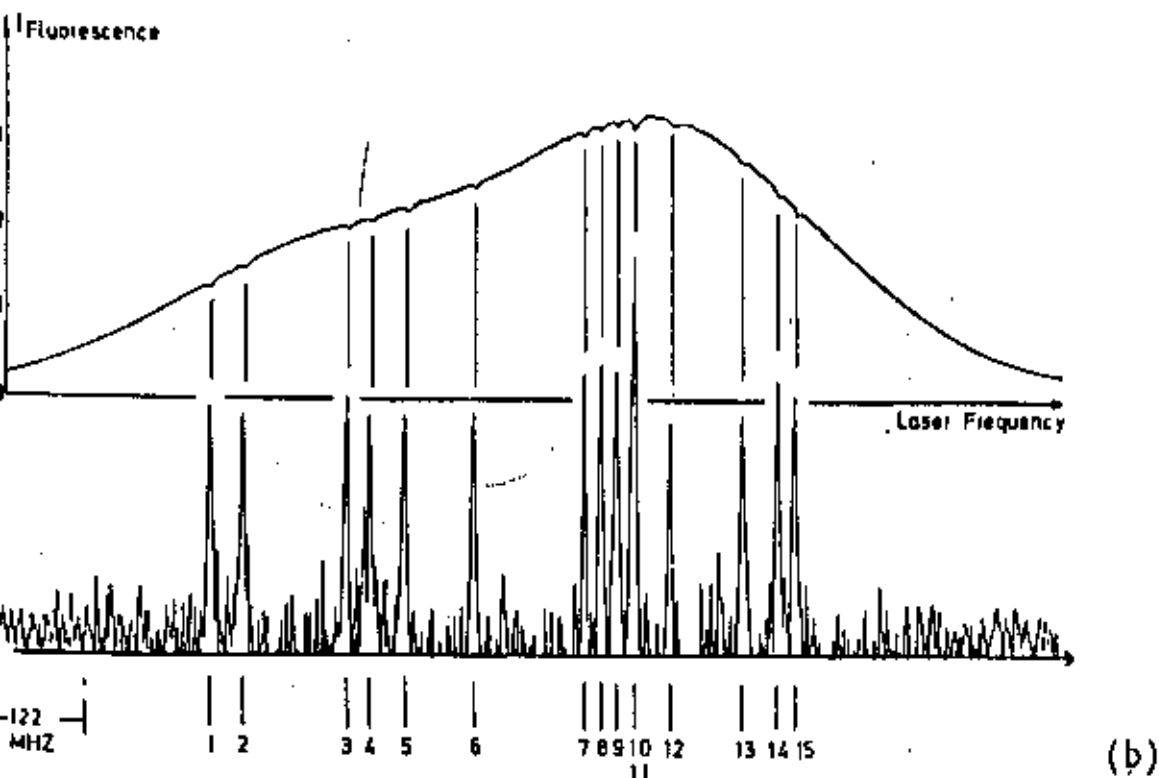
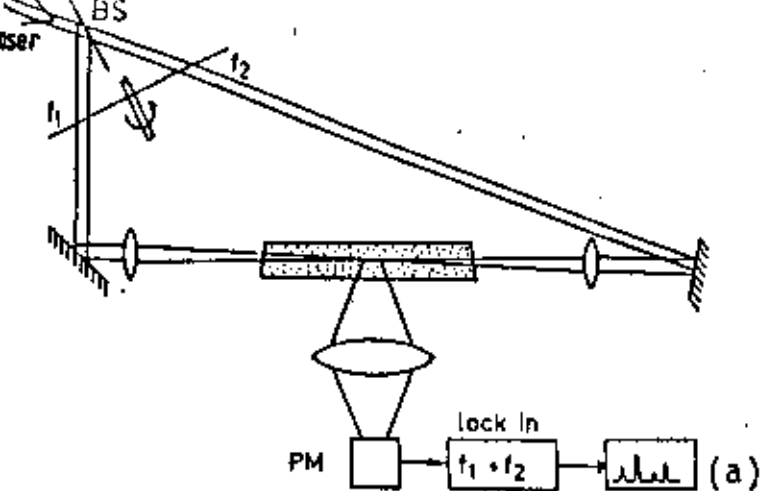


FIGURA [ 8 ] - Espectroscopia de saturação usando a técnica da intermodulação.

a - Arranjo experimental

b - Espectro Hiperfino do  $I_2$  em  $\lambda = 614.6$  nm, monitorado na frequência  $F_1$  do feixe de bombeio ( curva acima ) e na soma de frequência ( curva abaixo )

### 3- Detecção do sinal fotoacústico:

Como já mencionado, se o laser é sintonizado em uma transição de absorção molecular  $E_i \rightarrow E_k$ , parte das moléculas no nível inferior serão excitadas para o nível superior. Por colisões com outros átomos ou

moléculas na cela, estas moléculas excitadas podem transferir sua energia (  $E_k - E_i$  ) completamente ou parcialmente em energia translacional, rotacional ou vibracional às companheiras de colisão. Em equilíbrio térmico, esta energia é aleatoriamente distribuída para todos os graus de liberdade, causando um aumento na energia térmica e com isso um aumento de temperatura e conseqüentemente um aumento na pressão dentro da cela a volume constante.

