

" O BCl_2F_2 COMO MEIO ATIVO DE LASERS NO INFRATERMELHO
LONGÍNQUO (IVL) "

ALUNA: SANDRA CRISTINA ZERBETTO

ORIENTADORA: ELZA DA COSTA CRUZ VASCONCELOS

Este exemplar corresponde à redação final
da tese defendida pela aluna
Sandra Cristina Zerbetto, e aprovada pela
comissão julgadora.
Campinas, 14 de Janeiro de 1991.
Elza da Costa Cruz Vasconcelos

Aos meus pais, Luiz e Mercia

Zerbetto

Inúmeras foram as pessoas que de algum modo tornaram possível a realização desse trabalho, seja colaborando na conclusão da tese em si, seja dando seu apoio e incentivo durante os últimos dois anos. Assim, gostaria de formular meus sinceros agradecimentos de modo especial à:

- Prof. Elza C.C. Vasconcellos, pelo seu trabalho de orientação, dedicação e incentivo durante a realização desse trabalho,

- Prof. Franco Strumia (Università di Pisa - Italia), por ter me aceitado para uma estadia de três meses em seu laboratório, sem o que seria impossível a realização de grande parte desse trabalho. Também agradeço à ele o fornecimento do gás $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$,

- Dr. A. Moretti (Università di Pisa - Italia), pela sua extrema paciência, que possibilitou o meu entendimento da operação dos lasers opticamente bombeados no IVL,

- Profs. Daniel Pereira, Carlos A. Ferrari e Fernando Paixão, por sugestões que possibilitaram um melhor entendimento da molécula do $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$,

- Prof. Massimo Inguscio, por ter me dado a oportunidade de participar da Escola de Verão em San Miniato, Itália, além de fornecer o espectro de absorção do $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$ entre 500 e 1000 cm^{-1} ,

- À Giorgio Carelli e Angela Messina, sem a ajuda e apoio dos quais a realização das medidas das novas linhas IVL

seria muito mais difícil.

- À minha irmã Miriam, pelo incentivo e colaboração em todos os sentidos durante este trabalho,

- À Ana Cláudia, Marivaldo e Marcelo, por ajudarem a manter sempre o meu bom humor e otimismo no lab. 103, mesmo nos dias mais caóticos,

- À Mariamália (Ba), pela alegria que transmite a todos e pelo incentivo e interesse demonstrado pelo meu trabalho, meu muito obrigada, juntamente com votos sinceros de um breve retorno à UNICAMP,

- Aos meus colegas de turma, em especial à Cláudia, Juscelino, Socorro e Ana Kátia,

- À Cora e Vera, pela ajuda inestimável na secretaria do Departamento de Eletrônica Quântica,

- À Cidinha e Inês, da secretaria da Pós Graduação,

- Ao Maurício, pelo apoio a nível técnico,

- De modo muito especial aos meus amigos da Sociedade Italo-Brasileira de Americana, que juntamente com meus pais foram meus grandes incentivadores e encorajadores, especialmente à José Maria e Sandra Adami, Elton Menegatto e Décio Buzzo,

- À Edécio, Célia, Danilo e Camila Zutin, pelo seu apoio e interesse

- Às famílias Fiorletta e Paolozzi, pelo apoio dado durante a estadia na Itália,

- Ao CNPq, pelo apoio financeiro,

- Aos meus pais, pelo apoio em todos os sentidos, aos quais dedico esse trabalho.

•) Resumo	8
•) Capítulo I: Análise Teórica das Vibrações Normais do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	9
- Modos Normais de Vibração. Equação Secular	10
- Simetria dos Modos Normais de Vibração	14
- Coordenadas Internas e Coordenadas de Simetria	20
- O Método das Matrizes F e G	25
- A Matriz F para o CH_2F_2	29
- A Matriz G para o CH_2F_2	31
- Cálculo aproximado de Frequências Normais de Vibração do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	43
- Conclusão	44
•) Capítulo II: Geração de Laser no Infravermelho Longínquo	48
- Introdução	49
- Princípios Básicos. O Laser de CH_2F_2	50
- Instrumentação	59
- Técnicas de Diagnóstico	87
- Caso de interesse: O Laser de CH_2F_2	104

• Capítulo III: Resultados Experimentais	101
- Medida da Sintonização do Laser de Bombeio	102
- Medidas de Absorção Óptica em torno das linhas do Ramo 10P do laser de CO ₂	127
- Obtenção de Novas Linhas Laser IVL. Medi - das Realizadas	133
- Medidas de Frequência	150
- Conclusão	160
•• Objetivos Futuros	163
•• Apêndice I	165
•• Referências	168
- Capítulo I	169
- Capítulo II	171
- Capítulo III	176

Nesse trabalho, a molécula do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ é submetida pela primeira vez ao bombeamento óptico com um laser de CO_2 do tipo "guia de ondas", sintonizável em 320 MHz em torno de cada linha de emissão. Como resultado disso, foram geradas 34 novas linhas laser no Infravermelho Longínquo (IVL), com comprimentos de onda entre 113.1 e 491.4 μm , que é uma região espectral ainda muito pobre em fontes de radiação coerente. Atraves de uma técnica heterodina, pela geração de um sinal de batimento entre duas frequências IVL muito próximas, as frequências de seis dessas novas linhas puderam ser diretamente medida com uma precisão de cerca de 300 kHz.

Paralelamente à isso, foi feito um estudo teórico da molécula, visando saber quais os modos normais de vibração da mesma são responsáveis pela geração das linhas laser. Cálculos tendo como base dados obtidos anteriormente para as constantes de força do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, nos possibilitaram um conhecimento aproximado das frequências de interesse, uma vez que, até o momento há uma falta total de dados experimentais sobre o espectro de absorção do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.

ANÁLISE TEÓRICA DAS VIBRAÇÕES NORMAIS DO $13CH_2F_2$

(C) MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO. EQUAÇÃO SECULAR:

As vibrações moleculares podem ser analisadas, em primeira aproximação, por um modelo bastante simples, onde os núcleos das moléculas são representados por massas e as forças entre os átomos por molas. Assim, pode ser demonstrado⁽¹⁾ que o movimento vibracional aparentemente complicado de uma molécula com N átomos pode ser decomposto em $3N-6$ movimentos mais simples: os modos normais de vibração, num total de $3N-6=9$ para o CH_2F_2 . Em cada um desses modos, os átomos da molécula efetuam movimentos harmônicos simples, com a mesma frequência (a frequência normal de vibração), vibrando todos em fase.

O problema se resume, portanto, em encontrarmos essas frequências normais de vibração e suas amplitudes, consistentes com a invariância da energia total E . Assim, antes de mais nada, é necessário escrevermos as energias cinética e potencial (denotadas por T e V , respectivamente) em relação a um sistema de coordenadas conveniente. Para a resolução final do problema, utilizaremos o conhecido método das matrizes $\mathbf{F}$ e $\mathbf{G}$ de Wilson⁽²⁾.

(1) Energia Cinética: Tomando um conjunto de $3N=15$ coordenadas cartesianas de deslocamento q_k , podemos escrever a energia cinética como

$$2T = \sum_{k=1}^{15} (1/m_k) \cdot p_k^2, \quad (\text{I.1})$$

onde p_k é o momento conjugado a q_k .

$$p_k = \partial T / \partial \dot{q}_k = m_k \cdot \dot{q}_k. \quad (\text{I.2})$$

Apesar da forma (I.1) ser mais simples, o problema vibracional é melhor compreendido se utilizarmos um conjunto de coordenadas internas r_i da molécula, num total de $3N-6$. Teremos então em relação a elas e às seis coordenadas restantes $\xi_{t,r}$ que descrevem movimentos não periódicos (translações e rotações):

$$\begin{aligned} P_i &= \partial T / \partial \dot{r}_i \\ P_{t,r} &= \partial T / \partial \dot{\xi}_{t,r} \end{aligned} \quad (I.3)$$

Se considerarmos a molécula se movendo num sistema de coordenadas que se move com o seu centro de massa e rotaciona com seus eixos principais de inércia, a energia cinética associada à rotação e translação é nula. Levando isso em conta, e substituindo (I.3) em (I.2), depois em (I.1) teremos para a energia cinética:

$$2T = \sum_k (1/m_k) \cdot \left[\sum_i P_i \left(\partial r_i / \partial q_k \right)^2 \right] \quad (I.4)$$

Escrevendo $B_{ik} = \partial r_i / \partial q_k$ em (I.4) podemos chegar à seguinte expressão⁽²⁾:

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} P_i P_j \quad (I.5)$$

onde

$$g_{ij} = \sum_k B_{ik} B_{jk} / m_k \quad (I.6)$$

(ii) Energia Potencial: Em termos das coordenadas internas r_i , a energia potencial pode ser expandida em série de Taylor como sendo:

$$\begin{aligned}
 V = V_0 + \sum_i \left(\partial V / \partial r_i \right)_0 (r_i - r_i^0) \\
 + (1/2) \sum_{i,j} \left(\partial^2 V / \partial r_i \partial r_j \right)_0 (r_i - r_i^0) (r_j - r_j^0)
 \end{aligned}
 \quad (I.7)$$

Escolhendo $V_0 = 0$, desprezando os termos de ordem maior que 2 e tendo em mente que $(\partial V / \partial r_i)_0 = 0$, uma vez que as vibrações são efetuadas em torno do mínimo do potencial, V pode ser escrita como ⁽²⁾:

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} r_i r_j, \quad (I.8)$$

onde $f_{ij} = \partial^2 V / \partial r_i \partial r_j \quad (I.9)$

são as constantes de força, que representam uma força restauradora que se opõe à distorção simultânea de r_i e r_j . A forma (I.8) vale para deslocamentos pequenos, que normalmente ocorrem no caso de vibrações fundamentais moleculares.

Tendo T e V podemos escrever as equações de Hamilton para o problema. Sendo $H = T + V$ temos portanto:

$$\begin{aligned}
 \dot{r}_i &= \partial H / \partial P_i \\
 \dot{P}_i &= - \partial H / \partial r_i
 \end{aligned}
 \quad (I.10)$$

A partir de (I.5) e (I.8) podemos escrever:

$$r_i = \sum_j g_{ij} P_j$$

$$P_i = - \sum_j f_{ij} r_j \quad (I.11)$$

Considerando que o potencial é harmônico, as soluções devem ter a forma:

$$r_i = a_i \cos(2\pi\nu t + \phi)$$

$$\begin{aligned} P_i &= -2\pi\nu m a_i \sin(2\pi\nu t + \phi) \\ &= b_i \sin(2\pi\nu t + \phi) \end{aligned} \quad (I.12)$$

Substituindo em (I.11) teremos $2 \times (3N-6)$ equações lineares em a_i e b_i .

$$2\pi\nu a_i + \sum_j g_{ij} b_j = 0$$

$$\sum_j f_{ij} a_j + 2\pi\nu b_j = 0 \quad (I.13)$$

Para soluções não triviais, o determinante dos coeficientes de (I.13) deve ser não nulo. Pode ser notado facilmente que ele pode ser escrito simbolicamente como $\begin{vmatrix} A & G \\ F & B \end{vmatrix} = 0$, onde A e B são determinantes diagonais. Por propriedades de determinantes isso é equivalente a $|GF - AB| = 0$, e assim, temos o determinante secular (sendo F e G matrizes simétricas)

$$\begin{vmatrix} \sum_i g_{ii} f_{ii} - \lambda & \dots & \sum_i g_{ii} f_{ii} \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_i g_{ii} f_{ii} & \dots & \sum_i g_{ii} f_{ii} - \lambda \end{vmatrix} = 0 ,$$

$$\Rightarrow \quad | F.G - \lambda.E | = | G.F - \lambda.E | = 0 , \quad (I.14)$$

onde $\lambda = 4\pi^2 \nu_i^2$ e $i=1,2,\dots,3N-6$. A substituição dos f_{ij} e g_{ij} apropriados em (I.14) nos permitirá a obtenção das frequências normais de vibração da molécula. Tal cálculo pode se tornar extremamente complicado, mesmo para moléculas não tão grandes como o CH_2F_2 . Uma simplificação pode ser feita, no entanto, se considerarmos a simetria da molécula⁽²⁾. É o que veremos a seguir

(II) SIMETRIA DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO:

O CH_2F_2 (figura II.1) pertence ao grupo de simetria C_{2v} , possuindo portanto os elementos de simetria:

(i) Identidade, E

(ii) Eixo de rotação de ordem 2 (eixo z), C_2

(iii) Dois planos de reflexão mutuamente perpendiculares contendo o eixo C_2 , σ_v (plano xz) e σ_v' (plano yz)

A tabela de multiplicação para o grupo pode ser facilmente construída. Qualquer conjunto de elementos que obedeça às regras de multiplicação dessa tabela constitui uma representação do grupo. Considerando, por exemplo, as $3N=15$

coordenadas cartesianas de CH_2F_2 , podemos obter sem muita dificuldade quatro matrizes 15×15 , às quais denotaremos por $A(E)$, $A(C_2)$, $A(\sigma_v)$ e $A(\sigma'_v)$ e que equivalem à aplicação de cada um dos operadores de simetria do grupo C_{2v} sobre as coordenadas de cada átomo da molécula. Essas matrizes também constituem uma representação do grupo. A cada uma delas podemos aplicar uma transformação de similaridade⁽²⁾, de modo que as matrizes A' resultantes também formem uma representação. Diz-se então que a representação inicial foi reduzida. Quando tal redução não for mais possível, teremos chegado à uma representação irredutível para o grupo (tabela II.2).

Uma transformação de similaridade T não altera o traço ou caráter χ de uma matriz. Assim, tudo o que precisamos conhecer é o caráter das quatro matrizes A . Através de um raciocínio simples, pode-se verificar que:

$$\begin{aligned}\chi(C_2) &= -1 \\ \chi(E) &= 15 \\ \chi(\sigma_v) &= \chi(\sigma'_v) = 3, \quad \text{CII.1)}\end{aligned}$$

onde só contribuem para o cálculo os átomos situados em cada elemento de simetria do grupo C_{2v} .

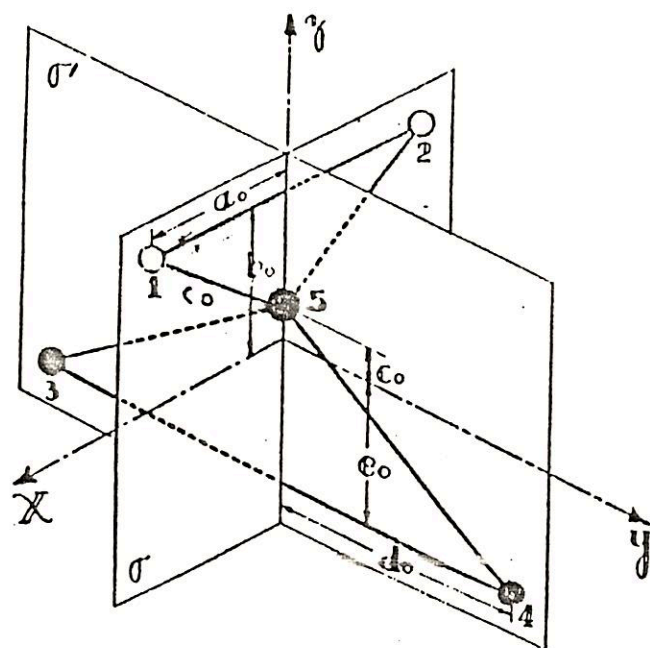


Figura II.1: Estrutura geométrica de uma molécula do tipo CX_2Y_2 pertencente ao grupo C_{2v}

Tabela II.1: Representações Irredutíveis do grupo C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A ₁	+1	+1	+1	+1	T _z
A ₂	+1	+1	-1	-1	R _z
B ₁	+1	-1	+1	-1	T _x , R _y
B ₂	+1	-1	-1	+1	T _y , R _x

Para cada um dos caracteres de (II.1) podemos escrever, levando em conta os teoremas do Apêndice I,

$$\chi(S) = \sum_j n_j \chi^{\Gamma_j}(S) \quad (II.2)$$

onde n_j é o número de vezes que a j -ésima representação irredutível Γ_j ($\Gamma_j = A_1, A_2, B_1, B_2$) aparece na forma reduzida. Explicitamente teremos:

$$\chi(S) = n_1 \chi^{A_1}(S) + n_2 \chi^{A_2}(S) + n_1' \chi^{B_1}(S) + n_2' \chi^{B_2}(S) \quad (II.3)$$

Multiplicando (II.2) por $\chi^{\Gamma_i}(S)$ e usando os teoremas do Apêndice I podemos obter os n_i como sendo:

$$n_i = (1/h) \sum_S \chi(S) \cdot \chi^{\Gamma_i}(S) \quad (II.4)$$

No caso do CH_2F_2 , portanto, ao aplicarmos uma série de transformações de similaridade nas matrizes A , obteremos como resultado final uma matriz $A' = U \cdot A \cdot U^t$ fatorada em blocos:

$$A' = \begin{vmatrix} (B)_{n_{A_1} \times n_{A_1}} & & & \\ & (B)_{n_{A_2} \times n_{A_2}} & & \\ & & (B)_{n_{B_1} \times n_{B_1}} & \\ & & & (B)_{n_{B_2} \times n_{B_2}} \end{vmatrix}$$

onde o conjunto de matrizes B constitui uma representação irredutível para o grupo.

Os $\chi^{\Gamma}(\text{CS})$ podem ser obtidos diretamente da tabela

II.2. Quanto aos $\chi(\text{CS})$, devemos levar em conta que os resultados II.1 incluem também as vibrações não genuínas. Ou seja, a representação II.1 (matrizes Λ) tem dimensão $3N=15$, e não igual à $3N-6=9$, que é o número de graus de liberdade vibracionais. Na tabela II.2 temos incluídas as espécies de simetria das translações (T_x , T_y e T_z) e rotações (R_x , R_y e R_z). Subtraindo de II.1 o número apropriado de representações teremos a classificação dos 9 modos normais de vibração:

	E	C_2	σ_v	σ_v^*	
$\chi(\Gamma_{3N-6=9})$	9	1	3	3	(II.5)

Finalmente, fazendo os cálculos de (II.4) obteremos para o CH_2F_2 :

$$\begin{aligned}
 n(A_1) &= 4 \\
 n(A_2) &= 1 \\
 n(B_1) &= n(B_2) = 2
 \end{aligned}
 \tag{II.6}$$

Assim, a lista de representações às quais os nove modos normais de vibração do CH_2F_2 pertencem é a seguinte:

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2
 \tag{II.7}$$

Ou seja, dentre os nove modos normais de vibração da molécula, quatro pertencem à espécie de simetria A_1 , um à espécie A_2 e dois à cada uma das espécies B_1 e B_2 . A partir daí, teremos, do mesmo

segua, tantas coordenadas de uma dada espécie de simetria quantas são o número de vibrações daquela espécie. Vibrações das espécies A_1 e A_2 são ambas simétricas em relação à rotação C_2 , mas respectivamente simétrica e antissimétrica em relação à σ_v . Vibrações B_1 e B_2 são antissimétricas em relação à C_2 e respectivamente simétrica e antissimétrica em relação à σ_v .

(III) COORDENADAS INTERNAS E COORDENADAS DE SIMETRIA:

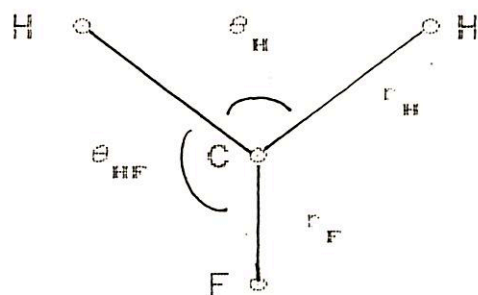
Na figura III.1 temos as coordenadas internas atribuídas para o CH_2F_2 . Tais coordenadas são: as distâncias entre os átomos e nos ângulos entre as ligações. Temos portanto⁽³⁾:

- * Estiramento C-H (r_H): r_1 e r_2
- * Estiramento C-F (r_F): r_3 e r_4
- * Dobramento $\angle \text{HCH}$ (θ_H): θ_{12}
- * Dobramento $\angle \text{FCF}$ (θ_F): θ_{34}
- * Dobramento $\angle \text{HCF}$ (θ_{HF}): θ_{13} , θ_{14} , θ_{23} , θ_{24}

A partir de combinações lineares dessas coordenadas internas podemos escrever as coordenadas de simetria, de modo que, a um dado valor das mesmas correspondam deslocamentos dos núcleos de acordo com um dos tipos de simetria. Assim, cada coordenada S_i deve obedecer às propriedades de simetria da representação à qual pertencem, além de formar um conjunto ortonormal completo.

Em termos das coordenadas internas r_k podemos escrever uma coordenada de simetria S_j como:

(a) Plano σ



(b) Plano σ^*

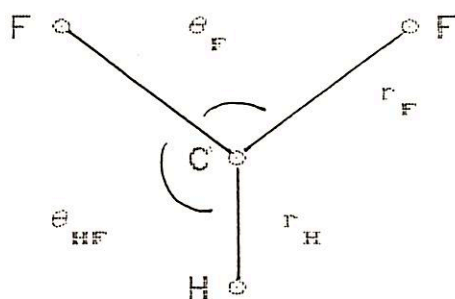


Figura III.1: Coordenadas internas do CH_2F_2 nos planos (a) σ e (b)

σ^*

$$S^{(q)} = \sum_i U_i^{(q)} \cdot r_i \quad , \quad \mathcal{P} = A_1, A_2, B_1, B_2$$

(III.1)

Considerando agora o efeito de um operador de simetria $\mathcal{P}$ em $S^{(q)}$ e r_i :

$$S^{(q)} \xrightarrow{\mathcal{P}} S'^{(q)} = \chi^{(q)}(\mathcal{P}) \cdot S^{(q)}$$

$$r_i \xrightarrow{\mathcal{P}} r'_i = \sum_j \mathcal{P}_{ij} \cdot r_j = \mathcal{P}_{ij} \cdot r_j = \pm r_j$$

(III.2)

Portanto teremos:

$$S'^{(q)} = \chi^{(q)}(\mathcal{P}) \cdot \sum_j U_j^{(q)} r_j$$

$$= \sum_i U_i^{(q)} r'_i = \sum_{i,j} U_j^{(q)} \cdot \mathcal{P}_{ij} \cdot r_j \quad \text{(III.3)}$$

Uma forma compacta de (III.3)⁽²⁾ pode ser escrita

como

$$S'_j^{(q)} = \sum_{\mathcal{P}} \chi^{(q)}(\mathcal{P}) \cdot \mathcal{P} \cdot r_k \quad , \quad \text{(III.4)}$$

onde $\mathcal{P} \cdot r_k$ denota a coordenada na qual r_k é transformada pelo operador $\mathcal{P}$.