Quando o feixe laser é modulado em frequências até 10 KHz, variações periódicas de pressão surgem na cela que podem ser detectadas com a colocação de um microfone sensível dentro da mesma. O sinal de saída deste microfone é proporcional a energia laser absorvida e portanto permite-nos determinar o coeficiente de absorção. fig[10].

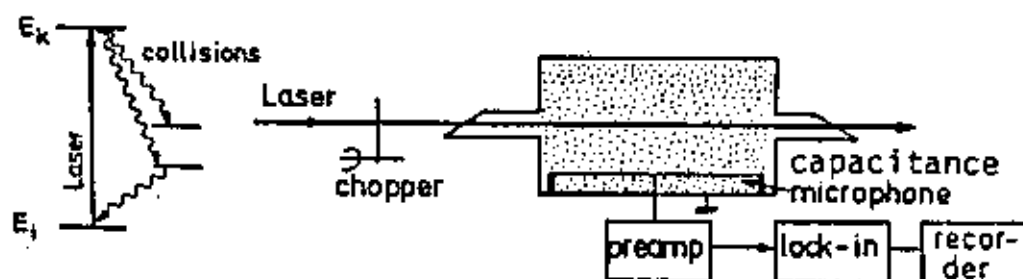


FIGURA [ 10 ] - Arranjo experimental esquemático para espectroscopia fotoacústica

#### 2.4- ANÁLISE TEÓRICA DO SINAL FOTOACÚSTICO SUBDOPPLER<sup>37</sup>

Consideremos um feixe laser dividido em duas componentes de intensidades aproximadamente iguais. Estes dois feixes são modulados em duas frequências diferentes e incide sobre uma cela fotoacústica em

direções opostas. Como já mencionado anteriormente, o sinal fotoacústico não só contém as duas componentes fundamentais de frequências de modulação como também a soma e diferença dessas componentes, quando a  $\nu$  do laser é sintonizada sobre a transição alargada Doppler. A largura de linha, associada ao sinal proveniente da soma ou diferença não é influenciada pelo alargamento Doppler.

Seja um sistema com dois níveis de energia, inferior e superior  $E_0$  e  $E_1$  respectivamente, e a densidade do número de partículas desses níveis  $n_0$  e  $n_1$  respectivamente; assim o número da densidade total de um número de átomo é  $N = n_0 + n_1$ . A função distribuição de velocidade da densidade de uma partícula satisfaz:

$$N(\vec{V}) = NG(V_x)G(V_y)G(V_z),$$

com

$$G(V_i) = \sqrt{\frac{M}{2\pi KT}} e^{-M(KT)^{-1}V_i^2}, \quad i = x, y, z$$

sendo a função distribuição de velocidade de MAXWELL com

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(V_i) dV_i = 1,$$

$M$  = massa da partícula

$K$  = constante de Boltzman

$T$  = temperatura absoluta

$V_x, V_y, V_z$  são as três componentes de velocidade da partícula

Primeiro consideraremos a situação das partículas cuja velocidade está em um intervalo unitário próximo de  $V$ . Considere que as partículas estejam em repouso, ea fonte óptica com uma frequência  $\nu$  se move. As frequências  $\nu_1$  e  $\nu_2$  dos dois feixes incidentes que serão observados pela partícula são:

$$\nu_1 = \nu - \frac{V_x}{C} \nu,$$

$$\nu_2 = \nu + \frac{V_x}{C} \nu,$$

A intensidade dos dois feixes são:

$$I_1 = I_{10} [1 + \delta_1 (e^{k\nu_1 t} + e^{-k\nu_1 t})]$$

$$I_2 = I_{20} [1 + \delta_2 (e^{k\nu_2 t} + e^{-k\nu_2 t})],$$

$I_{10}$  e  $I_{20}$  = intensidade média dos feixes;

$\omega_1$  e  $\omega_2$  = frequência de modulação;  
 $\delta_1$  e  $\delta_2$  = coeficiente de modulação.

De acordo com a teoria de transição atômica, sob a interação de dois feixes ópticos, a equação da taxa de partículas de acordo com (57) é:

$$\frac{dn_1(\nu)}{dt} = -n_1(\nu) \left[ \sum_{i=1}^2 W_i + \frac{1}{\tau} \right] + [N(\nu) - n_1(\nu)] \sum_{i=1}^2 W_i \quad (3)$$

onde a probabilidade de ocorrer a transição é:

$$W_i = \frac{A_0 I_i g(\nu_i)}{t_p} \quad i = 1, 2,$$

e com função  $g(\nu)$  dada por:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu_L/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_L/2)^2}$$

sendo uma função Lorentziana;

$$\nu_0 = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad \dots\dots\dots \text{Frequência central da absorção da partícula parada.}$$

$\Delta\nu_L$  = largura de linha homogênea;  
 $\tau$  = tempo de relaxação do nível superior;  
 definido por :  $1/\tau = 1/t_{sp} + 1/\tau_c$   
 onde:  $t_{sp}$  = tempo de vida radiativo;  
 $\tau_c$  = tempo de relaxação colisional;

$$A_0 = \frac{\lambda^3}{8\pi h c^3}$$

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe incidente;  
 $n$  = índice de refração da amostra;  
 $h$  = constante de Plank;  
 $c$  = velocidade da luz no vácuo.

Expandindo  $n_1(\nu)$  do nível superior em série de Fourier de frequência:

$$\omega_{m,n} = m \cdot \omega_1 + n \cdot \omega_2 \quad (m, n = 0, 1, 2, \dots)$$

então:

$$n_1(\mathcal{V}) = \sum_m \sum_n n^{(m,n)}(\mathcal{V}) e^{i(m\omega_1 + n\omega_2)\tau}$$

substituindo na equação ( 3 ), temos o coeficiente da frequência fundamental:

$$n^{(1,0)}(\mathcal{V}) = \frac{A I_{10} g(v_1) N(\mathcal{V}) \delta_1}{\{1 + 2A [I_{10} g(v_1) + I_{20} g(v_2)]\}^2} \frac{e^{-h_{1,0}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{1,0}}}$$

$$n^{(0,1)}(\mathcal{V}) = \frac{A I_{20} g(v_2) N(\mathcal{V}) \delta_2}{\{1 + 2A [I_{10} g(v_1) + I_{20} g(v_2)]\}^2} \frac{e^{-h_{0,1}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{0,1}}}$$

coeficiente da soma de frequência:

$$n^{(1,1)}(\mathcal{V}) = \frac{-2A^2 I_{10} I_{20} g(v_1) g(v_2) N(\mathcal{V}) \delta_1 \delta_2}{\{1 + 2A [I_{10} g(v_1) + I_{20} g(v_2)]\}^3} \frac{e^{-h_{1,1}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{1,1}}}$$

$$\times \left[ \frac{e^{-h_{1,0}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{1,0}}} + \frac{e^{-h_{0,1}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{0,1}}} \right]$$

coeficiente da diferença de frequência:

$$n^{(1,-1)}(\mathcal{V}) = \frac{-2A^2 I_{10} I_{20} g(v_1) g(v_2) N(\mathcal{V}) \delta_1 \delta_2}{\{1 + 2A [I_{10} g(v_1) + I_{20} g(v_2)]\}^3} \frac{e^{-h_{1,-1}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{1,-1}}}$$

$$\times \left[ \frac{e^{-h_{1,0}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{1,0}}} + \frac{e^{-h_{0,1}}}{\sqrt{1 + I g^2 \gamma_{0,1}}} \right]$$

onde:

$$I g \gamma_{m,n} = \frac{\omega_{m,n} \tau}{1 + 2A [I_{10} g(v_1) + I_{20} g(v_2)]}$$

$$A = A_0 \tau / I_{10}$$

Dessa forma, o calor produzido pelas partículas em um volume e intervalo de velocidade unitários em  $V$ , é:

$$H_{m,n}(\mathcal{V}) = n^{(m,n)}(\mathcal{V}) h v_0 / \tau_c$$

Considerando todas as componentes de frequências o calor total produzido por todas as partículas com todas as velocidades no volume unitário vem:

$$H_{m,n} = \frac{h v_0}{\tau_c} \iiint_{-\infty}^{\infty} n^{(m,n)}(\mathcal{V}) d\mathcal{V}$$

Por simplicidade, consideremos que a frequência de modulação seja suficientemente baixa, ou seja:

$$\omega_1 \tau \ll 1 \quad \text{e} \quad \omega_2 \tau \ll 1$$

A componente fundamental de frequência é:

$$H_{1,0} = \frac{h\nu_0}{\tau_c} A I_{10} N \delta_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\nu_1) G(\nu) d\nu}{\{1 + 2A [I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \quad (4)$$

A componente de frequência soma e diferença é:

$$H_{1,1} = H_{1,-1} = -\frac{4h\nu_0}{\tau_c} A^2 I_{10} I_{20} N \delta_1 \delta_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\nu_1)g(\nu_2)G(\nu) d\nu}{\{1 + 2A [I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \quad (5)$$