Antes de prosseguir, devemos notar que, apesar de termos nove vibrações fundamentais, temos um conjunto de dez coordenadas internas, e consequentemente dez coordenadas de simetria. Para resolver esse problema, não é aconselhável que

simplesmente uma dessas coordenadas seja ignorada. A existência da redundância implica que, pelo menos duas das coordenadas angulares são dependentes, e assim, qualquer deformação que envolva uma delas deve resultar numa mudança na energia potencial devido à ambos os tipos de distorção. O método mais satisfatório é o de transformar as coordenadas de simetria, de modo que a condição de redundância apareça em uma delas. No caso do CH_2F_2 , tal condição é ⁽⁴⁾

$$a.\theta_{12} + c.(\theta_{13} + \theta_{14} + \theta_{23} + \theta_{24}) + b.\theta_{34} = 0, \quad (\text{III.5})$$

onde os coeficientes a, b e c podem ser obtidos a partir da resolução do determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\theta_{12}^0 & \cos\theta_{13}^0 & \cos\theta_{14}^0 \\ \cos\theta_{12}^0 & 1 & \cos\theta_{23}^0 & \cos\theta_{24}^0 \\ \cos\theta_{13}^0 & \cos\theta_{23}^0 & 1 & \cos\theta_{34}^0 \\ \cos\theta_{14}^0 & \cos\theta_{24}^0 & \cos\theta_{34}^0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III.6})$$

onde os ângulos se referem à situação de equilíbrio. Assim, para o CH_2F_2 podem ser obtidas ⁽⁵⁾:

* SIMETRIA $A_1^{(5)}$:

$$S_1 = (1/2)^{1/2} (r_1 + r_2)$$

$$S_2 = (1/2)^{1/2} (r_3 + r_4)$$

$$S_3 = d\theta_{12} - e(\theta_{13} + \theta_{24} + \theta_{14} + \theta_{23})$$

$$S_4 = -g\theta_{12} + f\theta_{34} - h(\theta_{13} + \theta_{24} + \theta_{14} + \theta_{23})$$

$$S_5 = a\theta_{12} + b\theta_{34} + c(\theta_{13} + \theta_{24} + \theta_{14} + \theta_{23}) = S_{red}$$

(III.7)

* SIMETRIA A_2 :

$$S_5 = (1/2)(\theta_{13} + \theta_{24} - \theta_{14} - \theta_{23}) \quad (III.8)$$

* SIMETRIA B_1 :

$$S_6 = (1/2)^{1/2} (r_1 - r_2)$$

$$S_7 = (1/2)(\theta_{13} - \theta_{24} + \theta_{14} - \theta_{23})$$

(III.9)

* SIMETRIA B_2 :

$$S_8 = (1/2)^{1/2} (r_3 - r_4)$$

$$S_9 = (1/2)(\theta_{13} - \theta_{24} - \theta_{14} + \theta_{23})$$

(III.10)

(IV) O MÉTODO DAS MATRIZES F E G :

Se escrevermos a energia potencial da molécula em termos das coordenadas de simetria, ao invés das coordenadas internas, teremos

$$2V = \sum_{j,l} F_{jl} \cdot S_j \cdot S_l \quad , \quad \text{(IV.1)}$$

onde as F_{jl} são as novas constantes de força, funções das constantes f_{ik} , que são aquelas às quais se pode atribuir um significado físico bem claro. Do mesmo modo, a energia cinética pode ser escrita como

$$2T = \sum_{j,l} A_{jl} \dot{S}_j \dot{S}_l \quad . \quad \text{(IV.2)}$$

Note que, se S_j e S_l pertencem à espécies de simetria diferentes, haverá pelo menos uma operação de simetria R com relação à qual S_j e S_l se comportam de maneira diversa. Como T e V devem ser invariantes sobre as operações de simetria, segue que as constantes F_{jl} e A_{jl} são nulas quando S_j e S_l pertencem à espécies de simetria diferentes. Assim, o determinante secular pode ser escrito como um produto de fatores correspondentes às diferentes espécies de simetria, e o problema pode ser resolvido para cada uma delas em separado.

Escrevendo a energia potencial V na forma matricial como:

$$2V = R^t \cdot F \cdot R$$

$$2V = S^t \cdot F \cdot S$$

(IV.3)

Neste caso, escrevemos as coordenadas internas r_i e as coordenadas de simetria S_i como vetores (matrizes coluna) e tomamos R^t e S^t como as correspondentes matrizes linha. Podemos também escrever a transformação das coordenadas internas nas coordenadas de simetria através de uma matriz de transformação U :

$$S = U \cdot R$$

(IV.4)

Com a ajuda da substituição de (IV.4) em (IV.3) pode-se verificar facilmente que⁽²⁾

$$\Rightarrow F = U \cdot F' \cdot U^t$$

(IV.5)

onde F é a matriz fatorada nas diferentes espécies de simetria.

O caso da energia cinética, no entanto, é mais complicado, uma vez que ela pode ser escrita muito mais facilmente em termos das $3N$ coordenadas cartesianas de deslocamento ao invés das coordenadas internas. Já foi demonstrado no item (I) que:

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{P}_i \dot{P}_j$$

$$g_{ij} = \sum_k (1/m_k) \cdot B_{ik} B_{jk}$$

$$B_{ik} = \partial r_i / \partial q_k$$

(IV.6)

Escrevendo (IV.6) em forma matricial teremos

$$2T = \dot{P}^t \cdot g \cdot \dot{P} \quad (IV.7)$$

Sendo $|g| \neq 0$ existe g^{-1} , e a partir das equações de Hamilton,

$\dot{r}_k = \partial T / \partial P_k$, podemos escrever (ver I.12)

$$\dot{R} = g \cdot \dot{P} \Rightarrow \dot{P} = g^{-1} \cdot \dot{R} \quad (IV.8)$$

Substituindo em (IV.7) temos

$$2T = \dot{R}^t \cdot g^{-1} \cdot \dot{R} \quad (IV.9)$$

Assim, utilizando novamente a transformação (IV.4), a energia cinética também poderá ser escrita em termos das coordenadas de simetria como

$$2T = \dot{S}^t \cdot G^{-1} \cdot \dot{S} \quad (IV.10)$$

sendo que as matrizes G e g se relacionam por

$$G = U \cdot g \cdot U^t \quad (IV.11)$$

As expressões para os elementos g_{ij} é bastante extenso, e sendo assim, não será apresentado em detalhes. O procedimento geral⁽²⁾, no entanto, será descrito a seguir. A relação entre as $3N=15$ coordenadas cartesianas e as $3N-6=9$ coordenadas internas do CH_2F_2 pode ser escrita como

$$r_l = \sum_{i=1}^{3N} B_{li} q_i \quad , \quad (IV.12)$$

onde, como vimos, $B_{li} = \partial r_l / \partial q_i$ são as constantes determinadas pela geometria da molécula. Podemos então definir os vetores s_{lk} de modo que sua direção é aquela na qual um deslocamento do átomo k produzirá a maior variação de r_l e cujo módulo é igual à distorção produzida na coordenada interna por unidade de deslocamento na direção de s_{lk} . Os componentes desse vetor serão os B_{li} associados a um átomo k :

$$|s_{lk}|_x = \partial r_l / \partial x_k \quad (IV.13)$$

A partir daí, os g_{ij} podem ser escritos como

$$\begin{aligned} g_{ij} &= \sum_{k=1}^{3N} \left(\partial r_i / \partial q_k \right) \cdot \left(\partial r_j / \partial q_k \right) \cdot (1/m_k) \\ &= \sum_k s_{ik} \cdot s_{jk} \cdot \mu_k \quad , \quad (IV.14) \end{aligned}$$

onde $\mu_k = 1/m_k$. Escrevendo os vetores s_{lk} para cada uma das deformações consideradas, o cálculo dos elementos g_{ij} será possível.

Para escrevermos a energia potencial do CH₂F₂ utilizaremos um modelo para o potencial harmônico denominado potencial geral de valência (*General Valence Force Field*), denotado pela sigla GVFF. Esse potencial se caracteriza pelo fato de conter termos de interação do tipo $r.r'$ ou $r.\theta$, que não aparecem no modelo mais simples para o potencial, o chamado "potencial de valência" (*Valence Force Field*). Bjerrum⁽⁵⁾ foi o primeiro a formular esse tipo de potencial em 1914 para a molécula do CO₂. As forças consideradas no GVFF são aquelas que resistem ao estiramento ou à compressão de ligações de valência, juntamente com aquelas que se opõem à torção ou dobramento de ângulos. Forças entre átomos não ligados não são consideradas nesse caso.

Utilizando esse modelo, podemos então escrever a energia potencial da molécula do CH₂F₂⁽⁷⁾:

$$\begin{aligned}
 2V = & f_H \cdot (r_1^2 + r_2^2) \\
 & + f_F \cdot (r_3^2 + r_4^2) \\
 & + f_{\alpha} \cdot r_H^2 \cdot \theta_{12}^2 \\
 & + f_{\beta} \cdot r_F^2 \cdot \theta_{34}^2 \\
 & + f_{\gamma} \cdot r_H \cdot r_F \cdot (\theta_{13}^2 + \theta_{24}^2 + \theta_{14}^2 + \theta_{23}^2) \\
 & + f_{HF} \cdot (r_1 + r_2) \cdot (r_3 + r_4) \\
 & + f_H^* \cdot r_1 \cdot r_2 \\
 & + f_F^* \cdot r_3 \cdot r_4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + f_{HQ} \cdot r_H \cdot (r_1 + r_2) \cdot \theta_{12} \\
& + f_{F\beta} \cdot r_F \cdot (r_3 + r_4) \cdot \theta_{34} \\
& + (r_H \cdot r_F)^{1/2} \cdot \{ f_{H\gamma} \cdot [r_1 \cdot (\theta_{23} + \theta_{24}) \\
& \quad + r_2 \cdot (\theta_{23} + \theta_{24})] \\
& \quad + f_{F\gamma} \cdot [r_3 \cdot (\theta_{13} + \theta_{23}) \\
& \quad + r_4 \cdot (\theta_{14} + \theta_{24})] \} \\
& + f_{H\beta} \cdot r_F \cdot (r_1 + r_2) \cdot \theta_{34} \\
& + f_{F\alpha} \cdot r_H \cdot (r_3 + r_4) \cdot \theta_{12} \\
& + (r_H \cdot r_F)^{1/2} \cdot \{ f_{H\gamma}^* \cdot [r_1 \cdot (\theta_{24} + \theta_{23}) \\
& \quad + r_2 \cdot (\theta_{13} + \theta_{14})] \\
& \quad + f_{F\gamma}^* \cdot [r_3 \cdot (\theta_{14} + \theta_{24}) \\
& \quad + r_4 \cdot (\theta_{13} + \theta_{23})] \} \\
& + r_H \cdot r_F \cdot \{ f_{\alpha\beta} \cdot \theta_{12} \cdot \theta_{34} + f_{\gamma}^* \cdot (\theta_{13} \cdot \theta_{23} + \theta_{14} \cdot \theta_{24}) \\
& \quad + f_{\gamma}^{**} \cdot (\theta_{13} \cdot \theta_{14} + \theta_{23} \cdot \theta_{24}) \\
& \quad + f_{\gamma}^{***} \cdot (\theta_{13} \cdot \theta_{23} + \theta_{14} \cdot \theta_{24}) \} \\
& + (r_H \cdot r_F)^{1/2} \cdot \{ f_{\alpha\gamma} \cdot r_H \cdot \theta_{12} + f_{\beta\gamma} \cdot r_F \cdot \theta_{34} \} \\
& \quad \times (\theta_{13} + \theta_{23} + \theta_{14} + \theta_{24})
\end{aligned}$$

(V.1)

No potencial (V.1), constantes de força envolvendo deformação de ângulos foram multiplicadas por uma distância r (r_H igual à distância C-H e r_F igual à distância C-F) ou r^2 para manter todos os termos do potencial com a mesma unidade (dyn/cm). Devemos ter em mente também que algumas dessas constantes podem ser desprezadas por terem efeito pequeno no potencial ou por não serem possíveis de serem obtidas.

A matriz U pode ser facilmente obtida através da observação das expressões para as coordenadas de simetria (III.7) à (III.10). Assim, podemos obter os elementos de F , que é uma matriz simétrica em relação à diagonal. Uma vez que a expressão explícita para cada um desses elementos não será necessária, pois já temos diretamente os dados para cada $F_{ij}^{(3)}$, em outras palavras, as constantes de força em termos das coordenadas de simetria, as mesmas não serão apresentadas aqui. As constantes F_{ij} , obtidas em [3] através de espectroscopia de absorção no infravermelho, estão relacionadas na tabela V.1.

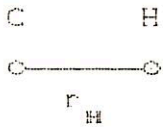
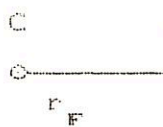
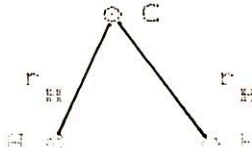
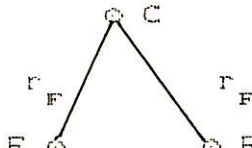
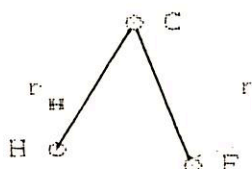
(VI) A MATRIZ G PARA O CH_2F_2 :

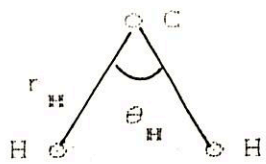
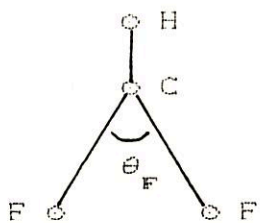
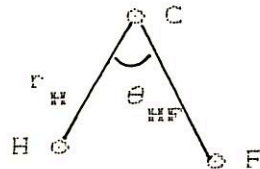
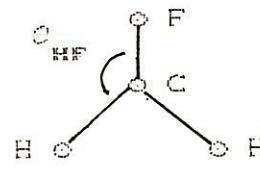
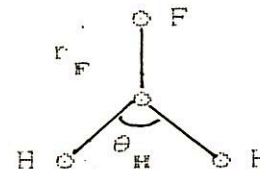
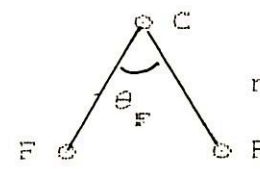
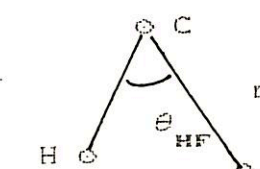
As expressões explícitas para os elementos $g_{ij}^{(2)}$ estão nas tabelas (VI.1) e (VI.2). Nessas tabelas, ρ denota o inverso das distâncias envolvidas e μ o inverso das massas. Assim, a forma da matriz G é análoga aquela da matriz F , como veremos a seguir.

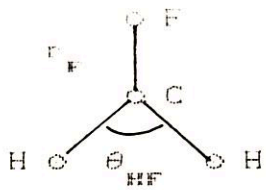
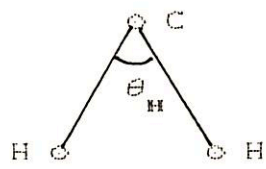
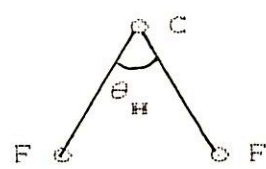
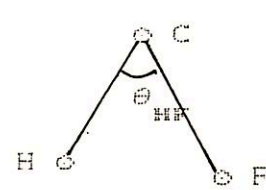
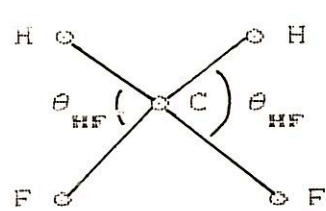
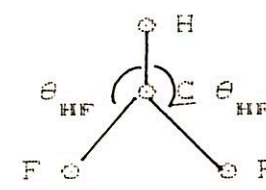
Tabela V.1: Valores para as constantes de força do Difluorometano⁽¹³⁾. As unidades são md/Å para termos em r^2 , md/rad para termos em $r\theta$ e md.Å/rad² para termos em θ^2 . σ é o desvio padrão

Constante de força	I	σ	II	σ
F_{11}	4.873	0.013	4.953	0.018
F_{22}	7.075	0.119	7.541	0.115
F_{33}	0.590	0.014	0.628	0.016
F_{44}	1.429	0.099	1.314	0.020
F_{55}	0.740	0.008	0.740	0.010
F_{66}	4.904	0.050	4.905	0.064
F_{77}	1.137	0.008	1.137	0.010
F_{88}	5.111	0.031	5.111	0.040
F_{99}	0.882	0.005	0.882	0.006
F_{12}	0.000	fixo	1.321	fixo
F_{13}	0.000	fixo	-0.267	fixo
F_{14}	0.000	fixo	-0.352	fixo
F_{23}	-0.404	0.081	-0.308	0.216
F_{24}	0.549	0.099	0.581	0.052
F_{34}	-0.136	0.119	0.087	0.292
F_{67}	0.296	0.176	0.298	0.221
F_{89}	0.769	0.012	0.769	0.015

Tabela VI.1: Expressão para elementos da matriz g para uma molécula do tipo do CH_2F_2

g_{ij}	Expressão	Diagrama
g_{H}	$\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{H}}$	
g_{F}	$\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{F}}$	
g'_{H}	$\mu_{\text{C}} \cdot \cos\theta_{\text{H}}$	
g'_{F}	$\mu_{\text{C}} \cdot \cos\theta_{\text{F}}$	
g_{HF}	$\mu_{\text{C}} \cdot \cos\theta_{\text{HF}}$	

$g_{H\alpha}$	$-\rho_{CH} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_H$	
g_{HF}	$-2 \cdot \rho_{CF} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_{HF} \cdot \cos\psi_{HHF}$	
g_{HY}	$-\rho_{CF} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_{HF}$	
g'_{HY}	$-(\rho_{CF} \cdot \text{sen}\theta_{HF} \cdot \cos\psi_{HFF} + \rho_{CH} \cdot \text{sen}\theta_H \cdot \cos\psi_{HHF}) \cdot \mu_C$	
$g_{F\alpha}$	$-2 \cdot \rho_{CH} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_{HF} \cdot \cos\psi_{FHH}$	
$g_{F\beta}$	$-\rho_{CF} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_F$	
g_{FY}	$-\rho_{CH} \cdot \mu_C \cdot \text{sen}\theta_{HF}$	

$g'_{F\gamma}$	$- (\rho_{CH} \cdot \sin\theta_{HF} \cdot \cos\psi_{FHF} + \rho_{CF} \cdot \sin\theta_F \cdot \cos\psi_{FFH}) \cdot \mu_C$	
g_α	$2 \cdot \rho_{CH}^2 \cdot [\mu_H + \mu_C \cdot (1 - \cos\theta_H)]$	
g_β	$2 \cdot \rho_{CF}^2 \cdot [\mu_F + \mu_C \cdot (1 - \cos\theta_F)]$	
g_γ	$\rho_{CH}^2 \cdot \mu_H + \rho_{CF}^2 \cdot \mu_F + (\rho_{CH}^2 + \rho_{CF}^2 - 2 \cdot \rho_{CH} \cdot \rho_{CF} \cdot \cos\theta_{HF}) \cdot \mu_C$	
g'_γ	$\begin{aligned} & (\mu_C / \sin^2\theta_{HF}) \cdot [(\cos\theta_H - 2 \cdot \cos^2\theta_{HF} + \cos\theta_F \cdot \cos^2\theta_{HF}) \cdot \rho_{CF}^2 \\ & + 2 \cdot (\cos\theta_{HF} - \cos\theta_H \cdot \cos\theta_{HF} - \cos\theta_F \cdot \cos\theta_{HF} + \cos^3\theta_{HF}) \cdot \rho_{CH} \cdot \rho_{CF} \\ & + (\cos\theta_F - 2 \cdot \cos^2\theta_{HF} + \cos\theta_H \cdot \cos^2\theta_{HF}) \cdot \rho_{CH}^2] \end{aligned}$	
g''_γ	$\begin{aligned} & (\rho_{CH}^2 \cdot \cos\psi_{FHF}) \cdot \mu_H \\ & + [(\rho_{CH} - 2 \cdot \rho_{CF} \cdot \cos\theta_{HF}) \cdot \rho_{CH} \cdot \cos\psi_{FHF} \\ & + (\sin^2\theta_{HF} \cdot \sin^2\psi_{FHF} + \cos\theta_F \cdot \cos\psi_{FHF}) \cdot \rho_{CF}^2] \cdot \mu_C \end{aligned}$	

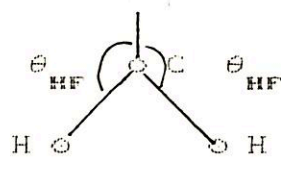
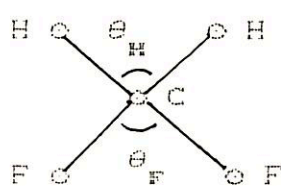
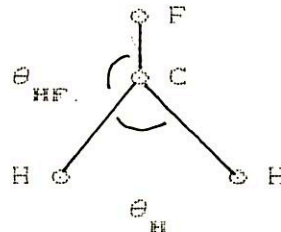
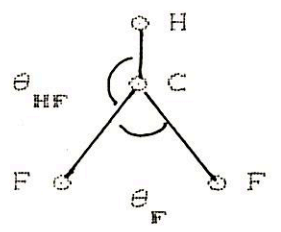
$g_{\alpha\alpha}$	$+ [(\rho_{CF}^2 - 2 \rho_{CH} \rho_{HF} \cos \theta_{HF}) \rho_{CF} \cos \psi_{HFF} + (\sin^2 \theta_{HF} \sin^2 \psi_{HFF} + \cos \theta_{HF} \cos \psi_{HFF}) \rho_{CH}^2] \mu_C$	
$g_{\alpha\beta}$	$[4 \mu_C \rho_{CH} \rho_{CF}] (\cos \theta_{HF} / \sin \theta_H \sin \theta_F) \times (1 - \cos \theta_F - \cos \theta_H + \cos \theta_H \cos \theta_F)$	
$g_{\alpha\gamma}$	$(\rho_{CH}^2 \cos \psi_{HFF}) \mu_H + [(\rho_{CH}^2 - \rho_{CH} \rho_{HF} \cos \theta_H - \rho_{CF} \rho_{HF} \cos \theta_{HF}) \times \rho_{CH} \cos \psi_{HFF} + (\sin \theta_H \sin \theta_{HF} \sin^2 \psi_{HFF} + \cos \theta_{HF} \cos \psi_{HFF}) \rho_{CH} \rho_{CF}] \mu_C$	
$g_{\beta\gamma}$	$(\rho_{CF}^2 \cos \psi_{HFF}) \mu_F + [(\rho_{CF}^2 - \rho_{CH} \rho_{HF} \cos \theta_{HF} - \rho_{CF} \rho_{HF} \cos \theta_F) \times \rho_{CF} \cos \psi_{HFF} + (\sin \theta_{HF} \sin \theta_F \sin^2 \psi_{HFF} + \cos \theta_{HF} \cos \psi_{HFF}) \rho_{CH} \rho_{CF}] \mu_C$	

Tabela VI.2: ψ -type dihedral angles

$\psi_{\alpha\beta\gamma}$	$\cos\psi_{\alpha\beta\gamma}$	Diagrama
$\psi_{\alpha\beta\gamma}$	$\frac{\cos\phi_{\alpha\delta\gamma} - \cos\phi_{\alpha\delta\beta} \cdot \cos\phi_{\beta\delta\gamma}}{\sin\phi_{\alpha\delta\beta} \cdot \sin\phi_{\beta\delta\gamma}}$	
ψ_{HFF} $=\psi_{\text{FFH}}$	$(\cos\theta_{\text{HF}} - \cos\theta_{\text{HF}} \cdot \cos\theta_{\text{F}}) / (\sin\theta_{\text{HF}} \cdot \sin\theta_{\text{F}})$	
ψ_{HFH}	$(\cos\theta_{\text{H}} - \cos^2\theta_{\text{HF}}) / (\sin^2\theta_{\text{HF}})$	
ψ_{HHF} $=\psi_{\text{FHH}}$	$(\cos\theta_{\text{HF}} - \cos\theta_{\text{H}} \cdot \cos\theta_{\text{HF}}) / (\sin\theta_{\text{H}} \cdot \sin\theta_{\text{HF}})$	
ψ_{FHF}	$(\cos\theta_{\text{F}} - \cos^2\theta_{\text{HF}}) / (\sin^2\theta_{\text{HF}})$	

*) Simetria A1:

$$G_{11} = g_H + g'_H$$

$$G_{12} = 2.g_{HF}$$

$$G_{13} = \sqrt{2}.[d.g_{H\alpha} - 2.e(g_{HY} + g'_{HY})]$$

$$G_{14} = \sqrt{2}.[-g.g_{H\alpha} + f.g_{H\beta} - 2.h(g_{HY} + g'_{HY})]$$

$$G_{22} = g_F + g'_F$$

$$G_{23} = \sqrt{2}.[d.g_{F\alpha} - 2.e(g_{FY} + g'_{FY})]$$

$$G_{24} = \sqrt{2}.[-g.g_{F\alpha} + f.g_{F\beta} - 2.h(g_{FY} + g'_{FY})]$$

$$G_{33} = d.[d.g_{\alpha} - 4.e.g_{\alpha\gamma}] - 4.e[d.g_{\alpha\gamma} - e(g_{\gamma} + g'_{\gamma} + g''_{\gamma} + g'''_{\gamma})]$$

$$G_{34} = d.[-g.g_{\alpha} + f.g_{\alpha\beta} - 4.h.g_{\alpha\gamma}] - 4.e[-g.g_{\alpha\gamma} + f.g_{\beta\gamma} - h(g_{\gamma} + g'_{\gamma} + g''_{\gamma} + g'''_{\gamma})]$$

$$G_{44} = -g[-g.g_{\alpha} + f.g_{\alpha\beta} - 4.h.g_{\alpha\gamma}] + f[-g.g_{\alpha\beta} + f.g_{\beta} - 4.h.g_{\beta\gamma}] - 4.h[-g.g_{\alpha\gamma} + f.g_{\beta\gamma} - h(g_{\gamma} + g'_{\gamma} + g''_{\gamma} + g'''_{\gamma})]$$

(VI.1)

*) Simetria A2:

$$G_{55} = g_{\gamma} + g'_{\gamma} - g''_{\gamma} - g'''_{\gamma}$$

(VI.2)

* Simetria B₁:

$$G_{66} = g_H - g_H'$$

$$G_{67} = \sqrt{2} \cdot (g_{HY} - g_{HY}')$$

$$G_{77} = g_Y - g_Y' + g_Y'' - g_Y'''$$

(VI.3)

* Simetria B₂:

$$G_{88} = g_F - g_F'$$

$$G_{89} = \sqrt{2} \cdot (g_{FY} - g_{FY}')$$

$$G_{99} = g_Y - g_Y' - g_Y'' + g_Y'''$$

(VI.4)

Devemos nos lembrar do seguinte: a hipótese feita nesse trabalho foi a de que, ao passarmos do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ a única coisa que se altera é a massa do átomo de Carbono. Nem as constantes de força, nem os parâmetros estruturais da molécula, dados inexistentes para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, devem ser alterados. Isso deve bastar para obtermos a aproximação desejada.

Nas tabelas VI.3 temos os dados utilizados nos cálculos⁽⁹⁾ dos elementos de g . O resultado final está na tabela VI.4. A partir desses g_{ij} podemos calcular facilmente os elementos de G , reunidos na tabela VI.5.

Tabela VI.3: Dados da estrutura molecular do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ utilizados nos cálculos do determinante secular. Nessa primeira aproximação, assumimos que a única coisa que distingue o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ é a massa do átomo de carbono

Parâmetro	Valor
$M_{13}\text{C}$	13.003 uma
m_{H}	1.008 uma
m_{F}	18.998 uma
r_{H}	1.093 Å
r_{F}	1.357 Å
θ_{H}	113.667°
θ_{F}	108.317°
θ_{HF}	69.008°

Tabela VI.4: Elementos da matriz G' para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. As unidades dos termos estão em uma^{-1} para termos em r^2 (*stretch-stretch*), $\text{\AA}^{-2}\text{uma}^{-1}$ para termos em θ^2 (*bend-bend*) e $\text{\AA}^{-1}\text{uma}^{-1}$ para termos em $r\theta$ (*stretch-bend*)

Elemento		Elemento	
g_H	1.069	g_{γ}'	0.031
g_F	0.130	$g_{\alpha\beta}$	0.158
g_H'	-0.031	$g_{\alpha\gamma}$	0.569
g_F'	-0.024	$g_{\beta\gamma}$	0.077
g_{HF}	0.028		
$g_{H\alpha}$	-0.065		
$g_{H\beta}$	-0.056		
$g_{H\gamma}$	-0.053		
$g_{H\gamma}'$	-0.006		
$g_{F\alpha}$	-0.077		
$g_{F\beta}$	-0.054		
$g_{F\gamma}$	-0.066		
$g_{F\gamma}'$	-0.005		
g_{α}	1.841		
g_{β}	0.167		
g_{γ}	0.929		
g_{γ}'	-0.001		
g_{γ}''	-0.424		

Tabela VI.5: Elementos de G , sendo considerada a massa do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. As unidades são as mesmas da tabela anterior

Elemento		Elemento	
G11	1.038	G44	-0.076
G12	0.056	G55	1.321
G13	-0.003	G66	1.100
G14	0.001	G67	-0.066
G22	0.108	G77	0.475
G23	-0.002	G88	0.134
G24	0.016	G99	-0.100
G33	0.020		1.385
G34	-0.305		

(VII) CÁLCULO APROXIMADO DE FREQUÊNCIAS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$:

*O Simetria B_1 :
$$\left| F.G - \lambda.E \right|_{B_1} = 0 \quad (\text{VII.1})$$

A obtenção de um valor aproximado para ν_6 e ν_7 envolve a resolução do determinante

$$\begin{vmatrix} H_{66} - \lambda & H_{67} \\ H_{76} & H_{77} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{VII.2})$$

onde $(H)_{B_1} = (F)_{B_1} \cdot (G)_{B_1}$. Segundo a coluna I de V.1 temos¹:

$$\nu_6 = 3017.6 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CH}_2 \text{ asymmetric stretching})$$

$$\nu_7 = 947.6 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CH}_2 \text{ rocking}) \quad (\text{VII.3})$$

Segundo a coluna II :

$$\nu_6 = 3018.4 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CH}_2 \text{ asymmetric stretching})$$

$$\nu_7 = 947.6 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CH}_2 \text{ rocking}) \quad (\text{VII.4})$$

¹ $\nu^2 = (1302.9)^2 \cdot \lambda$ para as unidades utilizadas nesse trabalho.

x) Simetria B₂:

$$\left| F G - \lambda F \right|_{B_2} = 0 \quad (VII.5)$$

De maneira análoga ao caso anterior, devemos resolver o determinante

$$\begin{vmatrix} H_{ss} - \lambda & H_{sp} \\ H_{ps} & H_{pp} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (VII.6)$$

onde $(H)_{B_2} = (F)_{B_2} \cdot (G)_{B_2}$. A partir das colunas I e II da tabela V.1 teremos:

$$\nu_8 = 1383.8 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CH}_2 \text{ wagging})$$

$$\nu_9 = 1031.0 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{CF}_2 \text{ asymmetric stretching}) \quad (VII.7)$$

(VIII) CONCLUSÃO:

Assim, obtivemos as frequências normais de vibração de duas bandas que apresentam coincidência com as bandas de emissão do laser de CO₂: ν_7 (CH₂ rocking), em torno de 948 cm⁻¹ (ramo 10P) e ν_9 (CF₂ asymmetric stretching) em torno de 1030 cm⁻¹ (ramo 9P). Essa última é sem dúvida a responsável pela geração das linhas laser IVL através do bombeamento óptico do ¹³CH₂F₂ com um laser de CO₂. O resultado obtido para o modo ν_9 concorda plenamente com os poucos dados experimentais sobre o espectro de absorção no infravermelho dessa molécula, ou seja, sabe-se que o ¹³CH₂F₂ gera linhas IVL a partir do bombeio com linhas CO₂ dos

ramos $9P$, $9P$ e $10P^{(9)}$, ao contrário do $^{12}CH_2F_2$ ($9R$ e $9P$, somente $^{(10)}$, devendo se esperar portanto que a banda de absorção correspondente estivesse deslocada para essa região de frequências menores.

O caso da banda ν_7 (CH_2 rocking) é mais difícil de ser explicado, no entanto, como veremos nos próximos capítulos. Apesar de haver evidência experimental suficiente para confirmar a existência de uma banda de absorção do $^{13}CH_2F_2$ em torno de $948\text{ cm}^{-1(11)}$, não foram obtidas nas inúmeras tentativas feitas, linhas a partir do bombeio nessa região do espectro. Uma possível explicação para esse fato é a de que talvez o momento de dipolo para a mesma não seja alto o suficiente para garantir que as transições puramente rotacionais da molécula sejam suficientemente intensas. De fato, para o $^{12}CH_2F_2$, sabe-se que $^{(12,13)}$:

(i) O momento de dipolo elétrico permanente para o estado $\nu_7=1$ (pertencente à espécie de simetria B_2), é igual à $1.9785(21)D \pm 0.2D$,

(ii) O momento de dipolo elétrico permanente para o $^{12}CH_2F_2$ se situa quase que completamente ao longo do eixo intermediário de inércia (eixo y), sendo as componentes ao longo das outras direções perpendiculares praticamente nulas.

No caso, ν_7 induz momento de dipolo elétrico permanente numa direção perpendicular à do eixo intermediário de inércia $^{(13)}$. Isso não influi na intensidade da bandas de absorção no infravermelho, uma vez que essa intensidade está associada à derivada do momento de dipolo elétrico permanente $^{(2)}$. No entanto,

a probabilidade de termos transições puramente rotacionais intensas associa-se diretamente ao momento de dipolo permanente. Tendo a banda ν_7 , um momento de dipolo extremamente pequeno, é de se esperar que tais transições não sejam muito intensas. Para efeitos de comparação, na tabela VIII.1 temos as frequências normais de vibração do $12\text{CH}_2\text{F}_2^{(9)}$, juntamente com as frequências calculadas para o $13\text{CH}_2\text{F}_2$ nesse trabalho.

Tabela VIII.1: Comparação entre as frequências normais do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ segundo [3] com as frequências normais do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ calculadas nesse trabalho

Ócie de etria	v_n	"Assignment"	$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (cm^{-1})	$^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ (cm^{-1})
A_1	v_1	CH_2 symmetric stretching	2948.0	-
	v_2	CH_2 scissoring	1508.0	-
	v_3	CF_2 symmetric stretching	1113.2	-
	v_4	CF_2 scissoring	528.5	-
A_2	v_5	CH_2 twisting	1262.0	-
E_1	v_6	CH_2 asymmetric stretching	3014.3	3017.6
	v_7	CH_2 rocking	1177.9	948.5
E_2	v_8	CH_2 wagging	1435.0	1383.8
	v_9	CF_2 asymmetric stretching	1090.1	1031.0

GERAÇÃO DE LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho longínquo (IVL) é aquela compreendida entre 30 μm e 3 mm, aproximadamente. Até cerca de 20 anos atrás essa região espectral quase não era investigada, devido principalmente à grande falta de fontes de radiação, coerentes ou não coerentes, e à falta de geradores eficientes. Hoje em dia, no entanto, os dois principais tipos de lasers (com bombeamento por descarga elétrica e opticamente bombeados), juntamente com os lasers a gás que operam no infravermelho médio (CO_2 e CO , principalmente) são capazes de fornecer milhares de linhas que fazem uma ponte de ligação entre as fontes de microondas (magnetrons, klystrons, etc) e os lasers compactos de estado sólido que operam no infravermelho próximo.

Historicamente, os primeiros lasers IVL começaram a surgir no começo da década de 60. Os meios ativos eram gases excitados por descarga elétrica: Ne (88 e 133 μm), H_2O (78 μm), D_2O (77 μm) e HCN (337 μm), por exemplo⁽¹⁾. No entanto, os resultados obtidos com esse tipo de laser não foram nem um pouco satisfatórios, devido principalmente à um mecanismo de inversão de população pouco eficiente e seletivo. Além disso, além das moléculas mencionadas, somente outras três (DCN , H_2D e SO_2) geraram linhas IVL a partir do mesmo processo.

O problema da falta de linhas começou a ser minimizado em 1970, com o surgimento dos primeiros lasers IVL opticamente bombeados⁽²⁾ (OPFIR lasers - *Optically Pumped Far Infrared Lasers*). A partir daí, cerca de 3000 linhas laser foram obtidas nessa região do espectro, algumas fornecendo potências de

para de cerca de centenas de kW em regime pulsado, ou potências de alguns mW em regime contínuo⁽⁹⁾. A potência fornecida por essas linhas é várias ordens de magnitude maior que a intensidade total integrada fornecida por um corpo negro sobre toda a região do IVL. A estabilidade desses lasers pode ser melhor que uma parte em $10^{10(4)}$, o que torna possível seu uso para espectroscopia de alta resolução sem a necessidade de métodos para a estabilização da frequência.

Assim, sendo praticamente a única fonte de radiação coerente nessa região do espectro, os lasers moleculares opticamente bombeados têm inúmeras aplicações em vários campos da física, dentre os quais podemos citar:

- (i) Laser Magnetic Resonance (LMR)
- (ii) Astrofísica
- (iii) Monitoramento da atmosfera
- (iv) Metrologia
- (v) Espectroscopia da própria molécula meio ativo

III) PRINCÍPIOS BÁSICOS. O LASER DE CH₂F₂

Considere dois níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental de uma molécula polar. A coincidência acidental entre uma fonte laser de bombeio apropriada e a frequência de transição entre esses dois níveis faz com que, ao interagirem com esse feixe, as moléculas passem do nível inferior para um dado nível rotacional do estado vibracional excitado. A população desse último é muito pequena, proporcional a $\exp(-kT)$,

e desse modo uma inversão de população entre o nível roto-vibracional excitado pelo bombeio e os níveis inferiores à ele é facilmente obtida. É claro que, para que isso aconteça devemos ter a energia do feixe de bombeio bem maior que kT , ou seja,

$$h\nu_b > kT, \quad (II.1)$$

onde ν_b é a frequência de bombeio. Estando o gás molecular colocado em uma cavidade ressonante, e se tivermos uma alta probabilidade de transição entre os dois níveis rotacionais mencionados, teremos uma emissão laser com comprimento de onda na faixa entre $30\mu\text{m}$ e $3\text{mm}^{(9)}$, aproximadamente (figura II.1).

As colisões entre as moléculas, ocorrendo numa taxa γ , tendem a termalizar muito rapidamente a distribuição nos níveis superiores da transição laser, destruindo assim a inversão de população conseguida através do bombeamento óptico. Ao mesmo tempo, a relaxação para o estado vibracional fundamental por colisões entre as moléculas ou das mesmas com as paredes do tubo ocorre à uma taxa Γ , que é geralmente muito menor do que γ (figura II.2).

A transição de absorção tem alargamento Doppler dado por

$$\begin{aligned} \Delta\nu_D &= 7.162 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \cdot \nu_b, \\ &\approx 66 \text{ MHz } p / \text{CH}_2\text{F}_2, \end{aligned} \quad (II.2)$$

e, portanto, o feixe de bombeamento só interage com moléculas de dois grupos estreitos de velocidade. As colisões tendem a trazer o

perfil distorcido da figura II.2 de volta ao perfil Maxwelliano normal.

O critério geral de ganho positivo para lasers IVL é ⁽⁵⁾ :

$$h\nu_{IVL} / kT \cdot f_j \cdot (\gamma / \Gamma) < 1 \quad , \quad (II.3)$$

onde $h\nu_{IVL}$ é a energia do feixe laser IVL, k a constante de Boltzmann, e f_j o fator de Boltzmann para o nível superior da transição laser, igual à fração de ocupação desse nível em condições de equilíbrio térmico.

No caso de γ e Γ serem dominadas por colisões intermoleculares, (II.3) independe da pressão. Se Γ é dominada por difusão, teremos uma pressão de corte p_c acima da qual o laser não operará. Isso significa, em outras palavras, que Γ é suficientemente lenta em comparação com γ para que a inversão de população seja destruída antes da ação laser.

A largura homogênea para as linhas IVL é de cerca de 30-40 MHz/Torr ⁽⁶⁾, e portanto para pressões típicas de 100 mTorr teremos

$$\Delta\nu_h = 1/\pi\gamma^{-1} \approx 4.0 \text{ MHz} \quad . \quad (II.4)$$

A largura Doppler das linhas IVL, à temperatura ambiente, é

$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \cdot \nu_{IVL} \quad , \quad (II.5)$$

sendo igual à aproximadamente 3.6 MHz para o CH₂F₂ em 184.6 μ m.

O bombeamento óptico, ao contrário da excitação por

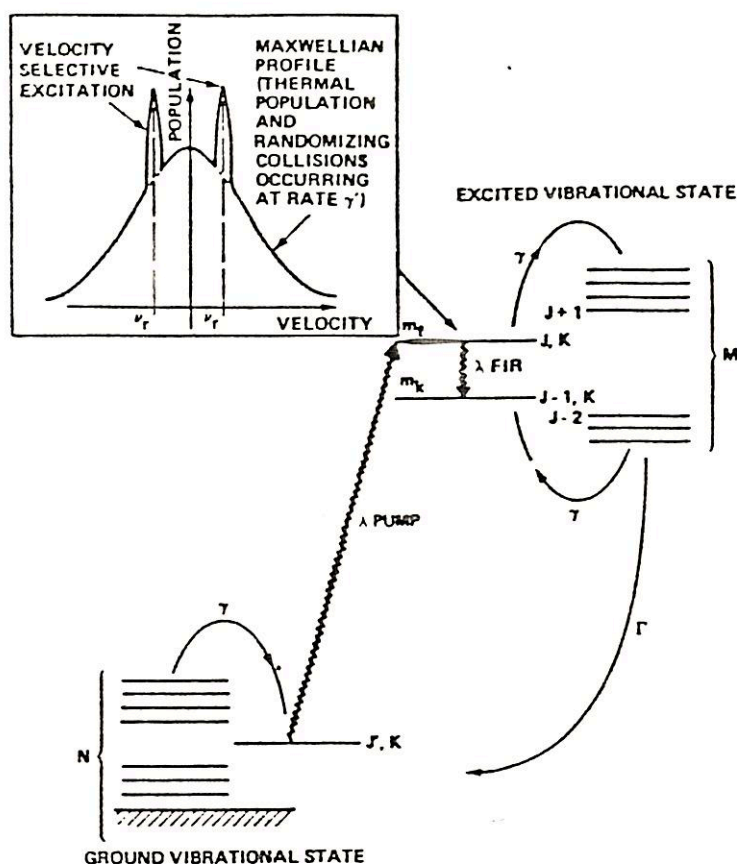
descarga elétrica, é um mecanismo de excitação extremamente específico, no sentido em que podemos saber exatamente qual nível rotacional-vibracional está sendo excitado, o que, além de aumentar a eficiência do laser, facilita nos testes de laser a identificação das transições envolvidas no processo⁽³⁾.

No caso do CH_2F_2 , vemos que, por exemplo, a linha 9R(32) coincide praticamente com uma transição da molécula (figura II.20). Estando o gás colocado em uma cavidade ressonante, é possível então obtermos ação laser em uma transição puramente rotacional resultando, no caso, na emissão de uma linha em $235.9 \mu\text{m}$ e outra em $184.6 \mu\text{m}$ ⁽⁷⁾.

O difluorometano, assim como todas as moléculas que têm se mostrado ser meios ativos muito eficientes de laser IVL, apresenta uma série de características especiais que justificam esse sucesso como fonte laser. São elas:

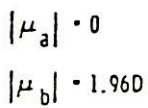
(i) Momento de dipolo elétrico permanente grande (cerca de 1 Debye ou maior)⁽⁸⁾

A probabilidade de transição entre dois níveis rotacionais de uma molécula está relacionada ao momento de dipolo elétrico permanente da mesma. Essa condição é fundamental para que tenhamos uma emissão IVL suficientemente intensa. Em outras palavras, ela assegura que o tempo de vida do nível superior da transição laser seja muito curto. No caso do CH_2F_2 , temos essa condição plenamente satisfeita, uma vez que o momento de dipolo elétrico permanente da molécula é de cerca de $(1.99 \pm 0.20) \text{ D}^{(8)}$, maior do que o da maioria das moléculas meio ativo de laser IVL⁽⁹⁾.



Energy level diagram (partial) of polar-symmetric top molecule showing transitions involved in optically pumped FIR laser

Figura II.1: Diagrama esquemático de níveis de energia responsáveis pela emissão laser IVL. Ao lado, temos a Distribuição de Maxwell das velocidades para o estado vibracional superior



55

(iii) Bandas de absorção roto-vibracionais da molécula com uma certa coincidência com fontes de bombeamento apropriadas

Uma boa coincidência entre a frequência laser de bombeio e uma linha de absorção da molécula é fundamental para termos uma inversão de população eficiente. Essa coincidência requer no mínimo que a separação entre o centro da linha de absorção e o centro da linha laser de bombeio seja a menor possível. No caso do CH_2F_2 , os primeiros estudos espectroscópicos⁽⁹⁾ já indicavam que o modo vibracional ν_9 , centrado em torno de 1090.1 cm^{-1} , apresentava uma boa coincidência com as bandas de emissão do laser de CO_2 , em especial para o ramo 9R.

No caso do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, um espectro à Transformada de Fourier (FTS)⁽¹⁰⁾, indicou a presença de uma banda de absorção da molécula em 947 cm^{-1} , o que corresponderia à banda ν_7 . Além disso, cálculos indicaram a presença das bandas ν_7 e ν_9 em 948 e 1030 cm^{-1} , respectivamente, em coincidência com bandas de emissão do laser de CO_2 .

(iii) Transições puramente rotacionais permitidas dentro do nível vibracional que está sendo bombeado

Em outras palavras, a molécula deve ter transições puramente rotacionais permitidas no infravermelho longínquo cujo nível superior coincida com o nível superior da transição de absorção. Além disso, para que tenhamos a frequência dessa transição na faixa do IVL devemos ter altas constantes rotacionais para o nível superior da transição laser, o que normalmente

significa que a molécula deve ser leve ($PM=75$ uma ou menor)⁽¹⁰⁾. Além disso, outras condições como estabilidade à temperatura ambiente, não toxicidade e baixa reatividade química visam facilitar a parte experimental do trabalho, ou seja, o manuseio do laser em si. Atualmente, cerca de 100 moléculas são capazes de fornecer aproximadamente 3000 linhas laser nessa região do espectro, com densidade menor de linhas obtidas na região de comprimentos de onda menores que $200 \mu m^{(9)}$. Cada uma delas pode ser sintonizada ao longo de sua largura Doppler, que no caso das linhas IVL é aproximadamente igual à largura homogênea ($\Delta \nu_D = \Delta \nu_H$).

Assim, apesar do grande número de linhas laser disponíveis, a região do infravermelho longínquo é coberta por um conjunto discreto de frequências. O interesse na descoberta de novas linhas, portanto, continua, principalmente na região do espectro mais escassamente coberta ($2 - 8 THz$)⁽¹¹⁾, seja pela investigação de novas moléculas ou seja pelo aumento da faixa de excitação dos lasers de bombeamento. Na tabela II.1 temos uma lista onde estão incluídas algumas das principais moléculas meio ativo de lasers IVL opticamente bombeados. Devemos ter em mente, no entanto, que estas linhas IVL foram obtidas sobre condições experimentais muito diversas em termos de laser de bombeio, tipo de cavidade ressonante IVL, sensibilidade do detector, pureza do gás meio ativo, etc. Algumas dessas linhas podem mesmo ser fracas demais para aplicações práticas.

Tabela II.1: Algumas moléculas geradoras de laser IVL. Aquelas em destaque são de particular interesse, seja pelo grande número de linhas fornecidas, seja pela alta potência de saída.

CH ₃ F	CD ₃ F	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₃ CN
¹³ CH ₃ F	CH ₃ Cl	CD ₃ Br	CH ₃ I	CH ₃ CN
CD ₃ F	CD ₃ Cl	CF ₃ Br	¹³ CD ₃ I	CH ₃ NC
¹⁹ FCD ₃ F			CF ₃ I	CH ₃ NO ₂
CH ₃ OH	CD ₂ HOH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ F ₂	HCOOH
CD ₃ OH	CH ₂ DOH	CH ₃ ND ₂	CD ₂ F ₂	HCOOD
CD ₃ OD	CH ₂ DOD	CH ₃ NHD	¹³ CH ₂ F ₂	DCOOH
CH ₃ OD	CH ₃ SH	CF ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	DCOOD
¹⁸ CH ₃ OH,			CD ₂ Cl ₂	H ¹⁸ COOH
etc...			CHClF ₂	
CH ₃ CH ₂ F	CH ₂ CF ₂	CH ₃ CCH	C ₂ H ₄ COHD ₂	
CH ₃ CHF ₂	CH ₂ CHBr	CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ NNH ₂	
CH ₃ CF ₃	CH ₃ CH ₂ I	(CH ₃) ₂ O	H ₂ NNH ₂	
CH ₃ CH ₂ Cl	CH ₂ CHCN	CH ₃ CHO		
CH ₂ CHCl	CH ₂ CHF	CH ₃ COOD		
CF ₄	¹³ CF ₄	SiF ₄	SiH ₄	SF ₆
OCS	D ₂ O	NH ₃	HCCF	HDCO
O ¹⁸ CS	D ₂ S	¹⁵ NH ₃	FCIO ₃	D ₂ CO
ClO ₂	DHS	NH ₂ D	HF	HFCO
O ₃	FNC	ND ₃	SO ₂	(CH ₂ CO) ₃
NOCl	NSF	PH ₃	S ¹⁸ O ₂	

Vemos que os lasers IVL opticamente bombeados sofrem das mesmas limitações das técnicas de espectroscopia de absorção saturada (coincidência da fonte de bombeamento com a transição de absorção, apresentando, no entanto, algumas vantagens sobre estas últimas no que concerne à espectroscopia da própria molécula meio ativo. Enquanto que num experimento de absorção saturada teríamos informações somente sobre a transição no infravermelho, no caso desse tipo de laser temos informações adicionais sobre os níveis roto-vibracionais excitados, que podem ser obtidas a partir das linhas IVL emitidas.