$H_{m,n}$  é proporcional a amplitude do sinal fotoacústico de cada componente de frequência que é detectada pelo microfone. A componente soma ( diferença ) representa o sinal SubDoppler. Quando  $I_{20} \rightarrow 0$ , a componente fundamental  $H_{1,0}$  representa o sinal fotoacústico convencional. Assumindo que o alargamento homogêneo seja mais estreito que o alargamento Doppler, podemos ter:

1-Se o feixe incidente é muito fraco e satisfaz:

$$4. A. \{ I_{10} + I_{20} \} / \pi \Delta \nu_L \ll 1$$

as equações ( 4 ) e ( 5 ) podem ser reescritas:

$$H_{1,0} = \frac{h\nu_0}{\tau_c} A I_{10} N \delta_1 g_G(\nu) \quad (6)$$

$$H_{1,1} = H_{1,-1} = -\frac{hc}{\tau_c} \sqrt{\frac{M}{2\pi KT}} 2A^2 I_{10} I_{20} N \delta_1 \delta_2 g(\nu), \quad (7)$$

onde:

$$g_G(\nu) = \frac{c}{\nu} \sqrt{\frac{M}{2\pi KT}} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{(\Delta \nu_D)^2} \ln 2},$$

é a função Gaussiana, e:

$$\Delta \nu_D = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2KT}{Mc^3}} \ln 2$$

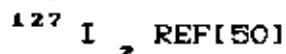
é a meia largura do perfil Doppler.

A partir da equação (6), nota-se que a largura de linha do sinal fotoacústico linear  $H_{1,0}$  é proporcional a função GAUSSIANA portanto limitado pelo alargamento Doppler (ver 1.2). Isto está de acordo com as figuras 11(b), 12(a), 13(a) e 14(a).

Utilizando a equação (7), observamos que o sinal fotoacústico  $H_{1,1} = H_{1,-1}$  é proporcional ao perfil Lorentziano  $g(\nu)$ . Este sinal, então, é alargado homogêneo (ver 1.1), ou seja, a soma do

alargamento de pressão e natural não sendo afetado pelo alargamento Doppler. Isto está de acordo com as figuras 11(c), 11(d), 12(b) e 13(c).

Fig[11] - Espectro Fotoacústico do

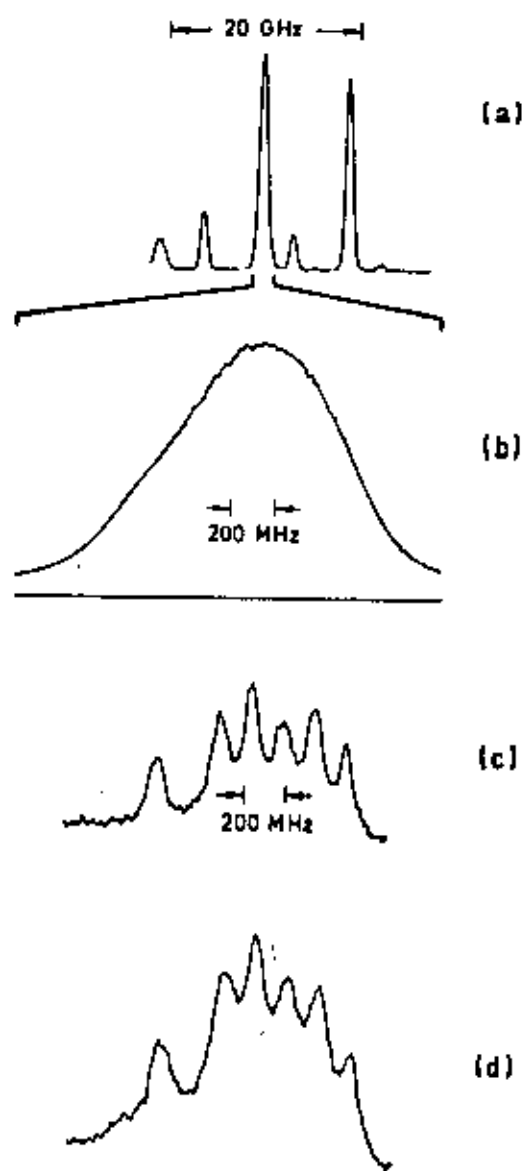


(a) - Limitado Doppler, varredura de 30 GHz em torno de 5915 Å.

(b) - Expansão do maior pico de (a), linha P(93). FWHM 850 MHz.

(c) - Utilizando a técnica intermodular com feixe de intensidade de 60 mW cada um. Espectro SubDoppler com amplitude em torno de 200 vezes menor que o limitado Doppler.

(d) - Para uma pressão levemente maior que em (c).