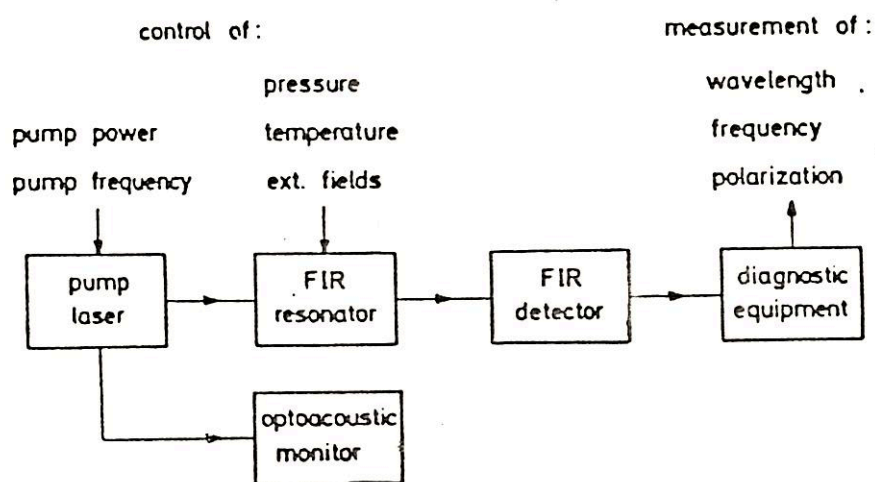
(III) INSTRUMENTAÇÃO

Na figura III 1⁽¹²⁾ temos um diagrama que nos indica o procedimento para a obtenção de linhas laser no IVL. Alguns de seus componentes serão comentados com maiores detalhes a seguir.

(III.1) O LASER DE BOMBEAMENTO:

O laser de CO₂ é responsável, através da técnica do bombeamento óptico, pela geração da grande maioria das linhas laser no IVL disponíveis⁽⁸⁾. Dentre as características que o tornam uma das fontes de radiação no infravermelho mais versáteis e desenvolvidas, assim como adequada ao bombeamento óptico, podemos citar as seguintes:

(i) Alta eficiência e potência em regime contínuo (cw) ou pulsado,



Schematic diagram of FIR laser emission spectrometer.

ii) Elevada eficiência quântica (cerca de 45%) em relação aos lasers de gases atômicos.

iii) Alto rendimento no mecanismo de inversão devido ao uso da mistura $\text{CO}_2:\text{He}:\text{Ne}$.

iv) Pode ser estabilizado em frequência com grande reprodutibilidade,

v) Pode ser sintonizado em muitas linhas diferentes no intervalo de 9 a 11 μm , sendo que a cobertura pode ser aumentada ainda mais através do uso de nove espécies isotópicas,⁽¹³⁾

vi) Suas bandas de emissão têm boa superposição com bandas de absorção vibracionais das moléculas do meio ativo.

Seria desejável, na realidade, uma fonte laser suficientemente potente e sintonizável continuamente ao longo de toda a região do infravermelho. Como essa fonte ainda não foi desenvolvida até o momento, esforços existem no sentido de aumentar a sintonização em torno de cada linha de emissão do laser de CO_2 .

Cabe aqui uma observação quanto à estabilidade e potência dos lasers de bombeio. Apesar de ser preferível uma estabilização da frequência de bombeamento, isso não parece ser essencial para a obtenção de linhas laser IVI, uma vez que, mesmo as linhas mais fracas podem oscilar com a variação da frequência de bombeio num intervalo de 5 a 10 MHz. Sabe-se que, para lasers de CO_2 bem construídos, as variações na frequência permanecerão

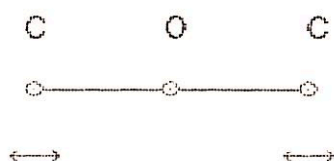
nessa faixa por várias horas.⁽¹²⁾ Uma maior estabilização seria desejável quando se quer fazer um estudo mais detalhado de uma determinada linha laser em particular (uma medida de frequência, por exemplo), caso em que é importante manter as condições de bombeio inalteradas por um período mais longo de tempo. Quanto à potência, sabe-se o ideal seria termos uma potência de bombeio entre 50 a 100 W⁽⁹⁾. No entanto, para efeitos práticos, um bombeio de 10W, ou mesmo menor, já é o suficiente.

(III.1.1) Níveis de energia da molécula do CO₂ envolvidos na produção das linhas laser:

A molécula de CO₂ é linear, tendo 3 modos normais de vibração, que estão esquematizados a seguir:

(i) $(\nu_1 \ 0 \ 0)$

modo ν_1



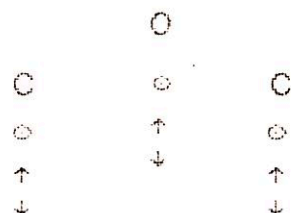
Symmetric stretch

- não degenerado

- não ativo no IV

(ii) $(0 \ 0 \ \nu_2^l \ 0)$

modo ν_2



O-C-O bending

- duplamente degenerado

- ativo no IV

C O C

Asymmetric stretch



- não degenerado



- ativo no IV



Assim, o estado vibracional de energia da molécula

do CO₂ pode ser indicado pelo conjunto de três números quânticos

$$(\nu_1 \nu_2^l \nu_3) .$$

Para cada estado vibracional da molécula teremos os vários níveis rotacionais com separação $2.B.J$ entre níveis J e $J-1$; onde B é a constante rotacional e J o número quântico do momento angular total. Tal separação é bastante inferior à separação entre dois níveis vibracionais consecutivos. Pode-se verificar que, para os níveis envolvidos na produção de laser CO₂:

Fig. 1.1.1

valores

Simetria

possíveis

dos

de J

estados

$$(1 \ 0 \ 0)$$

par

simétrico

$$(0 \ 2 \ 0)$$

par

simétrico

$$(0 \ 0 \ 1)$$

ímpar

antissimétrico

A emissão laser acontece entre o primeiro estado

vibracional assimétrico $(0\ 0\ 1)$ e os estados simétricos $(1\ 0\ 0)$ e $(0\ 2\ 0)$ (figura III.2), fortemente acoplados devido à uma ressonância de Fermi. As linhas emitidas fazem parte de duas bandas, sendo uma localizada na região 10-11 μm e outra na região 9-10 μm . Essas bandas são compostas por um ramo R ($\Delta J = -1$) e um ramo P ($\Delta J = +1$). A separação entre as linhas é de cerca de 50 MHz para o ramo P e de cerca de 35 MHz para o ramo R.

(III.1.2) Tipos de Lasers de CO₂ utilizados para bombeamento óptico de Lasers IVL:

(A) Laser de CO₂ Contínuo Convencional:

Um laser de CO₂ contínuo convencional opera à pressões mais baixas (20 - 30 Torr), tendo uma cavidade com comprimento de 2 à 3 m, tubo com diâmetro interno entre 2 à 3 cm onde é mantido um fluxo constante da mistura CO₂:N₂:He numa proporção aproximada de 1:1:8. Esse tipo de laser fornece potências de 30 à 50 W nas linhas mais fortes, com boa qualidade para o modo fundamental TEM₀₀⁽¹⁴⁾.

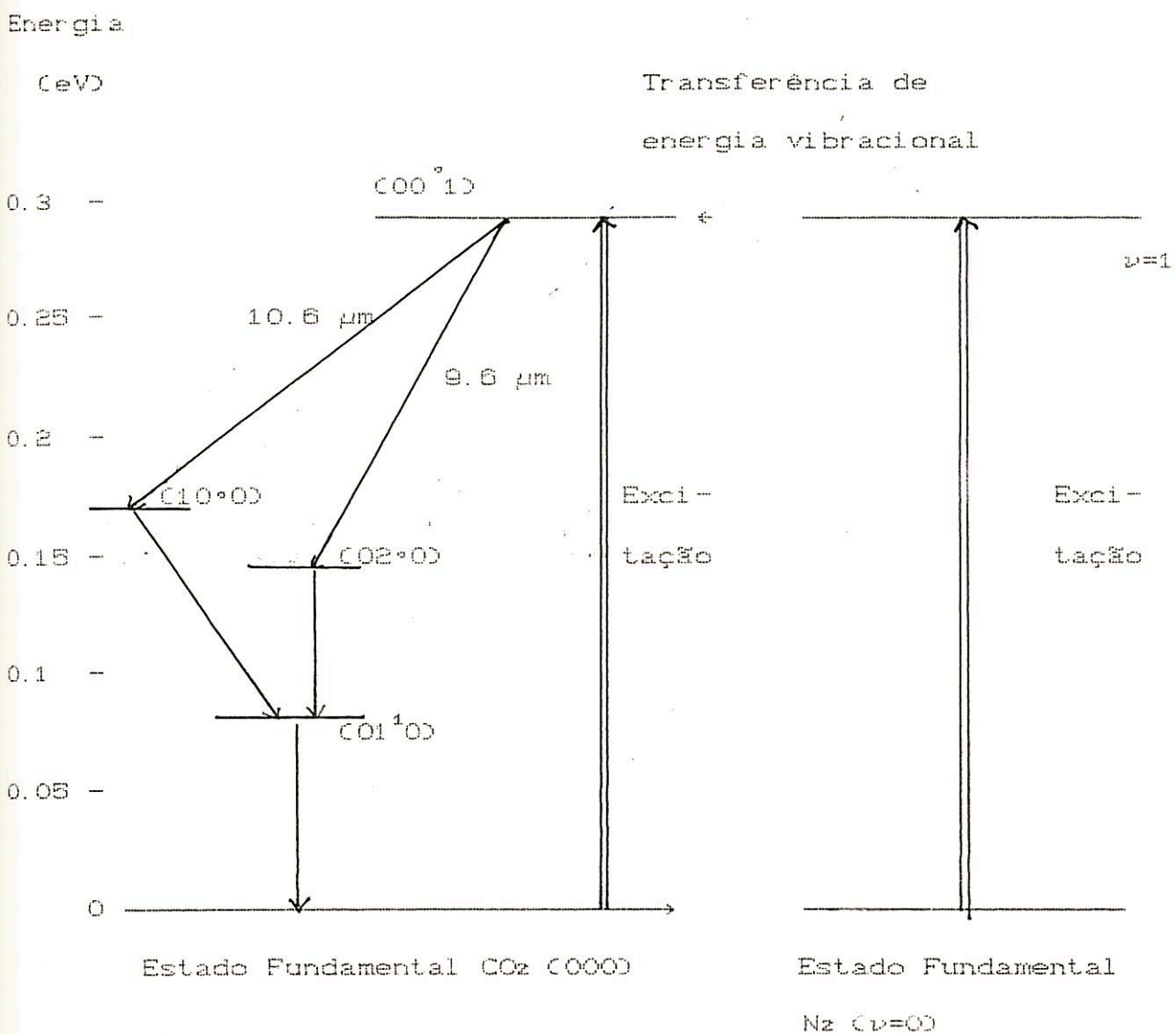


Figura III.2: Níveis de energia envolvidos na produção de laser CO₂

A sintonização em frequência em torno de cada linha desse tipo de laser é de cerca de 50-60 MHz. Assim, as linhas emitidas por um laser convencional cobrem no máximo $1/30$ da faixa entre 9 e 11 μm . A sintonização do laser dentro da curva de ganho, que tem alargamento Doppler, é feita através de uma cerâmica piezo elétrica (PZT), acoplado ao espelho de saída da cavidade, se dando através da variação do comprimento da mesma. Aplicando uma certa tensão dc no PZT, a cerâmica se dilata, fazendo com que o espelho seja transladado ao longo do eixo da cavidade. Na outra extremidade da mesma, uma rede de difração permite a emissão nas diferentes linhas seja selecionada. Isso permite que a emissão em cerca de 90 linhas diferentes. Se a cavidade fosse constituída somente por dois espelhos, a emissão se daria somente nas linhas com ganho mais alto: 10P(20), 10P(22) ou 10R(22).

(B) Laser CO₂ em guia de ondas:

O desenvolvimento desse tipo de laser surgiu devido à necessidade de termos aumentada a sintonização em frequência em torno de cada linha de emissão do laser, possibilitando desse modo novas coincidências entre as linhas de absorção da molécula e as frequências de bombeamento⁽¹⁵⁾. Esperava-se que o número de linhas laser IVL aumentasse quase que proporcionalmente ao aumento da faixa de sintonização do laser.

Os lasers de CO₂ em guia de onda (waveguide) se distinguem dos lasers de CO₂ contínuos convencionais devido ao fato de que, dentro da cavidade, a radiação é guiada através de um guia de ondas dielétrico (hollow dielectric waveguide), que também serve para confinar a descarga. Ou seja, dentro da

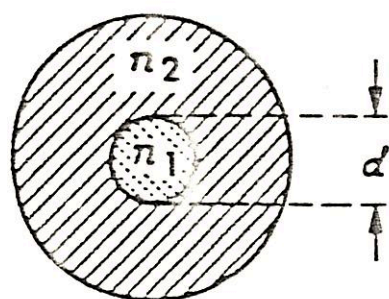
cavidade, a radiação não mais obedece as leis de propagação no espaço livre.

No caso do laser, temos $n_2 > n_1$ (índice de refração do núcleo é menor - figura III.3), e a radiação é guiada através de reflexões de incidência rasante (reflexão interna total), uma vez que as reflexões internas totais não são possíveis. Para que isso ocorra com poucas perdas, devemos ter o diâmetro interno da ordem de 100 ou mais comprimentos de onda da radiação. Assim, sendo esse comprimento de onda λ muito menor que o raio interno do tubo, a energia se propagará essencialmente dentro do mesmo, incidindo nas paredes com ângulos rasantes. Consequentemente, as perdas de energia por refração serão muito pequenas. Devemos nos lembrar ainda que, como a radiação é transmitida em um meio com índice de refração menor que o índice de refração das paredes do tubo, ocorrerão perdas de energia inevitáveis nas paredes, e a constante de propagação dentro das mesmas será complexa.

(A) Análise dos modos:

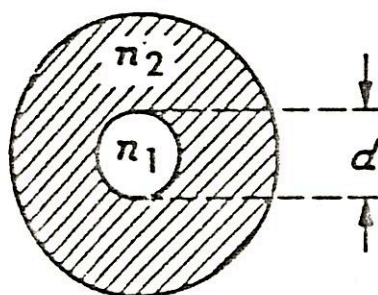
Um tratamento teórico completo da propagação da radiação em um guia de ondas dielétrico está descrito no trabalho de Marcatili e Schmelzer⁽¹⁶⁾. Na figura III.4 temos um esquema de um laser waveguide, onde os principais parâmetros estão indicados. Nesse trabalho, foi assumido que:

CONVENTIONAL
DIELECTRIC FIBER WAVEGUIDE



$$n_1 > n_2$$

HOLLOW
DIELECTRIC WAVEGUIDE



$$n_1 < n_2$$

Figura III.3: Comparação entre um guia de ondas normal e o guia de ondas do laser

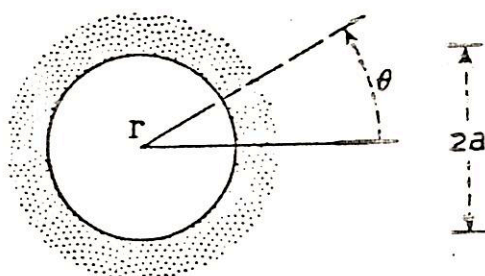
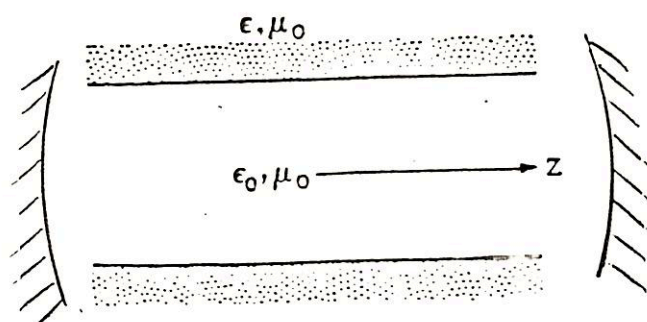


Figura III.4: Diagrama esquemático de um laser CO₂ waveguide, indicando seus principais parâmetros

$$(1) \quad k_0 a = 2\pi a / \lambda_0 \gg \left| n \right| \cdot u_{nm} \quad (\text{III.1})$$

$$(2) \quad \left| C \gamma / k \right| - 1 \ll 1 \quad (\text{III.2})$$

Nas expressões acima,

$$k = \omega \cdot (\epsilon_0 \mu_0)^{1/2} = 2\pi / \lambda$$

é a constante de propagação (número de onda) no vácuo; u_{nm} é a n -ésima raiz da equação $J_{n-1}(u_{nm}) = 0$; n e m são inteiros que caracterizam o modo de propagação; $\eta = (\epsilon / \epsilon_0)^{1/2}$ é o índice de refração complexo do meio externo e γ é a constante de propagação axial do modo em questão. A primeira condição equivale ao que já foi mencionado anteriormente: o raio a do guia de ondas é muito maior do que o comprimento de onda no vácuo da radiação. A segunda restringe a análise para aqueles modos nos quais as perdas são pequenas, que são aqueles onde γ e k (constante de propagação para ondas planas) são aproximadamente iguais.

Os modos que se propagam dentro da cavidade do laser podem ser classificados em três categorias:

$$(1) \quad \underline{\text{Transversais Elétricos}} \quad \text{TE}_{0m} \quad (n=0)$$

Nestes modos, o campo elétrico possui somente a componente E_θ , que é tangente às paredes do guia, enquanto que, para o campo magnético, teremos as componentes H_r e H_z . As expressões para essas componentes estão a seguir, onde os superscritos i e e se referem aos meios interno e externo, respectivamente.

$$E_{\theta 0m}^i = J_1(k_i r) \cdot \exp i(\gamma z - \omega t) \quad (\text{III.3.a})$$

$$H_{r0m}^i = -(\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} J_1(k_i r) \cdot \exp i(\gamma z - \omega t) \quad (\text{III.3.b})$$

$$H_{z0m}^i = -i(\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} (u_{0m}/ka) \cdot J_0(k_i r) \cdot \exp i(\gamma z - \omega t) \quad (\text{III.3.c})$$

$$E_{\theta 0m}^e = -i (u_{0m}/k \cdot [a \cdot r(\eta^2 - 1)]^{1/2}) \cdot J_0(u_{0m}) \cdot \exp i[k_e(r - a) + \gamma z - \omega t] \quad (\text{III.3.d})$$

$$H_{r0m}^e = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} \cdot i (u_{0m}/k \cdot [a \cdot r(\eta^2 - 1)]^{1/2}) \cdot J_0(u_{0m}) \cdot \exp i[k_e(r - a) + \gamma z - \omega t] \quad (\text{III.3.e})$$

$$H_{z0m}^e = (\eta^2 - 1)^{1/2} (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} \cdot (u_{0m}/k \cdot [a \cdot r(\eta^2 - 1)]^{1/2}) \cdot J_0(u_{0m}) \cdot \exp i[k_e(r - a) + \gamma z - \omega t] \quad (\text{III.3.f})$$

(2) Transversais Magnéticos

TM_{0m}

(n=0)

Nesse caso, o campo magnético só possui a componente tangente à parede, H_θ , enquanto que o campo elétrico tem componentes radiais e axiais. Para esses modos temos:

$$E_{r0m}^i = J_1(k_i r) \cdot \exp i(\gamma z - \omega t) \quad (\text{III.4.a})$$

$$E_{zom}^i = i(u_{om}/ka).J_0(kr).exp\ i(\gamma z - \omega t) \quad (III.4.b)$$

$$H_{\theta om}^i = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2}.J_1(kr).exp\ i(\gamma z - \omega t) \quad (III.4.c)$$

$$E_{rom}^e = -(1/\eta^2).i(u_{om}.J_0(u_{om})/k.[\ar(\eta^2-1)]^{1/2}) \times \exp\ i[k_e(r-a) + \gamma z - \omega t] \quad (III.4.d)$$

$$E_{zom}^e = (\eta^2-1)^{1/2}.i(u_{om}.J_0(u_{om})/k.[\ar(\eta^2-1)]^{1/2}) \times \exp\ i[k_e(r-a) + \gamma z - \omega t] \quad (III.4.e)$$

$$H_{\theta om}^e = -(\epsilon_0/\mu_0).i(u_{om}.J_0(u_{om})/k.[\ar(\eta^2-1)]^{1/2}) \times \exp\ i[k_e(r-a) + \gamma z - \omega t] \quad (III.4.f)$$

(3) Modos híbridos:

EH_{nm}

Nestes modos, todas as componentes dos campos

elétrico e magnético estão presentes, sendo dadas por:

$$E_{\theta nm}^i = [J_{n-1}(k_i r) + (i.u_{nm}^2/2nka).(n^2-1)^{1/2}J_n'(k_i r)] \times \cos\ n(\theta + \theta_0).exp\ i(\gamma z - \omega t) \quad (III.5.a)$$

$$E_{rnm}^i = [J_{n-1}(k_i r) + (i.u_{nm}^2/2kr).(n^2-1)^{1/2}J_n'(k_i r)] \times \sin\ n(\theta + \theta_0).exp\ i(\gamma z - \omega t) \quad (III.5.b)$$

$$E_{znm}^i = -i(u_{nm}/ka).J_n(k_i r).sen\ n(\theta + \theta_0) \times \exp\ i(\gamma z - \omega t) \quad (III.5.c)$$

$$H_{\theta nm}^i = (\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{rnm}^i \quad (\text{III.5.d})$$

$$H_{rnm}^i = -(\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{\theta nm}^i \quad (\text{III.5.e})$$

$$H_{znm}^i = -(\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{znm}^i \cdot \cotg n(\theta + \theta_o) \quad (\text{III.5.f})$$

$$E_{\theta nm}^e = \cos n(\theta + \theta_o) \cdot i(u_{nm} \cdot J_n(u_{nm}) / k \cdot [\ar(\eta^2 - 1)^{1/2}]) \times \exp i[k_e(r-a) + \gamma z - \omega t] \quad (\text{III.5.g})$$

$$E_{znm}^e = -(\eta^2 - 1) \cdot \sen n(\theta + \theta_o) \times i(u_{nm} \cdot J_n(u_{nm}) / k \cdot [\ar(\eta^2 - 1)^{1/2}]) \times \exp i[k_e(r-a) + \gamma z - \omega t] \quad (\text{III.5.h})$$

$$H_{\theta nm}^e = \eta^2 (\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{\theta nm}^e \quad (\text{III.5.i})$$

$$H_{rnm}^e = -(\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{rnm}^e \quad (\text{III.5.j})$$

$$H_{znm}^e = -(\epsilon_o / \mu_o)^{1/2} \cdot E_{znm}^e \cdot \cotg n(\theta + \theta_o) \quad (\text{III.5.k})$$

Nas expressões acima, temos que a constante de propagação complexa γ satisfaz às relações

$$k_l^2 = k^2 - \gamma^2 \quad (\text{III.6.a})$$

$$k_e^2 = \eta^2 k^2 - \gamma^2 \quad (\text{III.6.b})$$

Na figura III.5 temos um esquema mostrando esses modos. Para $n=0$, os modos são TE_{0m} ou TH_{0m} . No primeiro caso, as linhas do campo

elétrico são círculos concêntricos centrados no eixo z com o campo elétrico contido nos planos radiais. Para $n \neq 0$ (modos EH_{nm}) os campos elétrico e magnético são tridimensionais, mas com componentes z (axiais) pequenas no meio interno, sendo portanto quase que transversais.

Considerando a aproximação (III.1), teremos para a constante de propagação γ no interior do guia de ondas,

$$\gamma \approx k. [1 - (1/2)(u_{nm}\lambda/2\pi a)^2 (1 - i\eta_n\lambda/\pi a)] \quad , \quad (III.7)$$

onde

$$\eta_n = 1/(\eta^2 - 1)^{1/2} \quad p/ TE_{om} \quad (III.8.a)$$

$$\eta^2/(\eta^2 - 1)^{1/2} \quad p/ TM_{om} \quad (III.8.b)$$

$$(1/2)(\eta^2 + 1)/(\eta^2 - 1)^{1/2} \quad p/ EH_{nm} \quad (III.8.c)$$

A constante de fase para cada modo corresponde à parte real de γ ,

$$\beta_{nm} = \text{Re}(\gamma) = (2\pi/\lambda) \{ 1 - (1/2)(u_{nm}\lambda/2\pi a)^2 \times [1 + \text{Im}(\eta_n\lambda/\pi a)] \} \quad (III.9)$$

e a parte imaginária de γ corresponde à constante de atenuação

$$\alpha_{nm} = \text{Im}(\gamma) = (u_{nm}\lambda/2\pi)^2 (\lambda^2/a^3) . P(\eta_n) \quad (III.10)$$

Assim, como u_{nm} cresce com n e m, as perdas no guia, proporcionais a u_{nm}^2 , são grandes para modos de ordem muito alta. Como α_{nm} também depende do índice de refração, essas perdas também dependem da

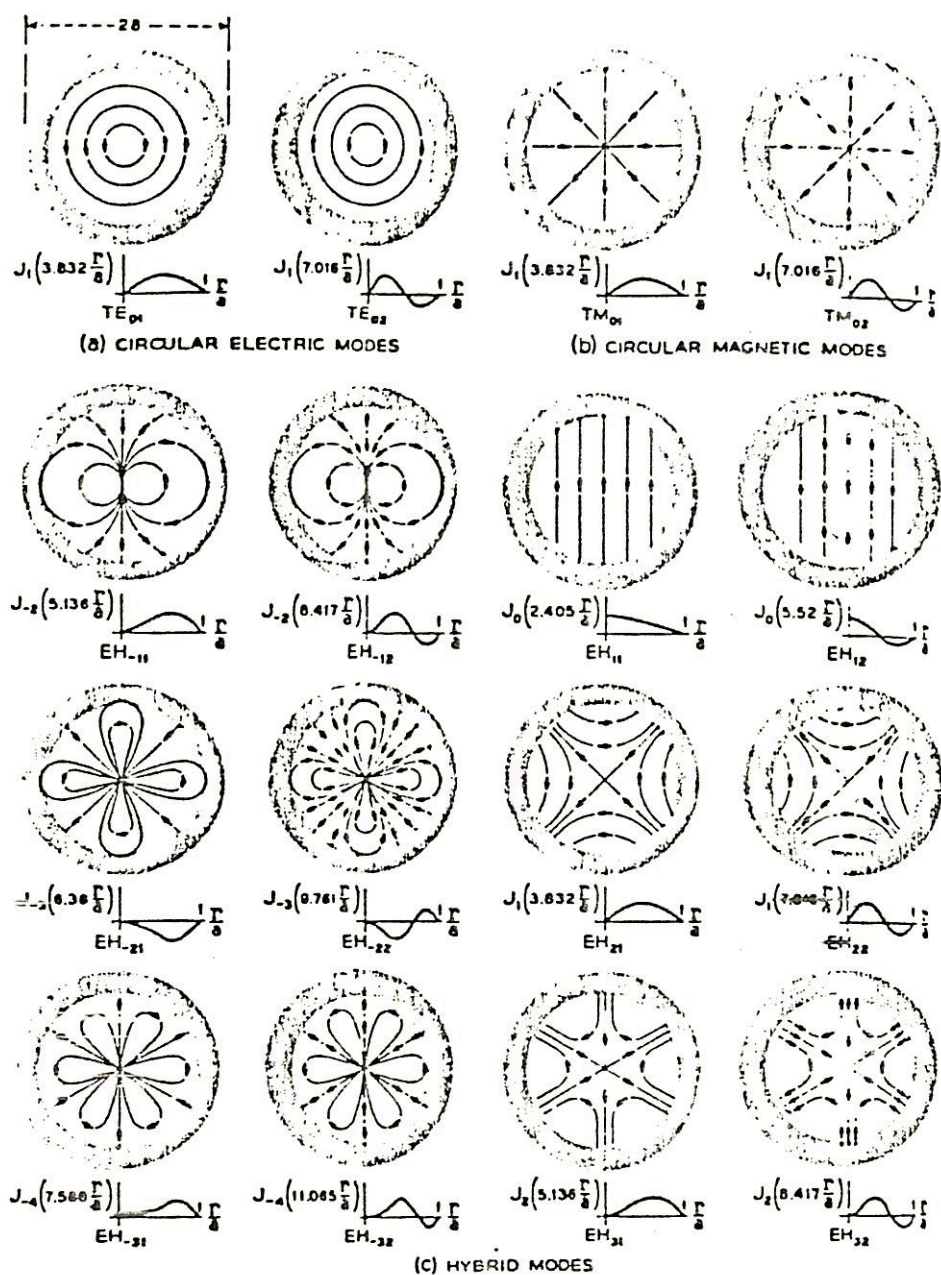


Fig. 3. Electric field of modes in hollow dielectric waveguides: (a) circular electric modes; (b) circular magnetic modes; (c) hybrid modes

Figura III.5: Esquema das linhas de campo elétrico para os principais modos de uma cavidade tipo guia de ondas dielétrico cilíndrico

escolha do material do guia. Experimentalmente,⁽¹⁷⁾ sabe-se que, para diâmetros da cavidade de até 2 mm, as perdas se mantêm abaixo de 10^{-3} cm^{-1} para todos os materiais considerados (BeO, Alumínio e Pyrex).

Os modos transversais de uma cavidade ressonante em guia de ondas de simetria cilíndrica, podem ser expressos como combinações lineares de uma das seguintes classes, que formam um conjunto ortonormal completo^(18,19):

(1) Circulares Elétricos, formados de combinações lineares de modos TE_{0m} .

(2) Circulares Magnéticos, formados de combinações lineares de modos TH_{0m} .

(3) Híbridos linearmente polarizados, combinações lineares de modos EH_{1m} , tendo uma distribuição de campo com simetria circular.

(4) Híbridos de ordem superior, combinações lineares de modos EH_{nm} , onde n é maior que 1.

Uma cavidade ressonante é limitada em ambos os lados por dois espelhos, côncavos ou planos. Para espelhos 100% refletivos, as frequências ressonantes são determinadas pela condição de que durante uma viagem completa entre os espelhos (round trip), o caminho percorrido seja igual a um número inteiro de meios comprimentos de onda,

$$v_{nmq} = (qcD/2L) \cdot (\lambda_{mn}/\lambda_0) \cdot \eta_0 ; q=0,1,\dots \quad (III.9)$$

onde L é o comprimento da cavidade, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo, $\lambda_{mn} = 2\pi/\beta_{mn}$ é o comprimento de onda do guia, sendo β_{mn} a constante de propagação para o modo apropriado. Se, como no caso de um laser de CO₂, um dos espelhos for substituído por uma rede de difração, que é um elemento óptico polarizante, se propagarão somente os modos linearmente polarizados, dentre os quais o EH₁₁ é aquele que apresenta perdas menores. Tal modo apresenta um acoplamento de 98% com o modo de propagação livre TEM₀₀⁽¹³⁾.

(1.2.2) Alargamento de Linhas:

A redução do diâmetro da cavidade permite o resfriamento do gás através de colisões com as paredes, o que é indispensável para manter uma alta inversão de população e o funcionamento contínuo do laser. De fato, para a maioria dos lasers a gás, a temperatura eletrônica, que nos dá uma medida do número de átomos excitados, da descarga é determinada pelo produto $P \cdot d$, onde P é a pressão e d o diâmetro da cavidade. Se a densidade de corrente for mantida constante, as condições da descarga são reproduzidas se $P \cdot d$ for mantido constante. Como, para uma linha com alargamento Doppler, o ganho do laser para excitação constante é proporcional ao número de átomos excitados, temos que $P \cdot d$ e o ganho proporcional também a $1/d$. Concluindo, tubos com diâmetros pequenos devem permitir a operação do laser a uma alta pressão com um alto ganho. No entanto, é sabido que o poder de resolução da rede de difração diminui com a área do feixe. No caso de tubos capilares, com diâmetros de cerca de 1 mm, pode-se chegar

ter dificuldades de serem obtidas emissões em uma única linha, especialmente no caso das bandas R, onde a separação em frequência entre elas é menor.

O alargamento colisional das linhas do laser CO₂ é dado por⁽²⁰⁾

$$\Delta\nu_{col} \text{ (MHz)} = 7.58 [f_{CO_2} + 0.73.f_{N_2} + 0.6.f_{He}] \times P(\text{Torr}).[300/t(K)]^{1/2}, \quad (\text{III.10})$$

onde f_{CO_2} , f_{N_2} e f_{He} são as frações dos gases presentes na mistura. Com tubos capilares de cerca de 1 mm de diâmetro, podem ser empregadas pressões de 80 a 300 Torr, e o alargamento observado é de cerca de 4-5 MHz/Torr.

A full oscillation bandwidth do laser é dada por⁽²⁰⁾

$$\Delta\nu_{osc} = \Delta\nu_{col} ([g_0 l / \ln(R_1 R_2)^{-1/2}] - 1)^{1/2}, \quad (\text{III.11})$$

onde g_0 é o ganho de pequeno sinal, l é o comprimento do meio ativo, R_1 e R_2 são as refletividades dos espelhos. Sendo a separação em frequência dos modos longitudinais igual à $c/2L$, temos que, para desfrutar de toda a curva de ganho da linha, ter que

$$\Delta\nu_{osc} \approx \Delta\nu = c/2L, \quad (\text{III.12})$$

o que se consegue diminuindo o comprimento da cavidade, embora isso signifique uma redução no volume do meio ativo, e consequentemente uma perda na potência. Nisso, temos uma das

limitação imposta por este tipo de laser para a obtenção de potências maiores é a limitação em frequência do laser de bombeio, menor a sua potência. No entanto, tal limitação pode ser solucionada se trabalharmos com o laser num regime de pulsos longos ⁽²¹⁾, e sendo assim, teremos potências de pico de 5 a 10 vezes maior que no caso da operação em regime contínuo.

(III.2) A CAVIDADE IVL:

O grande fator limitante na conversão da energia de bombeio na energia de emissão IVL é a cavidade ressonante utilizada. Uma vez que os coeficientes de absorção das moléculas que formam o meio ativo são muito baixos (em torno de 10^{-4} ⁽²²⁾ $\text{cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$), são necessárias muitas passagens da radiação de bombeio pela cavidade antes que a maior parte dela seja absorvida. Assim, fatores como a refletividade dos espelhos e o acoplamento de saída da radiação IVL podem se tornar críticos para um bom funcionamento do laser.

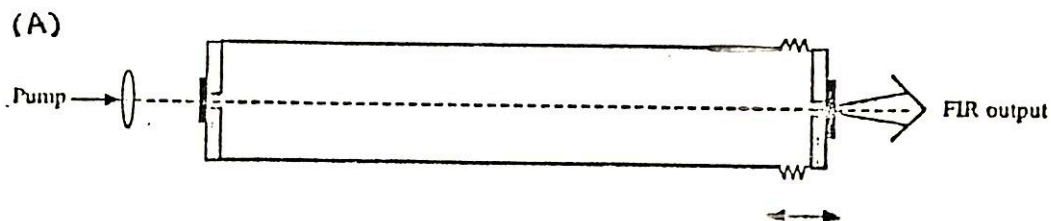
Entre os vários tipos de cavidades ressonantes para lasers no infravermelho longínquo, é muito difícil escolhermos aquela que seja a ideal, mais eficiente que as outras. Moléculas diferentes, ou mesmo transições diferentes da mesma molécula podem apresentar eficiências máximas em cavidades diferentes. Devemos ter em mente que, a maioria das cavidades deve ser desenhada para operar em toda a região do IVL, que é bastante extensa. Isso requer que as propriedades ópticas da mesma sejam suficientemente boas ao longo de toda essa região.

Talvez o maior fator limitante na eficiência das

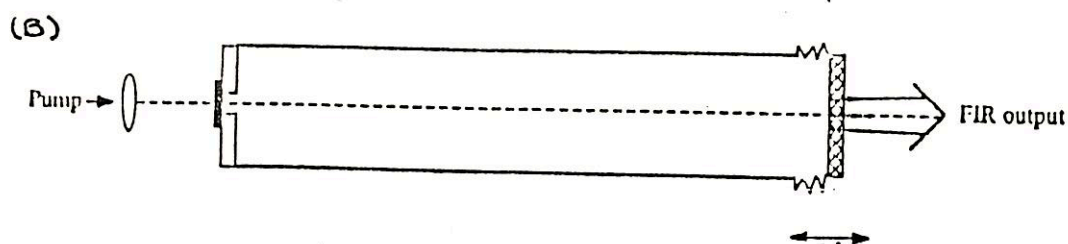
cavidades IVL seja o acoplamento de entrada da radiação de bombeio e de saída da radiação IVL. Idealmente, o espelho de saída para a radiação laser IVL deveria transmitir a maior parte possível da mesma para fora da cavidade e, ao mesmo tempo, refletir toda a radiação de bombeio de volta para dentro da cavidade ressonante. No entanto, se o diâmetro do orifício de saída for aumentado muito, aumentam-se também as perdas em modos que se concentram no centro da cavidade, ao longo de seu eixo. Por outro lado, se o diâmetro for muito pequeno, teremos efeitos de difração, e o feixe laser IVL de saída será altamente divergente. Para minimizar esse efeito, podem ser empregados os chamados metal meshes⁽²³⁾ ("redes metálicas"). Nesse caso, o acoplamento pode ser feito homogeneamente sobre toda a secção reta da cavidade, e assim as perdas de saída independem dos modos (figura III.6). No entanto, ao contrário dos orifícios, os metal meshes são dependentes da polarização e do comprimento de onda, o que pode ser uma desvantagem no caso de uma cavidade que deva operar com eficiência em toda a região do IVL. Tendo a "desvantagem" adicional de serem caros e difíceis de serem manufaturados, na prática verifica-se que os orifícios ainda são o método mais utilizado para o acoplamento de entrada e saída da radiação IVL.

As cavidades podem ou não operar em regime selado, embora em termos de eficiência seja preferível trabalharmos com o gás em fluxo. Isso se dá devido à estrutura dos níveis de energia envolvidos na produção das linhas laser IVL. De fato, mesmo trabalhando em fluxo, é conveniente que o gás seja renovado de tempos em tempos.

A seguir será feita uma breve descrição de alguns tipos de cavidade ressonante utilizadas.



FIR waveguide laser resonator with separated hole pump-input and FIR-output coupling. Due to the narrow FIR output coupling hole the FIR laser beam is strongly diffracted.



FIR waveguide laser resonator with metallic mesh FIR output coupling. The mesh-output coupling technique allows low FIR beam divergence.

Figura III.6: Diferentes acoplamentos de saída para a radiação VL. Em (A), devido às pequenas dimensões do orifício de saída, o eixe IVL é altamente difratado. Em (B), com o acoplamento feito com um metal mesh, a divergência do feixe é minimizada.

4.1.3.12 Cavidades do tipo Fabry-Perot abertas:

Apesar de apresentarem uma série de desvantagens, esse tipo de cavidade ainda é largamente empregado. Aliás, foi com uma cavidade Fabry-Perot aberta que Chang e Bridges obtiveram as primeiras emissões laser no IVL⁽²⁾. Na cavidade utilizada por eles, um orifício em um dos espelhos tinha a dupla função de servir de entrada para a radiação de bombeamento e de saída para a radiação IVL gerada.

Os maiores problemas com esse tipo de cavidade são os seguintes:

(i) Coincidência espacial entre modos da radiação de bombeio e modos da cavidade IVL não é boa, uma vez que o diâmetro do feixe de bombeio é bem menor que o diâmetro da cavidade,

(ii) Para evitar perdas por difração, o diâmetro do espelho, e consequentemente o da cavidade, deve ser muito grande, e como consequência há uma diminuição drástica da contribuição do choque das moléculas com as paredes para a relaxação vibracional, o que diminui a potência do laser.

O primeiro problema pode ser minimizado escolhendo-se a divergência do feixe de bombeio, de modo que o feixe se aproxime do centro da cavidade. Isso é feito, por exemplo, focalizando o feixe de bombeio no orifício de entrada da cavidade IVL através de espelhos côncavos ou lentes.

A saída da radiação IVL pode ser feita de vários modos além do citado, utilizado em [2]: através de um orifício no

espelho oposto ao de entrada, ou, alternativamente, introduzindo na cavidade um espelho chanfrado à 45°, cuja posição pode ser otimizada para o modo desejado⁽²⁴⁾. Essa última cavidade foi a do tipo utilizado na obtenção das novas linhas IVL desse trabalho, e sendo assim, seu esquema físico será descrito em detalhes no capítulo III.

Segundo Kogelnik e Li⁽¹⁷⁾, os modos normais de uma cavidade ressonante com simetria cilíndrica são produtos de uma Gaussiana com um polinômio generalizado de Laguerre L_p^l , l e p inteiros. Isso pode ser obtido a partir da resolução da equação de onda escalar para uma componente do campo u da radiação laser,

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0 \quad , \quad (\text{III.13})$$

onde $k=2\pi/\lambda$ é a constante de propagação do meio. Para uma onda viajando na direção z temos uma solução do tipo

$$u = \psi(x,y,z) \times \exp(-ikz) \quad , \quad (\text{III.14})$$

onde ψ é uma função complexa que varia lentamente, e que representa a diferença entre um feixe laser e uma onda plana. Substituindo (III.14) em (III.13) temos a equação que deve ser satisfeita para todos os modos da cavidade:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad . \quad (\text{III.15})$$

Utilizando coordenadas cilíndricas, a solução de (III.15) será da forma

$$\begin{aligned} \varphi(r, \theta, z) = & \left[\sqrt{2} r / \omega_0 \right]^{\frac{1}{2}} L_p^{\frac{1}{2}}(2r^2/\omega_0^2) \\ & \times \exp(-j \cdot [p + (kr^2/2q) + 1\phi]). \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

A fase do campo eletromagnético no eixo é dada por

$$\phi(z) = kz - (2p + 1 + 1) \cdot \arctg(2z/k\omega_0^2), \quad (\text{III.17})$$

onde o *beam waist* ω_0 é determinado pela configuração dos espelhos, e z medido a partir de ω_0 .

O comprimento de onda, λ , obtido por uma varredura da comprimento da cavidade, se relaciona com o comprimento de onda $\lambda_0 = 2\pi/k$ por

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + (2p + 1 + 1) \cdot \lambda_0^2 / 4\pi^2 \omega_0^2 \right)^{-1}. \quad (\text{III.18})$$

No caso, verifica-se que o termo de correção em (III.18) excede 10^{-4} somente em comprimentos de onda mais longos, podendo assim ser negligenciado. Nisso reside uma das vantagens da utilização desse tipo de cavidade para laser IVL: ela permite uma medida de λ mais precisa.

(III.2.2) Cavidades em Guia de Ondas:

O passo seguinte no desenvolvimento de cavidades ressonantes para lasers IVL foi o surgimento das cavidades tipo *guia de ondas*, dielétricas ou metálicas, com diâmetros entre 1 e 4 cm. Nesse tipo de cavidade, de diâmetro menor que o das cavidades Fabry-Perot abertas, a radiação de bombeio pode ser

distribuída mais ou menos uniformemente devido às reflexões nas paredes.

A principal cavidade do tipo guia de ondas utilizada é a do tipo guia de ondas dielétrico cilíndrico, que apresenta certas vantagens. Neste caso, o modo principal é o EH_{11} , com o campo elétrico linearmente polarizado em uma direção arbitrária. Isso é importante, uma vez que o feixe de bombeio, linearmente polarizado, induz um ganho IVL polarizado preferencialmente numa direção paralela ou perpendicular ao mesmo, sendo o conhecimento dessa polarização relativa de extrema importância para a identificação das transições laser. No caso de um guia de ondas circular metálico, o modo de menor atenuação é o TE_{01} , onde o campo elétrico tem um mínimo ao longo do eixo e é circularmente polarizado, o que resultará em uma conversão menor.

Um terceiro tipo de cavidade emprega um guia de ondas híbrido de seção reta retangular, com o lado mais largo feito de metal e o lado mais estreito de material dielétrico. Neste caso, o campo elétrico da radiação IVL é forçado a ser polarizado paralelamente às placas de metal⁽²⁵⁾. Essa cavidade é muito útil quando queremos estudar o efeito Stark em linhas laser IVL⁽²⁶⁾.

Os modos propagantes numa cavidade guia de ondas dielétrico cilíndricos são análogos aos estudados em III.1.2 para o laser CO₂ de bombeio. O comprimento de onda de cada modo é dado por

$$\lambda \approx \lambda_0 \left(1 + u_{mn}^2 \frac{\lambda_0^2}{8\pi^2 a^2} \right), \quad (\text{III.19})$$

onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo.

Como já vimos, as perdas para esse tipo de cavidade

umentam drasticamente com o crescimento de n e m . Assim, essa cavidade tem a vantagem de suportar uns poucos modos onde as perdas são baixas, e o interferograma resultante obtido com a varredura do comprimento da cavidade é geralmente mais fácil de ser analisado. O grau de conservação em (113), (121) e (122) depende do tipo de princípio de operação. No entanto, caso os modos sejam de fácil identificação. Em qualquer caso, no entanto, precisões melhores de uma medida de λ podem ser obtidas com uma cavidade do tipo Fabry-Perot.

(XIII.3) DETECÇÃO DA EMISSÃO LASER NO IVL:

Sem dúvida, a falta de bons detetores para essa região espectral é um grande problema. Como, no nosso caso, não necessitamos de detetores extremamente sensíveis, existem vários que se adequam muito bem à detecção das linhas laser IVL geradas por bombeamento óptico.

(A) Célula Golay:

A célula Golay é o detetor mais comumente utilizado para a operação de lasers IVL. Nesse caso, a radiação incidente é absorvida por um filme fino metálico, e o calor transmitido por condução a um gás contido em uma célula. O aumento da pressão dentro da mesma deslocará uma membrana na qual está fixado um espelho, e sendo assim, tal deslocamento pode ser detectado por um sistema óptico.

(B) Diodos Metal-Isolante-Metal (MIM-Deteção Heteródina):

Aqui, o sinal de um oscilador local é misturado com a linha IVL a ser medida, produzindo um sinal de batimento (frequência diferença) na região das radiofrequências, onde pode ser com grande precisão. A vantagem dessa técnica é sua extrema sensibilidade em comparação com as outras. Além disso, se conhecermos a frequência do oscilador local e medirmos a frequência do batimento, a frequência da linha laser IVL por uma precisão limitada apenas pela precisão com que o laser pode ser sintonizado no centro da sua linha de emissão. Voltaremos a isso no item IV, onde as medidas de frequência serão tratadas.

(CIV) TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICO

(CIV.1) Medidas de comprimento de onda e de frequência:

(A) Absorção:

O efeito optoacústico permite a utilização de uma técnica bastante simples para monitorar o número de moléculas excitadas dentro da cavidade ressonante IVL. Essa técnica nos dá alguma informação sobre o espectro de absorção do meio ativo nas proximidades da frequência de bombeio, o que se torna extremamente útil no caso de termos uma molécula com espectro de absorção desconhecido.

A radiação de bombeio, tendo sua frequência modulada por um *chopper*, incide na cavidade, sendo absorvida ou não pelo

meio ativo. Ocorrendo a absorção, ocorrerão também mudanças periódicas de pressão, que resultam num sinal acústico captado por um microfone acoplado à cavidade (ou em uma célula externa contendo o gás absorvedor). Portanto, um sinal captado pelo microfone indica bombeamento óptico, sendo que, quanto mais forte for o sinal, maior a absorção do feixe de bombeio pelo meio ativo.

O microfone também pode ser usado num circuito *feedback* para estabilizar a frequência do laser de CO_2 à frequência ótima de bombeio⁽²⁷⁾ (figura IV.1). O sinal do microfone é monitorado enquanto a tensão no PZT é variada, podendo o laser de bombeio ser estabilizado à frequência que produz a maior potência de saída no IVL.

Como exemplo, podemos verificar as absorções do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ em torno das linhas 9P(20) e 9P(22)⁽²⁸⁾ (figura IV.2). No caso, foi utilizado um laser de CO_2 em guia de ondas com 300 MHz de sintonização em torno de cada linha. Podemos notar a quase coincidência entre o centro das linhas IVL e o máximo do sinal optoacústico.

(B) Emissão:

Como a largura da linha IVL é bem menor que o espaçamento entre os modos da cavidade IVL (*free spectral range*), a própria cavidade pode ser utilizada como um interferômetro para medidas de comprimento de onda (figura IV.3). No entanto, num caso onde vários modos oscilam simultaneamente, o interferograma resultante pode ser difícil de ser interpretado.