2- Se o feixe incidente é um pouco forte e satisfaz:

$$4.A.(I_{10} + I_{20})/\pi\Delta v_L < 1$$

a componente fundamental de frequência pode se simplificada à partir de (4) como:



$$H_{1,0} \sim \left[ 1 - \frac{4A I_{10}}{\pi \Delta \nu_L} \right] g_0(\nu) - \frac{4A I_{20}}{\pi \Delta \nu_L} g_0(\nu_0) \frac{\pi \Delta \nu_L}{2} g(\nu).$$

A partir desta equação, pode-se concluir que a componente fundamental do sinal Doppler  $H_{1,0}$  decresce um pouco no centro da frequência de absorção da amostra, pois nesta frequência  $g(\nu)$  é máximo. Isto está de acordo com as figuras 13(b) e 14(b).

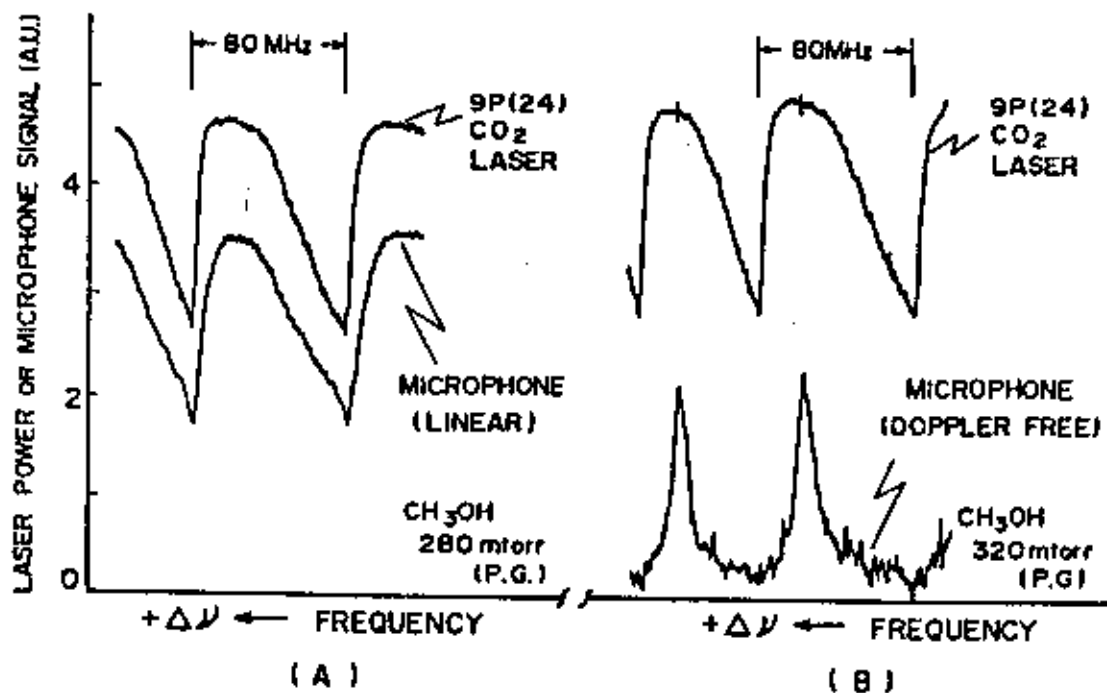


Fig 12 - Espectro Fotoacústico do  $\text{CH}_3\text{OH}$  para  $\text{CO}_2$  sintonizado na linha 9 P(24) - REF [49];

(a) - Espectro Fotoacústico linear;

(b) - Espectro SubDoppler utilizando a técnica intermodular.

Fig 13 - Espectro de Saturação Fotoacústico do  $\text{CH}_3\text{OH}$  para  $\text{CO}_2$  sintonizado na linha 9P(34) - REF [58]

- (a) - Sinal fotoacústico alargado Doppler;
- (b) - Sinal fotoacústico com modulação de um feixe na presença de outro contrapropagante. Temos um Dip no máximo de absorção;
- (c) - Sinal fotoacústico com a técnica intermodular.