No caso de uma cavidade do tipo Fabry-Perot aberta,

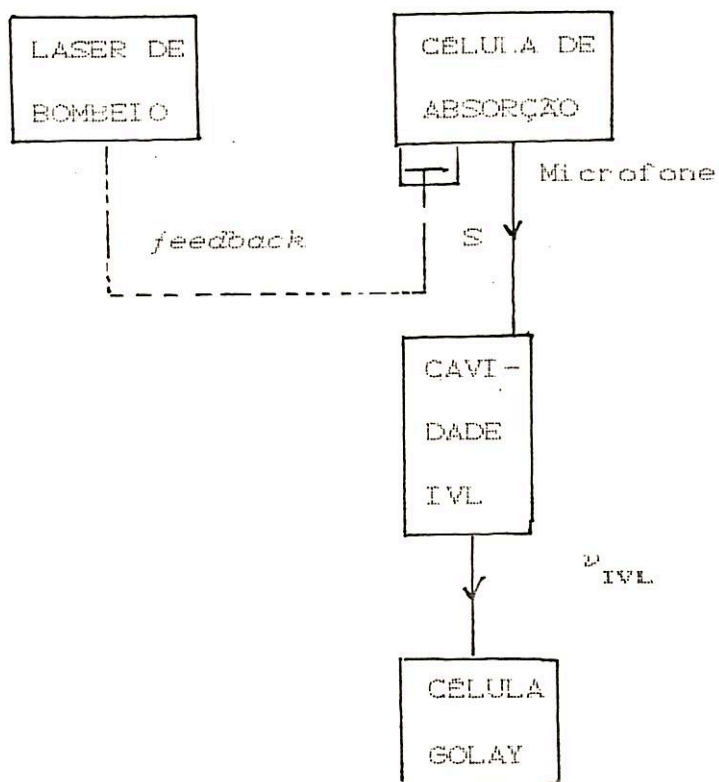
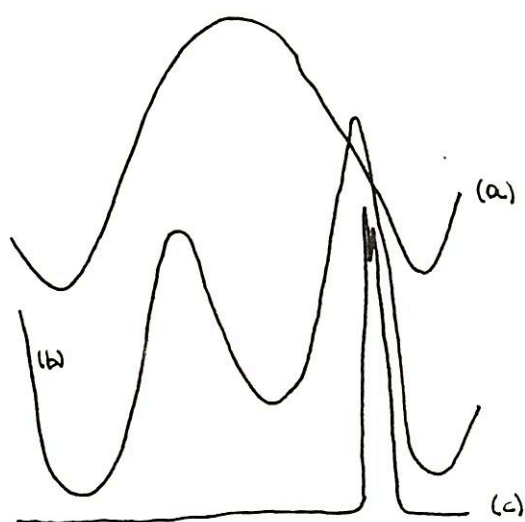


Figura IV.1: Arranjo experimental para monitoramento optoacústico, juntamente com método para estabilização do laser de bombeio

imos que uma medida de λ tem uma precisão em torno de $\Delta\lambda/\lambda=10^{-4}$. Se fizermos uma medida de frequência, no entanto, uma precisão de até $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-7}$ pode ser alcançada no caso de lasers IVL, o que é essencial para possibilitar a identificação dos níveis de energia envolvidos na produção das linhas (assignments). Assim embora uma medida de λ seja de mais fácil realização, se a utilizarmos para obter a frequência da linha através da relação $c=\lambda\nu$, $c = 299\,792\,458$ m/s, o resultado obtido não será o mais preciso possível.

Para a realização de medidas diretas de frequência, são utilizadas técnicas heteródinas, que serão brevemente descritas a seguir. Nessas técnicas, é essencial a utilização de dispositivos de resposta não linear, capazes de gerar harmônicas e diferenças entre as frequências incidentes. Um esquema básico de seu funcionamento está descrito na figura IV.4.

AD



BD

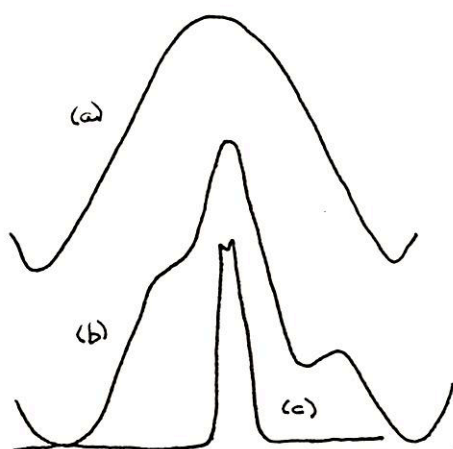
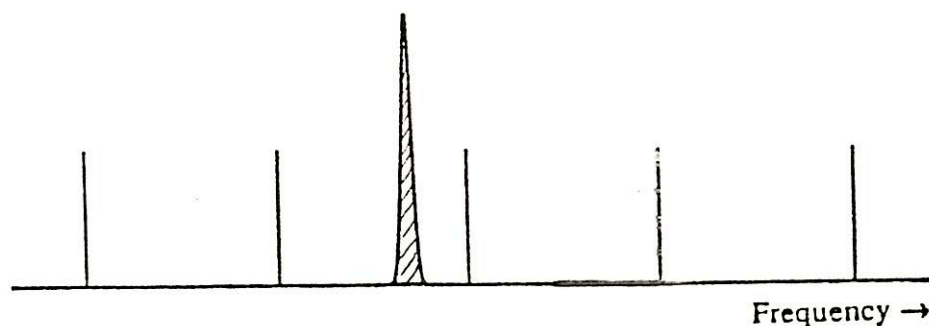


Figura IV.2: Absorção optoacústica em torno das linhas 9P(20) (A) e 9P(22) (B), juntamente com linhas IVL geradas. (a) indica o registro da linha CO₂ de bombeio, (b) o sinal de absorção optoacústico e (c) a linha IVL gerada ^(2B)



The FIR laser gain profile, width ≈ 10 MHz (shaded area) is generally much narrower than the fundamental resonator mode spacing, width ≈ 100 MHz (vertical bars). Thus, the resonator mode must be kept constant within a few micrometers for stable FIR laser operation.

Figura IV.3: Perfil de ganho de uma linha laser IVL, a largura de cerca de 10 MHz (área sombreada) é geralmente muito menor que o espaçamento entre os modos da cavidade, que é de cerca de 100 MHz (barras verticais).

dispositivos de contato de ponta, nos quais as propriedades não lineares ocorrem numa região de dimensões muito menores que o comprimento de onda incidente. Na tabela IV.1 temos um resumo de suas propriedades. Dentre esses dispositivos, os mais importantes são:

(1) *Diódos Schottky*: É um dispositivo com uma pequena área de metal em contato com um semicondutor. São capazes de gerar até a 33^a harmônica, podendo ser usado para medidas de frequência até $2.52 \text{ THz}^{(20)}$. Podem operar à temperatura ambiente.

(2) *Junções de Josephson*: Dispositivos formados por contatos entre supercondutores (nióbio). Têm não linearidade muito grande, e como consequência, são capazes de gerar harmônicas de ordem muito alta⁽³⁰⁾ ($n=825$). Podem ser utilizados para medidas de frequência até 3.8 THz . Seu tempo de resposta é igual à 263 fs e são os detectores desse tipo mais sensíveis: $\text{NEP} = 5 \times 10^{-15} \text{ WHz}^{-1/2}$ em 1 s . Sua maior vantagem é a de minimizar o número de passos necessários para relacionar a frequência a ser medida ao padrão de Cs ($9.192\,631\,770 \text{ GHz}$), mas têm estrutura mecânica frágil e devem ser refrigerados com He líquido.

(3) *Diódos Metal-Isolante-Metal (MIM)*: São de fato os mais utilizados. São formados por uma antena metálica de tungstênio (whisker) e uma base metálica. O whisker tem

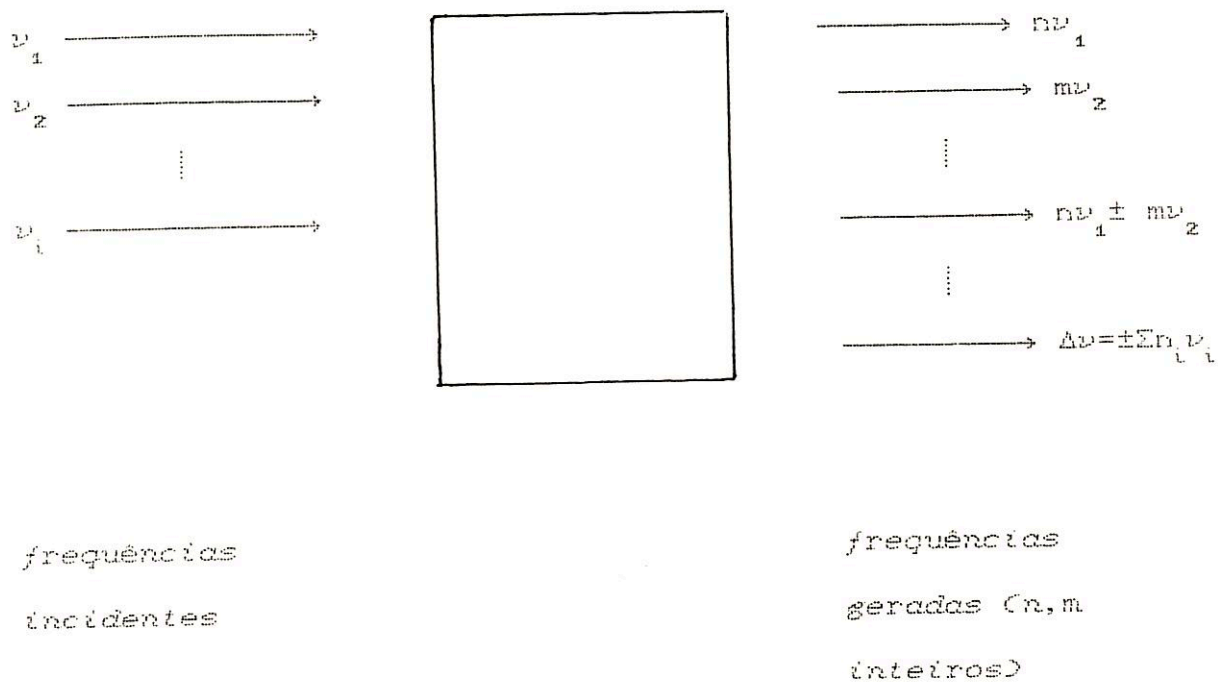


Figura IV.4: Funcionamento básico de um dispositivo não linear. $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ são as frequências incidentes; n e m são inteiros que indicam a ordem das harmônicas geradas; e $\Delta\nu$ nos dá a menor frequência possível de ser obtida. O interesse maior está na medida de $\Delta\nu$, que, estando na região das microondas ou radiofrequência, pode ser medida com grande precisão.

Tableau IV.1: Algunas propiedades dos principais dispositivos não lineares utilizados para medidas de frequência e geração de harmônicas, segundo [31]

— Caractéristiques des détecteurs-mélangeurs dans le domaine optique. Certaines données proviennent de communications privées, mais la plupart ont été obtenues de publications récentes. Pour un dispositif donné, les valeurs indiquées sur le tableau ne proviennent pas nécessairement de la même expérience.

Détecteur	Détection (non hétérodyne)			Générateur d'harmoniques et mélangeur (hétérodyne)				
	Longueur d'onde limite (μm)	Bruit NEP (*) à la fréquence ν		Fréquence limite ν ₁ (*), ν ₂ (*) (THz)	Ordre de multiplication	Temps de réponse (*) τ = 1/ν ₁ (fs)	Bruit MDP (*) à la fréquence ν	
		NEP (W Hz ^{-1/2})	ν (THz)				MDP (W Hz ⁻¹)	ν (THz)
ondes à pointes								
1 Métal-semi-conducteur (MS)								
Si (CP) (*)	84	10 ⁻¹¹	(*)	{ 3,56 (1,58)	4 23	280	9 × 10 ⁻¹³	0,89
Ge (CP)	10,6	4 × 10 ⁻¹¹ (*)	28,3	0,89	9	± 120	10 ⁻¹²	0,89
AsGa (CP)	337	(*)	(*)	0,89	9	1 120	2 × 10 ⁻¹⁴	0,89
AsGa (BS) (*)	{ 5 (*) 10,6 (*) 42	{ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁹	7,14 2,52	{ 4,25 (2,52)	1 (*) 33	235	{ 5 × 10 ⁻¹⁷ 1 à 2 × 10 ⁻¹⁹	2,52 0,76 à 0,32
AsIn (CP)	10,6	(*)	(*)	28,3	1 (*)	35	10 ⁻⁸	28,3
2 Métal-isolant-métal (MIM) (CP)	{ 0,5 (*) 1,52 (*)	{ 2 × 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁷	197 28,3	{ 197 (88) (10)	1 (*) 3 (*) 15	5	{ 10 ⁻¹³ 10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹⁶	28,3 0,89
3 Supraconducteur-isolant-supraconducteur								
Jonction	{ 9,5 (*)	{ 10 ⁻¹³	3,8	{ 4,25 (3,8)	43 401	235	{ 10 ⁻¹⁷ 6 × 10 ⁻²⁰	0,89 0,45
Josephson (CP)	70,5	5 × 10 ⁻¹⁵	0,1	(0,89)	825		3 × 10 ⁻²¹	0,32
ondes à structure planar								
1 Métal-semi-conducteur (MS)								
AsGa (BS)	337	(*)	(*)	0,76	82	4 316	(*)	(*)
2 Métal-isolant-métal (MIM)	{ 0,45-0,6 (*) 3,39 10,6	10 ⁻⁸	0,89	0,89	13	1 120	(*)	(*)

NEP : noise equivalent power, représente la mesure de la sensibilité d'un détecteur (non hétérodyne ou incohérent). C'est la puissance de signal pour laquelle le rapport puissance signal/puissance de bruit = 1, dans une largeur de bande normalisée de 1 Hz.

MDP : minimum detectable power. Ce terme s'applique à un mélangeur ou à un récepteur (en général, c'est le MDP du récepteur qu'on trouve dans le tableau), avec une largeur de bande normalisée de post-détection de 1 Hz. $MDP = kTB_{11}$, T étant la température du mélangeur (ou du récepteur), k la constante de Boltzmann et B_{11} la bande de post-détection. La limite quantique est donnée par kT .

ν₁ est la fréquence la plus élevée obtenue avec le dispositif.

(ν₂) (il peut y avoir plusieurs valeurs) est la fréquence la plus haute obtenue pour les ordres de multiplication les plus élevés, indiqués dans la colonne 5.

1 fs = 10⁻¹⁵ s.

CP : contact à pointe.

BS : barrière de Schottky.

Valeur estimée.

Redressement supposé d'origine thermique.

Mélange de deux fréquences sans création d'harmonique.

Tension redressée positive.

Tension redressée négative.

Mélange de trois fréquences sans création d'harmoniques.

Mélange de trois fréquences avec création d'harmoniques.

Valeur non publiée.

comprimento em torno de 5 mm, tendo cerca de 25 μ m de diâmetro. A ponta do whisker CR41000 AD é mantida em ligeiro contato com uma base de Niquel polido. O isolante é fornecido pela formação natural de óxido de níquel na superfície da placa polida. A ponta formada por um ataque químico (etching) numa solução de NaOH. Na figura IV.6 temos uma montagem típica de um diodo MIM.

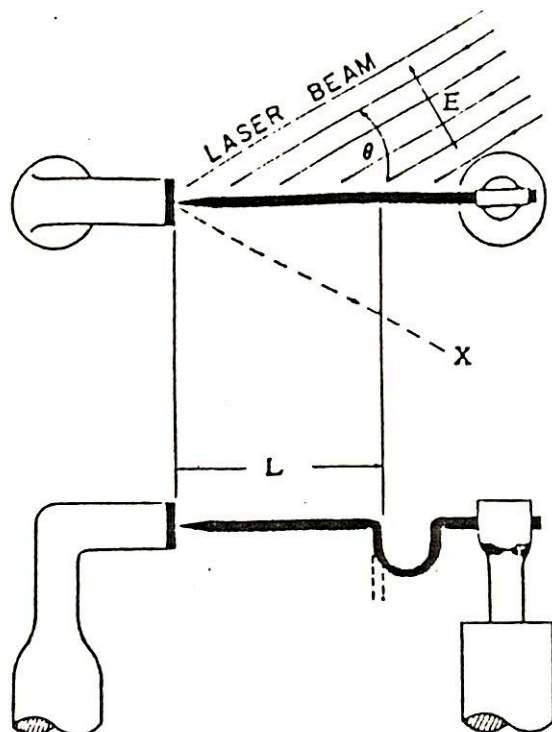
Assim como as Junções de Josephson, os diodos MIM têm estrutura mecânica bastante frágil, mas contam com a vantagem de operar à temperatura ambiente. Além disso, apesar de não gerarem harmônicas de ordem muito alta, podem ser usados para medir frequências até 197 THz⁽²⁹⁾, sendo os detetores mais rápidos conhecidos (tempo de resposta em torno de 7 fs).

A maneira mais simples de se realizar uma medida de frequência é relacionando-a diretamente à uma harmônica de um oscilador microondas estabilizado (em relação à uma fonte padrão) de frequência ν_M . Misturando essas duas frequências num dispositivo não linear, a partir da medida da frequência do batimento, $\Delta\nu$, pode-se obter a frequência desconhecida, ν_L , pela expressão

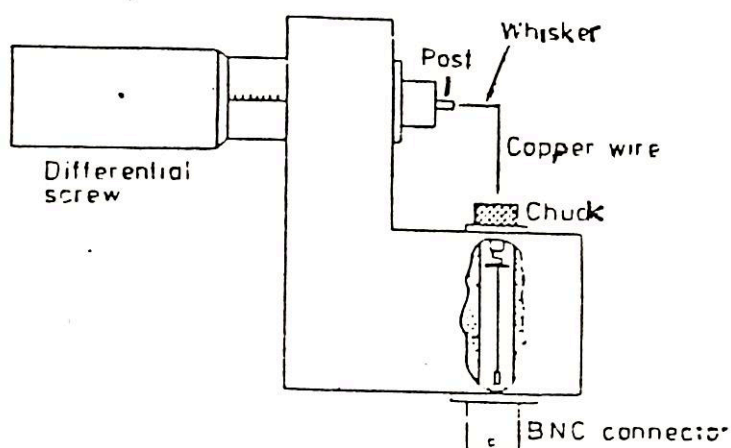
$$\nu_L = n \cdot \nu_M \pm \Delta\nu \quad , \quad \text{CIV.10}$$

onde tanto a ordem da harmônica gerada, n , quanto o sinal de $\Delta\nu$ podem ser avaliados experimentalmente a partir da variação da frequência ν_M . Com essa técnica, Chang e Bridges⁽²⁾ mediram a frequência das primeiras linhas de um laser IVL opticamente bombeado com uma incerteza de ± 3 MHz.

(A)



(B)



An open-structure point-contact diode

Figura IV.6: Esquema de um diodo metal-isolante-metal (MIM). Em (A) temos a figura no plano de polarização do feixe laser incidente. As linhas pontilhadas na figura inferior indicam construções alternativas do whisker. X indica a possível localização do feixe refletido. Em (B) temos a montagem física mais detalhada⁽²⁹⁾

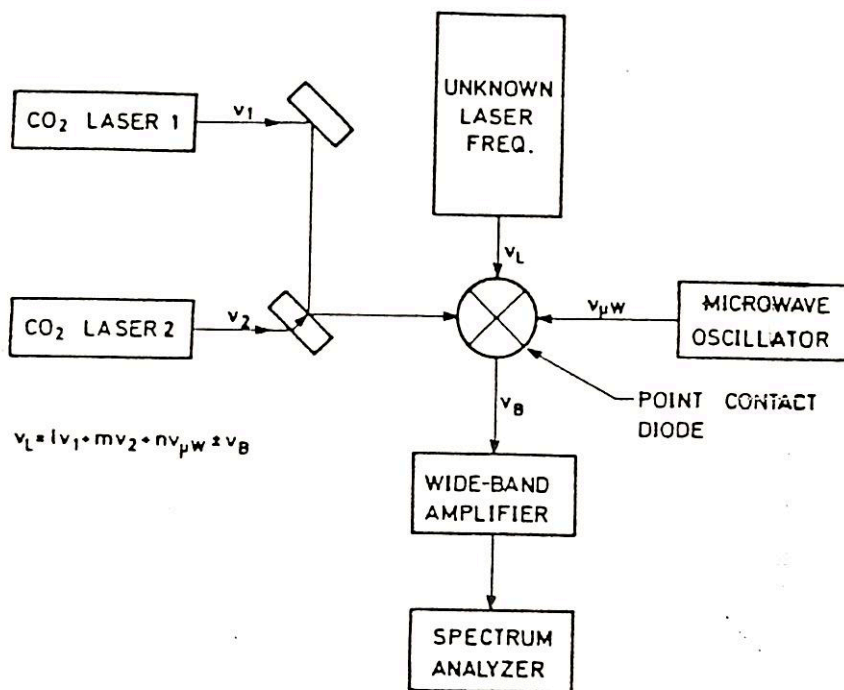
A maior limitação desse método ocorre à frequências mais altas onde, para conseguirmos o batimento, uma harmônica de ordem muito alta precisa ser gerada. No entanto, tendo as condições experimentais devidamente otimizadas, esse método seria o ideal, uma vez que permitiria relacionar diretamente uma frequência desconhecida ao padrão de frequências do átomo de césio.

A necessidade de geração de harmônicas de ordem muito alta pode ser eliminada através da utilização de dois lasers de CO₂ estabilizados⁽³³⁾. A frequência diferença entre eles serve como oscilador local para a mistura com a frequência IVL a ser medida, ν_L , sendo essa mistura feita em um diodo MIM. A frequência desconhecida pode então ser obtida por

$$\nu_L = n_1 \nu_{L1} - n_2 \nu_{L2} \pm m \nu_M \pm \Delta\nu, \quad (\text{IV.2})$$

onde ν_{L1} e ν_{L2} são as frequências dos dois lasers de CO₂, ν_M é a frequência conhecida, $\Delta\nu$ é a frequência do batimento; e n_1 , n_2 e m são inteiros pequenos de modo que a ordem da mistura seja menor do que 10.

A maioria das linhas laser IVL conhecidas teve sua frequência medida com essa técnica⁽⁴¹⁾, cuja montagem experimental está mostrada na figura IV.7. Os lasers de CO₂ são estabilizados por absorção saturada, e têm reproducibilidade em frequência de cerca de 10^{-12} [113]. Eles podem fornecer cerca de 100 frequências diferentes para cada uma das nove espécies isotópicas disponíveis, cobrindo o espectro de 25 a 30 THz (9 a 11 μm). A partir delas, aproximadamente 7000 frequências podem ser geradas entre 0.025 e 5.8 THz. A incerteza é de 35 kHz para a maioria dos pares



ra IV.7: Diagrama esquemático da síntese de duas frequências lasers de CO₂. Ambas as frequências, juntamente com a frequência de um oscilador microondas e a frequência desconhecida dem num diodo MIM W-Ni, que serve como misturador de frequências e gerador de harmônicas. A frequência do batimento é da com o auxílio de um analisador de espectro.

utilizados. A adição da frequência microondas possibilita uma cobertura maior, possibilitando uma sintonização em torno de cada frequência diferença gerada. Com esse método, as frequências das linhas laser IVL podem ser medidas com uma precisão de 2 partes em 10^{-7} [111], incerteza que se deve somente à sintonização do laser IVL no centro de sua linha de emissão.

Uma outra técnica, que requer uma montagem experimental mais simples, utiliza um outro laser IVL, cuja frequência conhecida é heterodinada com a frequência do laser a ser medido⁽⁹⁴⁾. A radiação de uma fonte microondas pode ser adicionada à mistura, se necessário, e a frequência desconhecida pode ser obtida a partir de

$$\nu_L = n.\nu_R \pm m.\nu_M \pm p.\Delta\nu \quad , \quad \text{CIV.3D}$$

onde n , m e p são as ordens das harmônicas geradas, ν_L a frequência desconhecida, ν_R a frequência do laser IVL de referência e $\Delta\nu$ a frequência do batimento. Na figura IV.8 temos um esquema da montagem experimental utilizada.

O limite na precisão do método é ditado pela incerteza na sintonização das emissões IVL no centro das linhas de emissão. Como no caso estamos trabalhando com dois lasers IVL que devem estar operando nos centros de suas respectivas linhas, o erro nesse método é maior de um fator $\sqrt{2}$ em relação à técnica anterior. Na prática, isso significa um erro em torno de 200-300 kHz em cada medida. É claro que, nesse caso, também devemos levar em conta o erro na medida da frequência do laser de referência.

A maior limitação dessa técnica está na região entre 2 a 8 THz, onde a densidade de linhas IVL diminui bastante,

WAVEGUIDE CO₂ LASERS

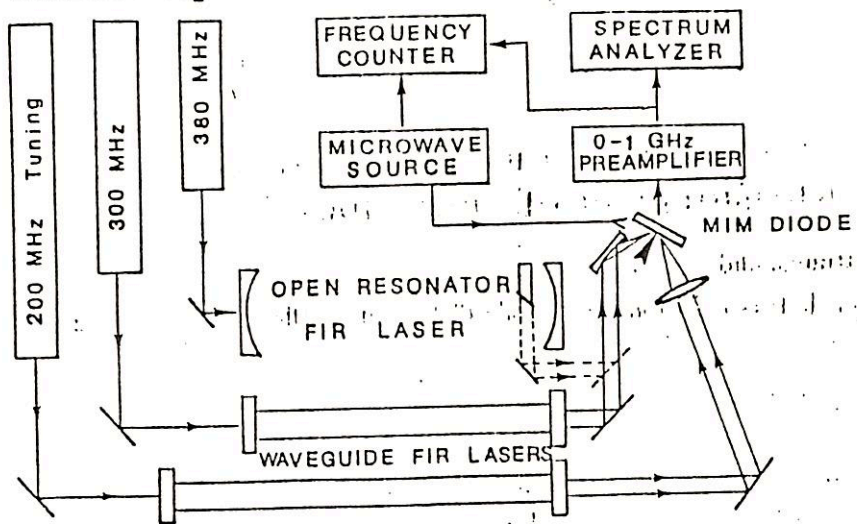


Figura IV.8: Esquema da montagem experimental utilizada para medida de frequência de lasers IVL. Para a mistura das frequências, os dispositivos não lineares utilizados são os diodos MIM. Quando necessário, uma frequência microondas é adicionada de modo a reduzir a frequência do batimento a um valor menor que a largura de banda do pre amplificador

tornando menor a probabilidade de encontrarmos uma linha IVL próxima o suficiente daquela que se quer medir. Tal problema pode ser solucionado, porém, com a adição de uma terceira frequência IVL previamente conhecida⁽⁹⁵⁾.

Embora a precisão de uma medida de frequência seja muito maior do que a de uma medida de λ , é bom salientar que as últimas ainda são extremamente úteis, senão essenciais. A largura de banda do esquema de detecção heteródina é muito pequena (alguns GHz), e sendo assim, as frequências devem ser previamente estimadas a partir da medida de comprimento de onda de modo a garantir que a frequência do batimento esteja dentro da largura de banda do analisador de espectro. Para se ter uma idéia, para uma largura de banda de 1.5 GHz, devemos ter uma estimativa da frequência com um erro em torno de 10^{-3} , 10^{-4} .

(IV.2) Efeitos da polarização⁽⁹⁶⁾:

A determinação da polarização relativa da radiação IVL em relação à polarização do laser de CO₂ é de extrema importância quando queremos fazer as identificações (assignments) das transições laser. Segundo Chang⁽⁹⁶⁾, se a radiação de bombeio é linearmente polarizada, a radiação IVL emitida também o será, numa direção paralela ou perpendicular à direção da polarização da radiação de bombeio. Assim, a investigação dessas polarizações relativas nos fornecem indicações sobre as transições envolvidas. No caso de uma cavidade aberta, isso é consequência da interação não isotrópica entre a radiação de bombeio e as moléculas do meio ativo. Assim, temos a seguinte regra:

$\Delta J_b + \Delta J_e = \text{par} \quad \Rightarrow \text{polarização paralela } (\nearrow \nearrow)$
 $\text{impar} \quad \Rightarrow \text{polarização perpendicular } (\nearrow \searrow)$

(IV.4)

onde ΔJ_b é a variação em J provocada pela radiação de bombeio
 e ΔJ_e a variação devido a emissão IVL.

(V) CASO DE INTERESSE: O LASER DE CH₂F₂:

Várias são as razões que justificam a eficiência do difluorometano como meio ativo para lasers opticamente bombeados no IVL, e muitas delas já foram discutidas no item II desse mesmo capítulo. De fato, juntamente com o CH₃OH e suas formas isotopadas, desde o início⁽³⁷⁾, o CH₂F₂ demonstrou ser uma das moléculas mais eficientes para geração de laser IVL, especialmente na região abaixo de 250 μm , onde, juntamente com o metanol, essa molécula tem um papel dominante.

A eficiência menor das outras moléculas em comparação com o CH₂F₂ pode ser explicada em termos das taxas de relaxação entre níveis rotacionais (R-R), γ , e as taxas de relaxação entre níveis vibracionais (V-T), Γ , indicadas na figura II.2. No caso específico do CH₂F₂⁽³⁸⁾, estudos indicam que a taxa Γ ($43.9 \text{ ms}^{-1}\text{Torr}^{-1}$) é mais que uma ordem de magnitude mais rápida do que a taxa de relaxação Γ de outras moléculas, como o CH₃F⁽³⁹⁾, por exemplo ($\Gamma=0.59 \text{ ms}^{-1}\text{Torr}^{-1}$). Consequentemente, um laser de CH₂F₂ pode operar à pressões mais altas, podendo assim apresentar potências de saída maiores para a maioria das linhas.

A figura V.1⁽³⁷⁾ nos mostra uma comparação entre o comportamento da linha 165.9 μm bombeada pela 9R(20) com a linha do CH₃F em 496.1 μm , bombeada pela 9P(20). Ambas as curvas foram tomadas sob condições experimentais idênticas, sendo normalizadas à potência máxima de saída de cada gás à pressão ótima de operação.

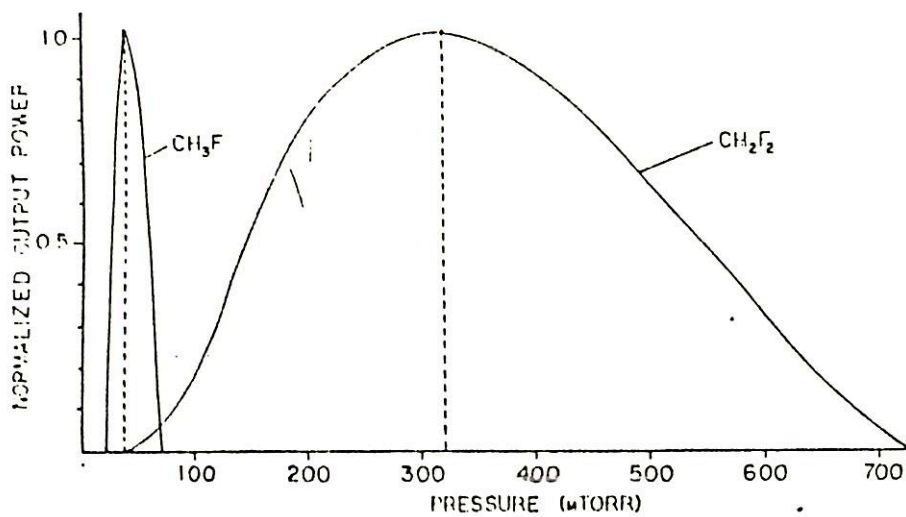


Figura V.1: Curvas experimentais para a potência de saída em função da pressão de operação do laser para as linhas 496.1 μm do CH₃F e 165.9 μm do CH₂F₂. Para facilitarmos a comparação, ambas as curvas foram normalizadas à potência máxima de saída, que varia para ambas as linhas, na pressão ótima de operação

A região do espectro de absorção no infravermelho do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ entre 1030 e 1230 cm^{-1} foi investigada por Deroche e Benichou^(40,41) através de espectroscopia à Transformada de Fourier (FTS), com uma resolução de $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Nesta região, situa-se a banda ν_9 (CF_2 asymmetric stretch - estiramento assimétrico) em 1090.1264 cm^{-1} , que se sobrepõe à banda de emissão 9R do laser de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; além da banda ν_8 (CF_2 symmetric stretch - estiramento simétrico) em 1111.6499 cm^{-1} , que se sobrepõe às bandas de emissão de um laser de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Estas coincidências produziram até o momento 102 emissões^(41,42), das quais 64 foram identificadas.

O procedimento geral utilizado para os assignments em [41] está ilustrado na figura V.2. A partir disso, a transição IVL pode ser identificada através de

$$\nu_1 + \nu_b = \nu_2 + \nu_{\text{IVL}} + \nu_{\text{IV}} \quad , \quad (\text{V.13})$$

onde $h\nu_1$ e $h\nu_2$ são energias calculadas a partir de parâmetros do estado fundamental, ν_{IV} é medido através de espectroscopia FTS, ν_{IVL} é a frequência da linha laser IVL obtida e ν_b a frequência de bombeio⁽⁴¹⁾.

Tomaremos como exemplo as duas emissões IVL obtidas com o bombeio pela linha 9R(44) do laser de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (tabela V.1). O processo está ilustrado na figura V.3. Nesse caso, o bombeio pela linha 9R(44) leva a molécula a realizar a seguinte transição:



Através desse bombeio, obtém-se duas emissões IVL, uma correspondente à transição $\Delta J=0$ (linha γ em $1448.1 \mu\text{m}$) e a outra correspondente à transição $\Delta J=1$ (linha β em $642.6 \mu\text{m}$). A primeira foi identificada como sendo a transição

$$(3) 15_{9,13} \longrightarrow (3) 14_{2,12}$$

e a segunda como sendo a transição

$$(3) 15_{9,13} \longrightarrow (3) 14_{2,12}$$

Uma estimativa do erro para esse processo pode ser obtida por

$$\nu_{IVL1} + \nu_{IV1} - \nu_{IVL2} - \nu_{IV2} = 25.1 \text{ MHz}$$

(V.2)

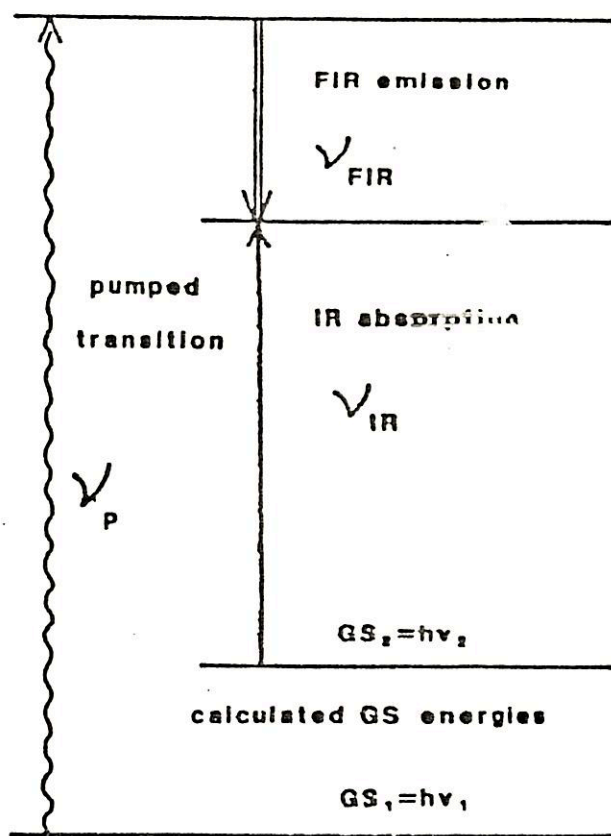


Figura V.2: Ilustração do esquema para os designments das emissões laser IVL. As setas onduladas indicam a transição bombeada pelo laser de CO₂. Setas duplas indicam emissões IVL, e as setas simples indicam as absorções observadas num espectro de Transformada de Fourier (FTS)

Tabela V.1: Emissões laser do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ obtidas a partir do bombeio pela linha 9R(44) do laser de CO_2

	λ (μm)	ν (GHz)	Pol.
9R(44)			
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	642.600	466.5305	//
	1448.096	207.0253	/
1092.0075 cm^{-1}			

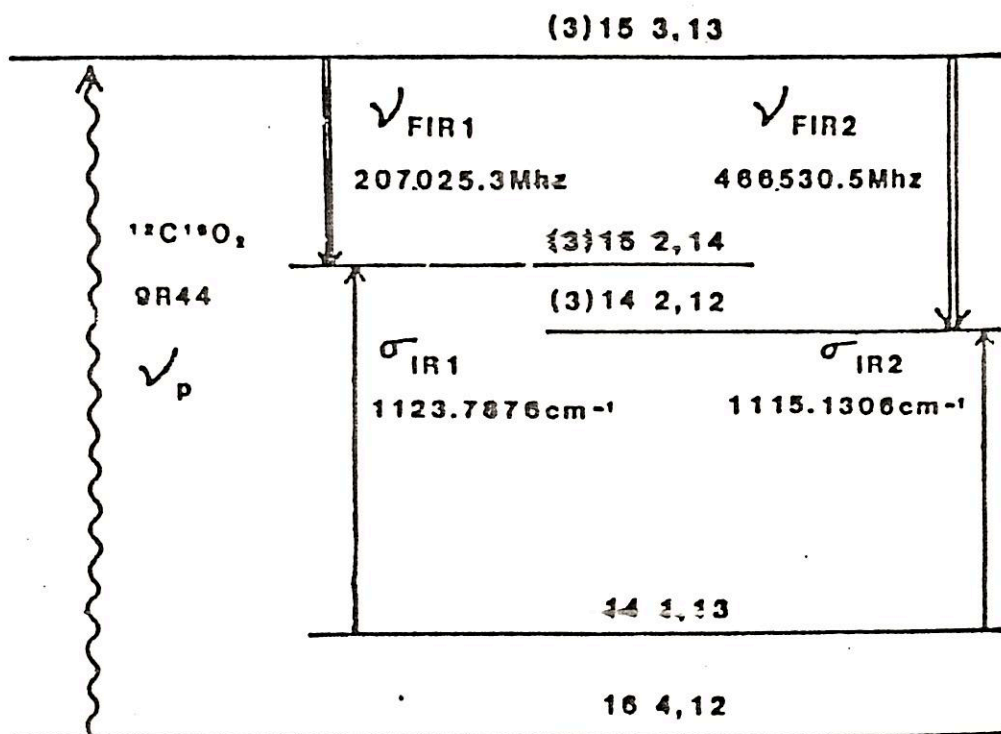


Figura V.3: Diagrama de níveis de energia utilizado para o assignment das linhas IVL em $642.6\ \mu\text{m}$ C/O e $1448.1\ \mu\text{m}$ C/O

Um procedimento análogo poderá ser aplicado às emissões obtidas para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, logo que tenhamos para essa molécula um espectro de absorção no infravermelho com resolução alta o suficiente na região espectral de interesse. Os dados em relação ao estado vibracional fundamental do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ já foram obtidos em [43], sendo portanto possível a obtenção dos subníveis rotacionais de energia do estado vibracional fundamental da molécula. Assim, é um dos objetivos futuros desse trabalho aplicarmos o mesmo procedimento para o $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$ logo que tenhamos disponíveis os dados necessários.

(B) Resultados anteriores a esse trabalho:

(B.1) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 :

O $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ é um dos meios ativos de laser IVL mais investigados, juntamente com o metanol. Na tabela V.2 temos as 101 linhas geradas por essa molécula que tiveram suas frequências medidas⁽⁶⁾. Note que, a maioria dessas linhas têm comprimentos de onda menores que 500 μm , destacando-se a região entre 100 e 300 μm . Isso é excelente pois, como já foi mencionado, tal região é ainda esparsamente coberta por linhas laser suficientemente intensas.

Em comparação com o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, o CD_2F_2 gerou bem poucas linhas, até o momento: cerca de 37^(13,44). Uma maior investigação dessa molécula, talvez com um laser de CO_2 em guia de ondas, mereceria ser feita uma vez que novas linhas seriam certamente obtidas. A banda ν_2 do CD_2F_2 em 1026.5 cm^{-1} se sobrepõe com o ramo SR do laser de CO_2 , sendo provavelmente a responsável

pela geração da maioria das linhas. Infelizmente, a banda ν_7 em 962.1 cm^{-1} tem seu centro situado no gap entre os ramos 10R e 10P, e a banda ν_9 em 1002.4 cm^{-1} no gap entre 10R e 9P. Mesmo assim, algumas linhas são geradas com bombeio com linhas dessas bandas do laser de CO₂ (tabela V.3).

Várias linhas dessas duas moléculas são de interesse para aplicações, tanto em metrologia quanto em astrofísica⁽⁴⁵⁾, como se pode notar a partir dos dados da tabela V.4.

(B2) $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$:

Dada a eficiência do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ como meio ativo, a investigação de sua forma isotópica $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ começou a ser incentivada. Isso ocorreu pela primeira vez em 1984^(46,47). O laser de bombeio utilizado nesse único trabalho com a molécula foi um laser de CO₂ contínuo convencional, com cerca de 60 MHz de sintonização em torno de cada linha de emissão. A cavidade IVL utilizada era do tipo Fabry-Perot, análoga à que será descrita no capítulo III. Com esse trabalho, foram obtidas 65 emissões, das quais 61 tiveram sua frequência medida (tabela V.5). Também no caso do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, a maioria das linhas laser tem comprimento de onda na faixa entre 100 e 400 μm .

Tabela V.2: Linhas laser produzidas pelo $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (*) indica bombeio com um laser de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$.

N	CO ₂	ν (GHZ)	λ (μm)	Obs
1	10P(14)	144.8141	2070.188	*
2	9R(44)	207.0253	1448.096	
3	9P(16)	274.6260	1091.639	*
4	10P(14)	294.4169	1018.258	*
5	10P(30)	314.0943	954.466	*
6	10P(22)	326.5167	918.148	*
7	10P(22)	326.6138	917.881	*
8	10P(22)	337.1919	889.086	*
9	10P(22)	337.2767	888.862	*
10	10P(30)	355.7847	842.623	*
11	9P(04)	413.5523	724.920	
12	9P(12)	442.1967	677.962	*
13	10P(24)	452.3015	662.816	*
14	9P(10)	456.1391	657.239	
15	10R(44)	466.5305	642.600	*
16	9R(16)	505.7584	592.758	
17	10P(26)	506.8851	591.441	*
18	9P(14)	507.1214	591.165	
19	9R(46)	509.8272	587.884	
20	9P(16)	509.9513	587.884	
21	9R(28)	528.2392	567.532	
22	10P(14)	540.7851	554.365	*
23	9R(42)	554.1590	540.986	
24	9R(06)	561.8586	533.573	
25	9P(18)	566.8435	528.980	
26	9R(28)	586.1674	511.445	
27	9R(06)	595.9417	503.057	
28	10P(22)	615.8833	486.768	*
29	10R(28)	618.4175	484.774	*
30	9P(06)	645.5309	464.412	
31	9R(18)	682.8004	439.063	
32	9R(06)	689.2551	434.951	
33	9R(12)	716.7433	418.270	
34	10P(14)	736.0596	407.294	*
35	9P(04)	742.5939	403.710	*
36	9P(38)	746.7847	401.444	*
37	9P(06)	759.5433	394.701	
38	9P(10)	783.4860	382.639	
39	9R(36)	784.8060	381.996	
40	10P(12)	798.2866	375.545	*
41	9R(08)	832.6350	360.053	
42	9R(14)	837.6408	357.901	
43	9P(08)	844.1859	355.126	
44	9R(10)	867.5511	337.775	
45	9R(14)	918.4170	326.423	
46	9R(22)	969.5968	309.193	
47	9P(18)	997.7253	300.473	*
48	9R(36)	1004.4306	298.470	
49	9R(36)	1005.3033	298.211	

Tabela V.2. Continuação

50	9PC20)	1020.0440	293.901	
51	9RC24)	1030.8799	290.812	
52	9PC04)	1035.5527	298.500	
53	9PC24)	1036.8448	298.139	*
54	9RC26)	1041.2794	287.908	
55	9RC34)	1042.1504	287.667	
56	9RC18)	1054.2918	284.354	
57	9RC40)	1056.4147	283.783	
58	9PC14)	1066.6754	281.053	*
59	9PC10)	1100.8067	272.339	
60	9RC22)	1110.3199	270.005	
61	9RC26)	1118.3692	268.062	
62	9RC38)	1143.1631	262.248	
63	9PC38)	1145.4301	261.729	
64	9PC24)	1170.9410	256.027	
65	9RC42)	1188.0687	252.336	
66	9RC34)	1210.4088	247.679	
67	9RC30)	1231.9110	243.356	
68	9PC06)	1260.9142	237.758	*
69	9RC06)	1267.0815	236.601	
70	9RC42)	1267.0913	236.599	
71	9RC06)	1267.1310	236.592	
72	9RC32)	1272.1714	235.654	
73	9RC42)	1302.8458	230.106	
74	9PC18)	1316.8605	227.657	**
75	9RC34)	1397.1186	214.579	
76	9RC26)	1455.4348	205.981	
77	9RC06)	1480.7129	202.465	
78	9RC12)	1541.7647	194.448	
79	9RC22)	1546.0834	193.904	
80	9RC26)	1551.9387	192.173	
81	9PC22)	1562.6559	191.848	
82	9RC32)	1626.6026	184.306	
83	9RC22)	1798.6470	166.677	
84	9RC20)	1799.1393	166.631	
85	9RC22)	1837.8610	163.120	
86	9PC20)	1885.9593	158.960	
87	9PC10)	1891.2742	158.513	
88	9PC24)	1944.6796	154.160	*
89	9PC28)	1956.9358	153.195	*
90	9PC24)	2066.3781	145.081	*
91	9RC42)	2093.7288	143.186	
92	9PC24)	2216.2636	135.269	
93	9PC22)	2237.2964	133.998	
94	9PC30)	2369.0567	126.545	*
95	9RC22)	2447.9685	122.466	
96	9PC08)	2447.9746	122.466	
97	9RC20)	2546.4950	117.727	
98	9PC08)	2585.8568	115.935	*
99	9PC24)	2742.9460	109.296	
100	9PC16)	2841.1429	105.518	
101	9RC12)	3137.5106	95.551	

Tabela V.3: Linhas Laser geradas pelo CD2Fz

N	CO ₂	ν (GHz)	λ (μ m)	Obs
1	9PC30)	174.8948	1714.130	
2	9PC22)	475.8664	643.516	
3	9PC30)	505.3141	593.279	
4	10RC24)	598.8937	500.577	
5	9PC28)	602.3839	497.577	
6	10PC26)	612.7748	489.238	
7	10PC24)	674.4713	445.100	
8	---	713.3333	417.244	
9	10PC22)	791.2604	378.880	
10	10RC14)	815.9589	367.399	
11	9RC34)	819.4058	365.866	
12	10RC34)	849.5064	352.902	
13	9PC44)	876.2613	342.127	
14	9PC34)	905.7426	330.991	
15	9PC40)	927.6368	323.179	
16	10RC44)	935.1075	320.597	
17	9PC40)	945.5625	317.052	
18	9RC10)	952.7933	314.646	
19	9PC08)	1046.7682	286.398	
20	9PC30)	1068.7337	280.512	
21	10RC26)	1091.0447	274.776	
22	9PC18)	1119.3690	267.823	
23	10RC22)	1202.0932	249.392	
24	10RC16)	1208.3139	248.108	
25	9RC34)	1269.7236	236.108	
26	9PC10)	1282.8920	233.685	
27	10RC20)	1308.7555	229.067	
28	10RC38)	1373.5133	218.267	
29	10RC36)	1396.2388	214.714	
30	10RC38)	1442.4543	207.835	
31	9PC08)	1555.0201	192.790	
32	10RC34)	1579.2503	189.832	
33	10RC14)	1596.1749	187.819	
34	9RC10)	1796.4617	166.879	
35	10RC18)	1992.7952	150.438	
36	10RC20)	2152.6624	139.266	
37	10RC26)	2488.5534	120.469	

Com ruvida, essa molécula merecerá um estudo ainda maior no futuro, tanto pelo prosseguimento do trabalho utilizando um bombeio com um laser de CO₂ em guia de ondas (capítulo III), tanto como através do uso de lasers de formas isotópicas do CO₂. Isso porque, estando o espectro de absorção do ¹³CH₂F₂ deslocado para a região de 10 μm em relação ao ¹²CH₂F₂, essa molécula apresenta coincidências com os ramos 10R e 10P do laser de CO₂ inexistentes no caso do CH₂F₂ normal. Assim, em teoria, o ¹³CH₂F₂ deveria gerar mais linhas IVL que o ¹²CH₂F₂.

Na figura V.4 podemos ter uma idéia da distribuição das linhas laser IVL produzidas por diferentes formas isotópicas do CH₂F₂ por intervalo de comprimento de onda.