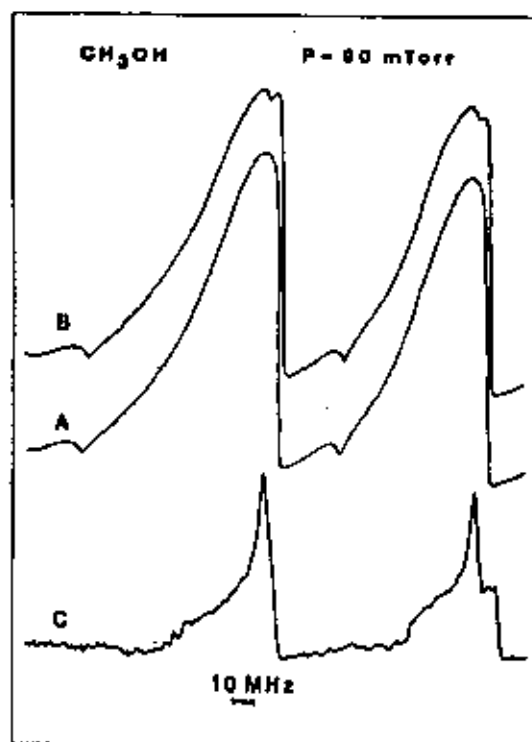
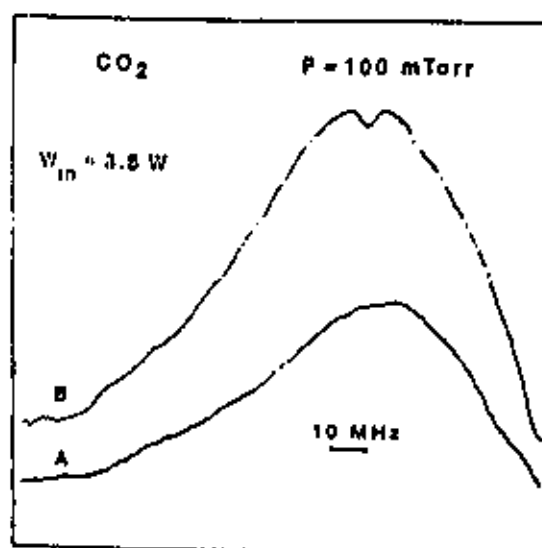


Fig 14 - Espectro de saturação fotoacústico do  $\text{CH}_3\text{OH}$  para  $\text{CO}_2$  sintonizado na linha 10 P(30) - REF [58]

- (a) - Sinal convencional fotoacústico alargado Doppler;
- (b) - Sinal fotoacústico na presença de um feixe de saturação contrapropagante.



## REFERÊNCIAS

- [1]. P.D. Coleman - IEEE J. Quantum Electron. - QE 9,130, (1973)
- [2]. "LASER ACTION AT 452, 496 AND 541  $\mu\text{m}$  IN OPTICALLY PUMPED  $\text{CH}_3\text{F}$ "  
T.Y. Chang, T.J. Bridges  
Optics Communications - 1, 9, 1970
- [3]. "REVIEWS OF INFRARED AND MILLIMETER WAVES " - Vol 2  
Kenneth J. Button, M. Inguscio and F. Strumia  
Plenum Publishing Corp. - ( 1984 )
- [4]. "HIGH-RESOLUTION LASER SPECTROSCOPY IN FAR INFRARED"  
ADVANCES IN LASER SPECTROSCOPY  
F. Strumia  
Plenum Publishing Corp. - ( 1983 )
- [5]. M. Inguscio, G. Moruzzi, K.M. Evenson, D. A. Jennings  
J. Appl. Phys 60,12R61,1986
- [6]. "STARK SPECTROSCOPY AND FREQUENCY TUNING IN OPTICALLY PUMPED FAR INFRARED MOLECULAR LASERS"  
F. Strumia and M. Inguscio  
Infrared and Millimeter Waves - 5, 129 - 213 , 1982 - cap.3
- [7]. "CW SUBMILLIMETER LASER ACTION IN OPTICALLY PUMPED METHYL FLUORIDE, METHYL ALCOHOL AND CHALDRIDE GASES"  
T.Y. CHANG, T.J. BRIDGES AND E.G. BURKHARDT  
Applied Physics Letter - 17, 249, 1970
- [8]. "OPTICAL PUMPING IN GASES " T. Y. Chang  
Springer Serie - 1976
- [9]. "OPTICALLY PUMPED FAR INFRARED LASER "  
from Physics of New Laser Sources  
F. Strumia, N. Ioli, A. Moretti

[10]. J. P. Sattler, T. L. Worcheski and W. A. Risessler  
Infrared Phys. 18,521 (1978)

[11]. Daniel Pereira - Tese de Doutorado - Unicamp - 1985

[12]. "REVIEW OPTICALLY PUMPED FAR INFRARED LASERS"

Stellan Jacobsson

Infrared Phys, 29,5,853,1989

[13]. A - "ABSOLUTE FREQUENCIES OF LASING TRANSITION IN NINE  
CO<sub>2</sub> ISOTOPIC SPECIES"

L.C. Bradley, K.L. Soohoo, and C. Freed

IEEE Journal of Quantum Electronics 22,2, Feb 1986

B - JWR Tabosa, JR Rios Leite

Optics Letters N10, N11, 544, 1985

[14]. "THE WAVEGUIDE LASER: REVIEW"

John J. Degman

Appl. Phys. B, 11, 1 - 33, 1976

[15]. "A CW CO<sub>2</sub> WAVE GUIDE LASER FOR THE OPTICAL PUMPING OF FAR  
INFRA-RED MOLECULAR LASERS"

N. Ioli, G. Moruzzi, and F. Strumia

Lettere al Nuovo Cimento, 28,8,257,1980

[16]. M.S. Tobin, G.A. Koepf - Int. Conf. Millim. Waves, 5<sup>th</sup>

Wuzburg Digest pp 306-307 - 1980

[17]. M. Inguscio, N. Ioli, A Moretti, G Morruzi, F. Strumia

Optics Commun 37,211-216, 1981

[18]. M. S. Feld - Intern. Conf. Mill. Waves, 4<sup>th</sup>

Miami Digest pp36-37 - 1979

[19]. "OBSERVATION AND ASSIGNMENT OF SUBMILLIMETRE LASER LINES  
FROM CH<sub>3</sub>OH PUMPED BY ISOTOPIC CO<sub>2</sub> LASERS"

J. C. Petersen

Appl. Phys. B, 27,19,1982

- [20]. "NEW OPTICALLY PUMPED FIR LASER LINES IN CD<sub>9</sub>OH "
- D. Pereira, C. A. Ferrari, and A. Scalabrin  
Intern. Journal of IR and Millimeter Waves ,7, 1241, 1986
- [20A]. A. Scalabrin, K.M. Evenson  
Optics Letters, 4, 277, 1979
- [21]. "NEW LARGE OFFSET FAR - INFRARED LASER LINES FROM CD<sub>9</sub>OH"
- G. Garelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira and F. Strumia  
Appl. Phys. B, 44, 111 - 117, 1987
- [22]. "A NEW EFFICIENT FAR-INFRARED OPTICALLY PUMPED LASER GAS:  
CH<sub>9</sub><sup>18</sup>OH "
- N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, G. Garelli  
Appl Phys B, 48, 299, 1989
- [23]. "<sup>13</sup>CH<sub>9</sub>OH AND <sup>18</sup>CD<sub>9</sub>OH OPTICALLY PUMPED FIR LASER: NEW LARGE  
OFFSET EMISSION AND OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY"
- N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, and F. D'Amato  
Inter. Jour. of Infrared and Millimeter Waves - 7, 3, 459,  
1986
- [24]. "HIGH EFFICIENCY CW FAIR LASERS at 119 μm and 127 μm "
- N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia  
Appl. Phys B, 48, 305, 1989
- [25]. "OBSERVATION AND ASSIGNMENT OF LARGE OFFSET FAR INFRARED LASER  
LINES IN CH<sub>9</sub>OH OPTICALLY PUMPED BY A CO<sub>2</sub> WAVEGUIDE LASER"
- J.O. Henningsen, M. Inguscio, A. Moretti, and F. Strumia  
IEEE Journal of Quantum Electronics - 18, 6, June 1982
- [26]. "METHANOL AND DEUTERATED SPECIES: INFRARED DATA, VALENCE  
FORCE FIELD, ROTAMERS, and CONFORMATION"
- A. Serrallach, R Meyer, and Hs. H. Gunthard  
Journal of Molecular Spectroscopy, 52, 94, 1974

- [27]. "MOLECULAR SPECTROSCOPY BY FAR: INFRARED LASER EMISSION"  
 J. O. Henningsen  
 Infrared and Millimeter Waves - 5, 29 - 128, 1982 - cap. 2
- [28]. "TORSION - VIBRATION - ROTATION INTERACTIONS IN METHANOL  
 I. MILLIMETER WAVES SPECTRUM"  
 R.M. LEES, J. G. BAKER  
 The Journal of Chemical Physics - 48, 5299, 1968
- [29]. "FAR - INFRARED LASER ACTION IN OPTICALLY PUMPED  $CD_3OD$ "  
 Shozo Kon, Eiji Hagiwara, Tetsu Yano, Hideo Hirose  
 Japan Journal Applied Physics - 14-5, 731, 1975
- [30]. "MEASUREMENTS OF NEW FIR LASER LINES IN  $CD_3OD$ "  
 D. Pereira, ECC Vasconcellos, A. Scalabrin and  
 K.M. Evenson, F. R. Petersen, and D. A. Jennings  
 Intern. Journal of Infrared and Millimeter Waves  
 Vol 6, 9, 877, 1985
- [31]. "FURTHER INVESTIGATIONS ON IR PUMPING OF  $CH_3OD$  and  $CD_3OD$   
 by cw  $CO_2$  LASER"  
 M. Fourie and A. Kreister - Apply Phys B, 41, 57, 1986
- [32]. B. J. Feldman and M. S. Feld - Phys. Rev A 5, 899, 1972
- [33]. "SATURATION EFFECTS AND LAMB DIP FORMATION IN MOLECULAR  
 LASERS "  
 J.S. Goela, T. F. Morse  
 IEEE Journal of Quantum Electronics 12, 5, May, 1976
- [34]. A - H. R. Fetterman, C. D. Parker, and P.E. Tannenwald  
 Opt. Commun 18, 10, 1976  
 B - Rios Leite J.R. - Tese de Doutorado - MIT - 1975
- [35]. "IR - FIR TRANSFERRED LAMB - DIP SPECTROSCOPY IN OPTICALLY  
 PUMPED MOLECULAR LASER"  
 M. Inguscio, A. Moretti and F. Strumia  
 Optics Communications - 30, 355, 1979

- [36]. "SATURATION SPECTROSCOPY IN MOLECULAR IODINE BY INTERMODULATED FLUORESCENCE "  
M. S. Sorem and A.L. Schawlow  
Optics Commun 5,3, 148, June 1972
- [37]. Fernando Madeira - Tese de Mestrado - Unicamp - 1990
- [38]. D. Pereira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes e A. Scalabrin  
Revista Brasileira de Fisica Aplicada e Instrumental  
a ser submetido
- [39]. H. Onisto, A. Scalabrin, D. Pereira  
13<sup>o</sup> ENFMC - Caxambú - 1990
- [40]. Flávio C. Cruz - Tese de Mestrado - Unicamp - 1990
- [41]. D. Pereira, A. Scalabrin - comunicação interna - 1985
- [42]. E.M. Telles, J.C.S. Moraes, D. Pereira e A. Scalabrin  
a ser submetido
- [43]. "NEW FIR LINES FROM OPTICALLY PUMPED METHANOL ANALOGUES"  
H. Herman, B.E. Prewer  
Appl. Phys. - 19, 241 - 242, 1978
- [44]. "STARK EFFECT IN SUBMILLIMETER LASER LINES FROM OPTICALLY PUMPED CH<sub>3</sub>OH AND CD<sub>3</sub>OD"  
Yoshida, Icobayashi, Yishihara  
Optic Communications - 40, 45, 1981
- [45]. "NEW FIR LINES AND FREQUENCY MEASUREMENTS IN CD<sub>3</sub>OD"  
E. C. C. Vasconcellos, A. Scalabrin, F. R. Petersen and K.M. Evenson  
Intern. Journal of Infrared and Millimeter Waves  
2, 3, 533, 1981

- [46]. "OPTICALLY PUMPED MILLIMETER LASERS "  
G. Duxbury, H. Herman  
J. Phys B , 11, 935, 1978
- [47]. Daniel Pereira - Tese de mestrado - Unicamp - 1981
- [48]. "DOPPLER FREE OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY OF O-18 METHANOL"  
R. R. J. Goulding, C. Young, and R. M. Lees  
Infrared Physics - 28, 5, 297, 1988
- [49]. "PUMP OFFSET FREQUENCY MEASUREMENTS ON  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_2\text{F}_2$  FIR LASING MOLECULES BY MEANS OF DOPPLER FREE OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY "  
Y. Tsunawaki, M. Yamanaka, M. Kobayashi, S. Fujitas  
Infrared Phys 22, 229, 1982
- [50]. "DOPPLER FREE OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY "  
E. E. Marinero and M. Stuke  
Optics Commun 30, 3, 349, Sep 1979
- [51]. "DOPPLER FREE OPTOACOUSTIC MEASUREMENTS IN  $\text{CD}_3\text{OD}$  "  
D. Pereira, E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin  
The 14<sup>th</sup> Intern. Conference of Infr. Millimeter Waves  
Wüzburg - Alemanha Ocidental - Outubro - 1989
- [52]. "MEASUREMENT OF LINEWIDTH OF TWO PHOTON DOPPLER FREE OPTOACOUSTIC SIGNAL AND INFLUENCE OF COLLISION BROADENING "  
Ming - Xia Guo , Guan  
Infrared Phys , 30, 9, 1990
- [53]. DEMTRODER, W - " LASER SPECTROSCOPY"  
Springer-Verlag - 3<sup>a</sup> ed - 1988
- [54]. W.E. Lamb. "THEORY OF AND OPTICAL MASER"  
Phys. Rev. 134A - 1429 - 1964
- [55]. V.S. Letokhov, Chebotayev V.P. "NONLINEAR LASER SPECTROSCOPY"  
Springer Verlag - 1977



- [56]. M. S. Feld, Lethokhov V.S. - Scientif American - Dec 73
- [57]. W.J.Yang, G.R. Tan, W.X.Yang, X. Zhu, R.L. Fu, G.Y.Kai  
Infrared Phys 27,121,1987
- [58]. Di A Lieto, P. Minguzzi, M. Tonnelli  
Optics Commum 31,25,1979