Tabela V.4: Tabela de frequências de linhas laser do CH₂F₂ e formas isotópicas de interesse Metroológico e Astrofísico⁽⁴⁵⁾

N	Bombeio	Molécula	λ (μm)	ν (MHz)	Offset
	CO ₂				(MHz)
1	10RC24)	CD ₂ F ₂	500.57	598 893.70	
2		Mg 1-0	498.5928	601 277.16	
3	9PC08)	CD ₂ F ₂	497.67	602 383.90	
4	9PC14)	¹³ CH ₂ F ₂	496.66	603 617.20	
5	9PC28)	¹³ CH ₂ F ₂	245.658	1 220 395.00	
6		Mg 2-1	245.6158	1 220 575.10	
7	9PC22)	CH ₂ F ₂	191.648	1 502 655.90	
8		Ca 1-0	191.728	1 563 630.00	
9	9RC22)	CH ₂ F ₂	122.46	2 447 958.50	+38
10	9PC08)	CH ₂ F ₂	122.46	2 447 974.60	- 8
11		N ₂ 1-2		2 459 370.30	
12		Ca 2-1		3 174 230.00	
13	9RC12)	CH ₂ F ₂	95.5	3 137 510.60	

Tabela V.8: Linhas laser IVL geradas pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$

N	Linha CO ₂ de bombeio	ν (GHz)	λ (μm)
1	9P(32)	245.3508	1221.893
2	9P(10)	320.4268	935.604
3	9R(10)	332.0738	902.789
4	9P(14)	334.0220	897.521
5	9R(16)	335.3303	894.021
6	9R(12)	405.9951	738.414
7	9P(36)	407.9038	734.959
8	9R(22)	435.0000	689.178
9	9P(04)	444.7554	674.061
10	9P(26)	469.6041	638.394
11	9R(08)	484.3987	618.896
12	9R(20)	525.6453	570.332
13	9P(08)	564.1953	531.363
14	9P(08)	564.2953	531.269
15	9P(14)	603.6172	496.660
16	9R(40)	625.7115	479.122
17	9P(16)	662.6350	452.425
18	10R(18)	684.4239	438.022
19	9P(14)	712.0058	421.053
20	9P(04)	721.7598	415.363
21	9P(32)	742.4704	403.777
22	9R(34)	750.8176	399.288
23	9R(30)	765.8290	391.461
24	9R(10)	793.6931	377.718
25	9P(16)	831.5927	360.504
26	9R(22)	834.2359	359.362
27	9R(20)	837.7194	357.867
28	9P(08)	844.1860	355.126
29	9R(16)	870.1719	344.521
30	9P(36)	897.7819	333.926
31	9R(12)	942.5074	318.080
32	9R(24)	947.7237	316.329
33	9P(24)	960.0245	312.276
34	9R(08)	963.3022	311.213
35	9R(40)	976.5437	306.993
36	10R(04)	993.8299	301.654
37	10R(38)	998.4879	300.246
38	9P(36)	1025.7435	292.248
39	9P(36)	1025.7435	292.248
40	9P(28)	1085.0770	273.764
41	9R(24)	1123.3820	266.866
42	10R(20)	1152.8600	260.042
43	9P(04)	1176.5720	254.802
44	9R(26)	1205.8960	248.606
45	9P(28)	1220.3950	245.652
46	9R(34)	1397.0050	214.597
47	9R(44)	1405.1630	213.351
48	10R(18)	1455.0000	206.043
49	9P(16)	1496.7570	200.295
50	9P(20)	1518.7950	197.388

Tabela V.6: Continuação

51	9RC(20)	1536.1530	195.158
52	9PC(22)	1549.3400	193.497
53	9PC(38)	1611.4140	186.043
54	9PC(28)	1635.6208	183.289
55	10RC(20)	1643.7690	182.381
56	9RC(04)	1818.9640	164.815
57	9PC(12)	1820.7150	164.656
58	9RC(38)	2135.1930	140.405
59	9RC(22)	2168.0000	138.281
60	9RC(44)	2212.1110	135.523

TOTAL LINHAS LASER CH₂F₂ E ISOTOPOS

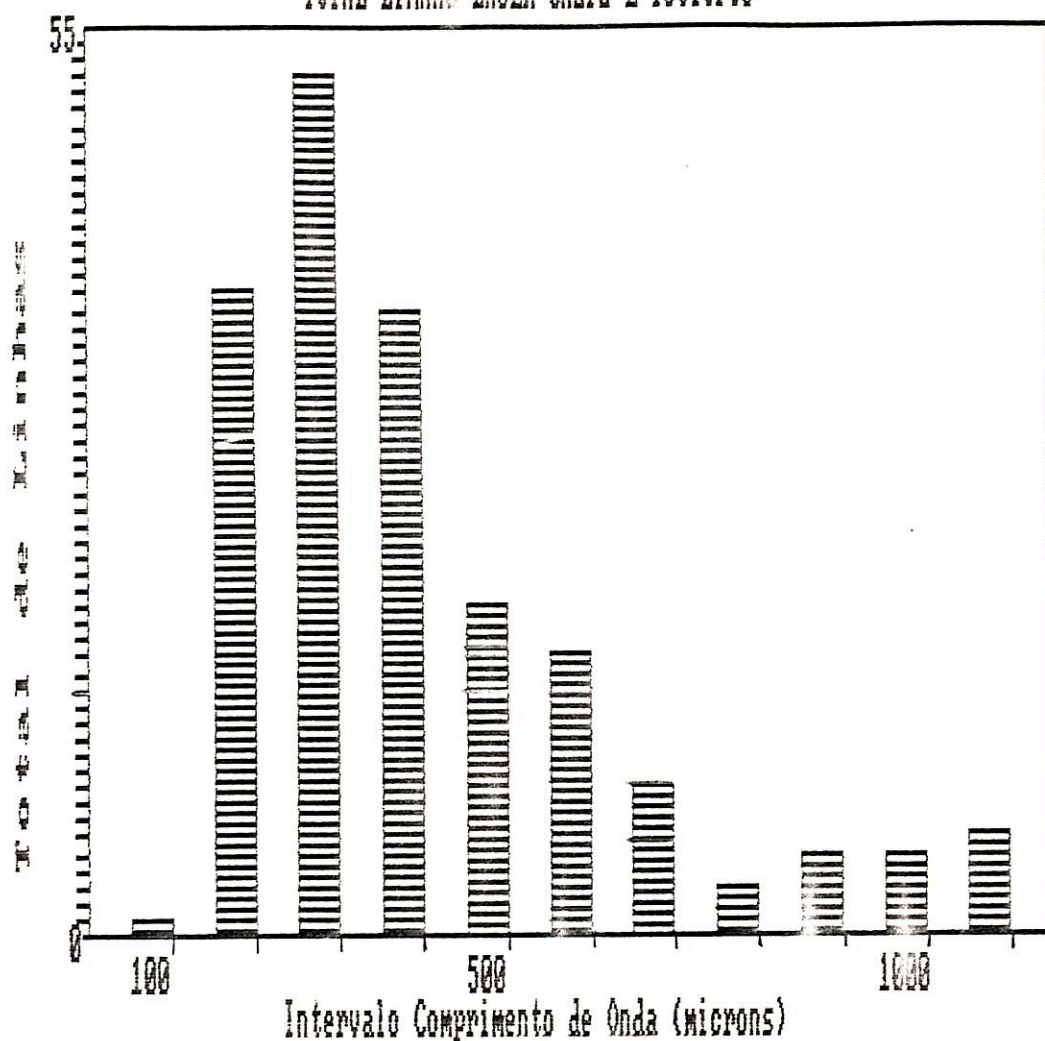


Figura V.4: Linhas laser produzidas pelo $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, CD_2F_2 e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ distribuídas por intervalo de comprimento de onda

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1.3 MEDIDA DA SINTONIZAÇÃO DO LASER DE BOMBEIO UTILIZADO:

Vamos iniciar esse capítulo com uma descrição do laser de bombeio empregado nas medidas⁽¹⁾. Na figura I.1 temos um diagrama do laser CO₂ tipo "guia de ondas" que foi utilizado para a obtenção das novas linhas laser IVL. O guia de ondas, feito de pyrex tem uma zona ativa de 32 cm de comprimento. O guia também é sustentado por parafusos que permitem um ajuste final do alinhamento. Tal ajuste é feito através da procura simultânea da maior potência de saída e de um modo perfeito.

Uma das extremidades do guia de ondas está conectada através de O-rings, à entrada de um cabeçote contendo uma janela de ZnSe com 90% de refletividade, enquanto que a outra é presa à um outro cabeçote (também através de O-rings) onde existe uma rede de difração de 150 linhas/mm. A rede está situada dentro do cabeçote, sob vácuo, e pode ser rotacionada, independentemente do seu alinhamento com o guia de ondas. Quanto ao espelho de ZnSe de saída, ele está montado em um PZT, para permitir a sintonização em frequência desejada. No cabeçote que contém a rede, existe ainda uma janela lateral de ZnSe que permite a saída da radiação de ordem zero da rede. A refrigeração do guia de ondas é feita por uma solução de ethylene glycol à -10°C circulando pelo laser, enquanto que a refrigeração da rede é feita através de um circuito aberto por onde circula água à cerca de 15°C. O tubo tem um diâmetro externo de 8mm, enquanto que o interno é de 5mm. A pressão de operação girava em torno de 110 Torr. As pressões parciais dos gases da mistura eram fixadas em aproximadamente 1:1.5:4.5 (CO₂:N₂:He).

A estabilidade mecânica do laser é garantida através

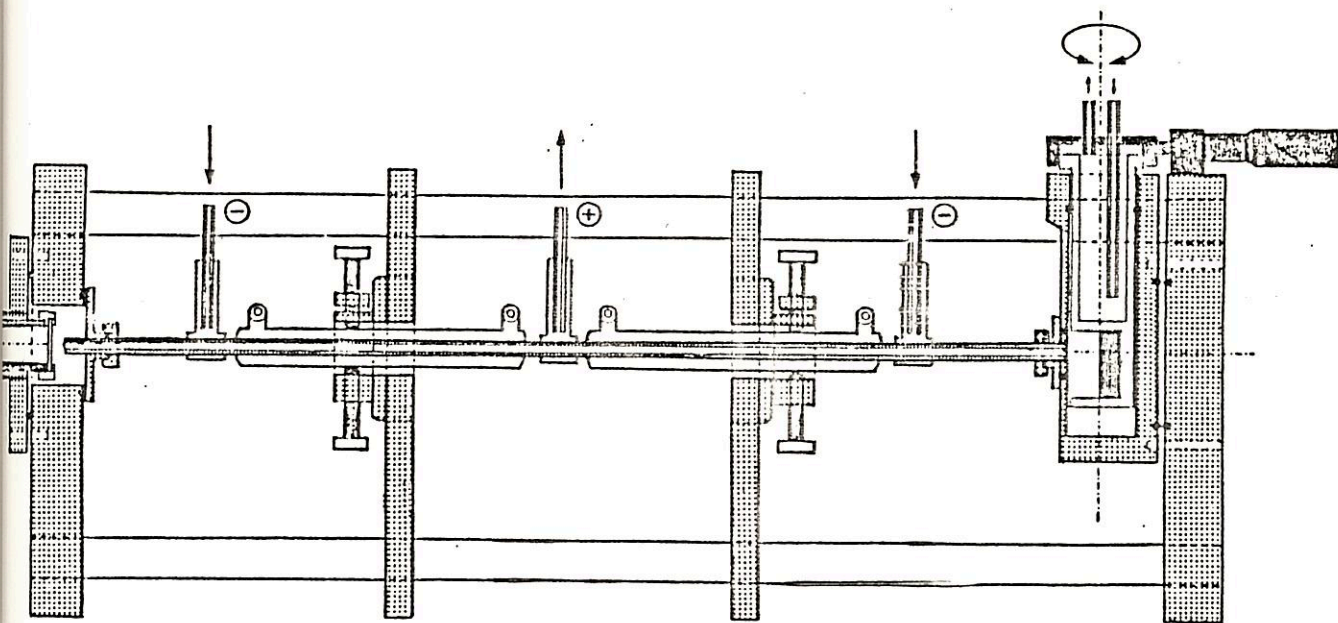


Figura I.1: Diagrama esquemático do laser CO₂ waveguide utilizado⁽⁴⁾. Seus componentes estão descritos no texto. No cabeçote da esquerda temos a janela de ZnSe de saída, e no da esquerda podemos observar a rede de difração, que pode ser rotacionada para a seleção da linha de emissão desejada.

do uso de barras de Invar, sendo isso muito importante, uma vez que este laser é utilizado para muitas aplicações espectroscópicas, sendo essencial uma boa estabilidade em frequência.

A corrente da descarga é estabilizada eletronicamente para operação contínua (cw), ou *chopeada* eletronicamente quando a operação se dá em regime de pulsos longos. Nesse caso, o laser emite pulsos de 50 a 100 μ s, com potência de pico de 5 a 10 vezes maior do que a obtida pela operação em regime contínuo, com uma frequência de repetição de 500 a 1500 Hz⁽²⁾. Assim, o regime de operação em pulsos longos é na verdade o mais eficiente para o bombeio óptico. De fato, durante a procura das novas linhas, trabalhamos com o laser operando nesse regime.

A medida da faixa de sintonização do laser em torno de cada linha foi feita da seguinte maneira: tomamos um outro laser de CO₂ como referência, sendo esse laser sintonizado no centro da sua linha de emissão. No caso, o laser de referência utilizado foi um outro laser de CO₂ em guia de ondas, com sintonização de 180 MHz em torno de da linha, e de construção semelhante ao laser por nós utilizado⁽¹⁾. Devemos notar que foram tomadas as saídas de ordem zero de ambos os lasers, pois uma potência muito forte poderia danificar o detetor a ser utilizado. O feixe de ordem zero do laser cuja faixa de sintonização queríamos medir foi então misturado com o feixe de referência em um detetor do tipo PEM. É obvio que ambos os lasers de CO₂, o de referência e aquele a ser medido, estavam sintonizados na mesma linha de emissão. Sendo o detetor não linear, ele gera um batimento entre elas, que pode ser observado em um analisador de

espectro. Isso está exemplificado na figura 1. A potência de saída do laser é em modulação contínua, com batimento de frequência constante, e a saída de frequência varia, enquanto que uma saída de baixa tensão, proporcional à tensão no PZT, é conectada ao X. A tensão no PZT é então variada, estando ele conectado a um gerador de rampa de tensão, ao mesmo tempo em que o sinal de batimento é observado visualmente no analisador de espectro. Através disso, sendo a frequência do batimento observado dada por

$$\nu_b = \pm (\nu_{\text{ref}} - \nu_{\text{co2}}) \quad , \quad (I.1)$$

podemos saber simultaneamente em que posição da linha o laser de referência está sintonizado e a frequência do batimento aproximada.

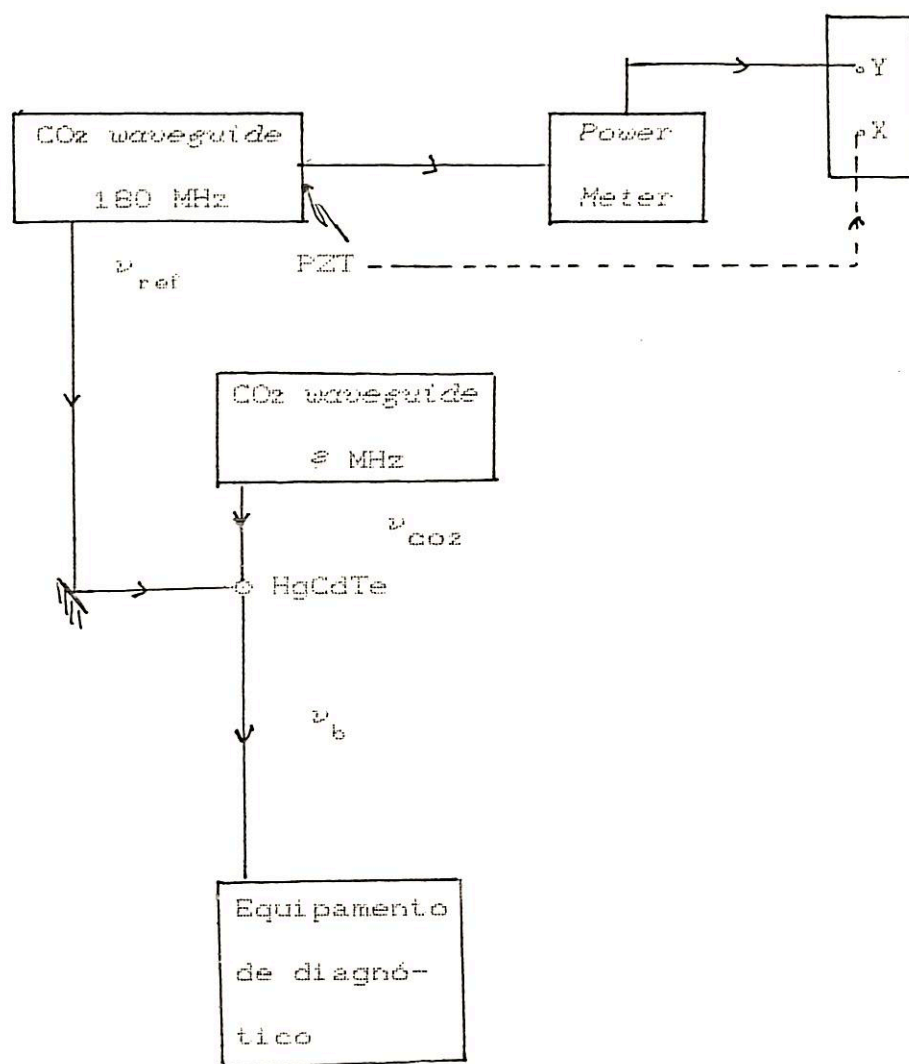


Figura I.2: Esquema experimental para a medida da sintonização do laser de CO₂ em guia de ondas utilizado na procura de novas linhas

Assim, obtivemos experimentalmente o valor do intervalo de sintonização do laser de CO₂ utilizado para o bombeio óptico em torno de cada linha de emissão como sendo de aproximadamente 320 MHz, correspondente a um *free spectral range* de cerca de 46 cm.

(II) MEDIDAS DA ABSORÇÃO OPTOACÚSTICA EM TORNO DAS LINHAS DO RAMO 10P DO LASER DE CO₂:

Como já foi mencionado no início desse trabalho, através de espectroscopia de transformada de Fourier foi detectada uma banda de absorção do ¹³CH₂F₂ em torno de 947 cm⁻¹(9). Decidimos portanto realizar medidas de absorção através da técnica optoacústica em torno das linhas do ramo 10P do laser de CO₂, visando saber em torno de quais dessas linhas o gás realmente absorvia, havendo assim a possibilidade de, posteriormente, gerar linhas laser no infravermelho longínquo (IVL). Foram investigadas então todas as linhas entre a 10P(30) e a 10P(12), cujas frequências foram medidas em [4].

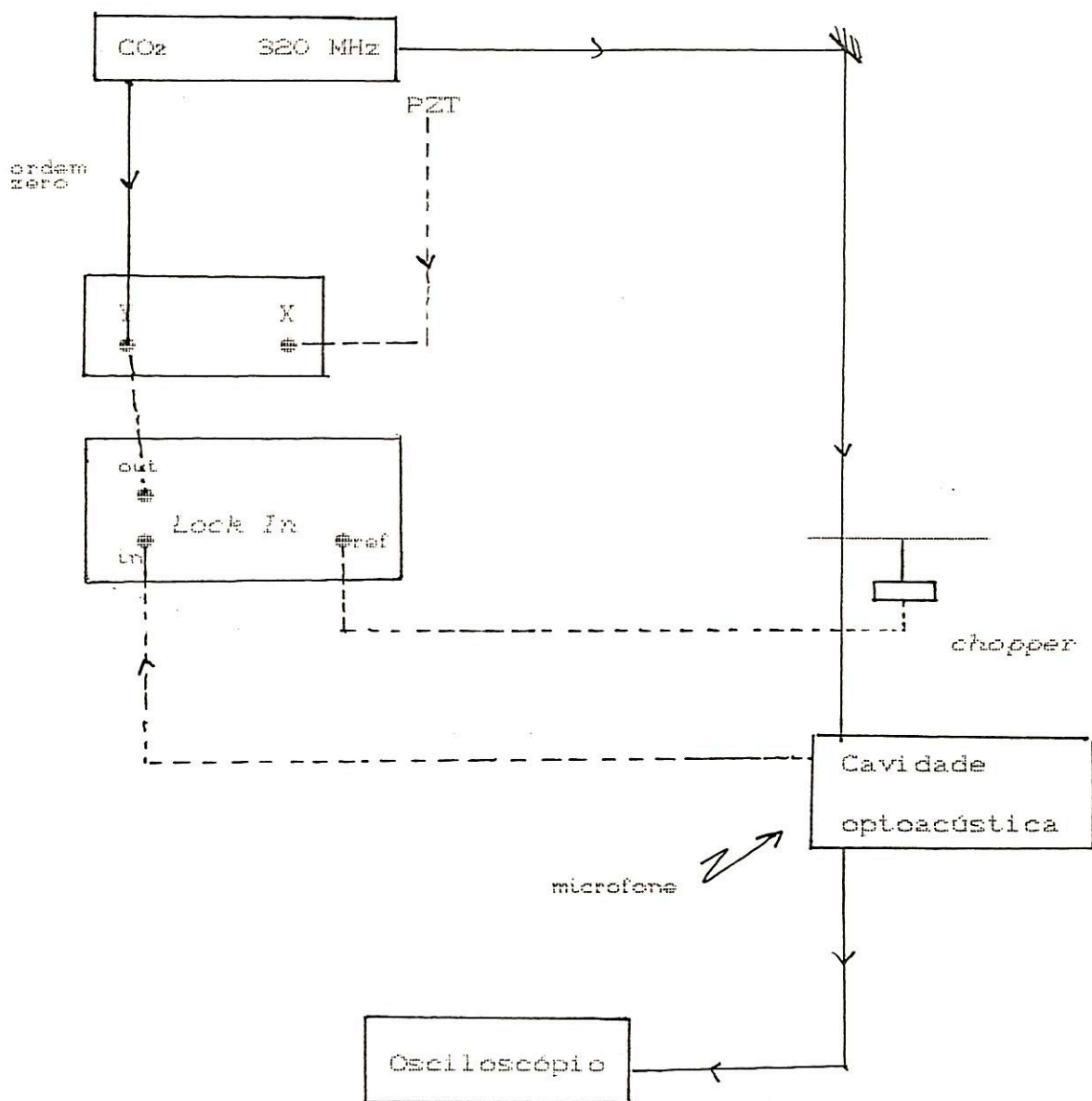


Figura II.1: Esquema experimental utilizado para as medidas de absorção optoacústica.

A radiação do laser de CO₂ era modulada em frequência à 20 Hz com o auxílio de um chopper, incidindo na célula de absorção optoacústica, que está mais uma vez a própria cavidade IVL, contendo o ¹³CH₂F₂ à uma pressão em torno de 195 mTorr. A potência do laser de CO₂ girava em torno de 5W. O sinal acústico era captado pelo microfone, e podia ser observado visualmente através de um osciloscópio. Esse sinal, após passar por um Lock In, era enviado ao "Y" de um registrador X-Y. No "X" do mesmo era acoplada a tensão proporcional à tensão do PZT do laser de CO₂. Quando essa era variada, o registrador nos fornecia uma indicação de quanto a radiação de bombeio era absorvida pelo gás.

Observou-se, como era de se esperar, que a radiação laser era absorvida mais fortemente quando o laser de CO₂ era sintonizado na linha 10P(16), e a absorção ainda era muito forte nas linhas 10P(22), 10P(20), 10P(18), 10P(14) e 10P(12). Estes resultados estão apresentados na figura II.2. Nas linhas adjacentes à 10P(16), incluindo essa, os picos de absorção eram bem mais definidos em relação à amplitude do sinal, sendo que nas linhas mais distantes, onde a absorção era menor, a situação é mais confusa.

O fato mais interessante, porém, é o de que, apesar de existirem essas absorções extremamente intensas, o gás não gerou linhas IVL quando bombeado pelas linhas do laser de CO₂ acima mencionadas. No entanto cálculos efetuados no primeiro capítulo desse trabalho, prevêem a presença de uma banda de absorção nessa região do espectro do ¹³CH₂F₂.

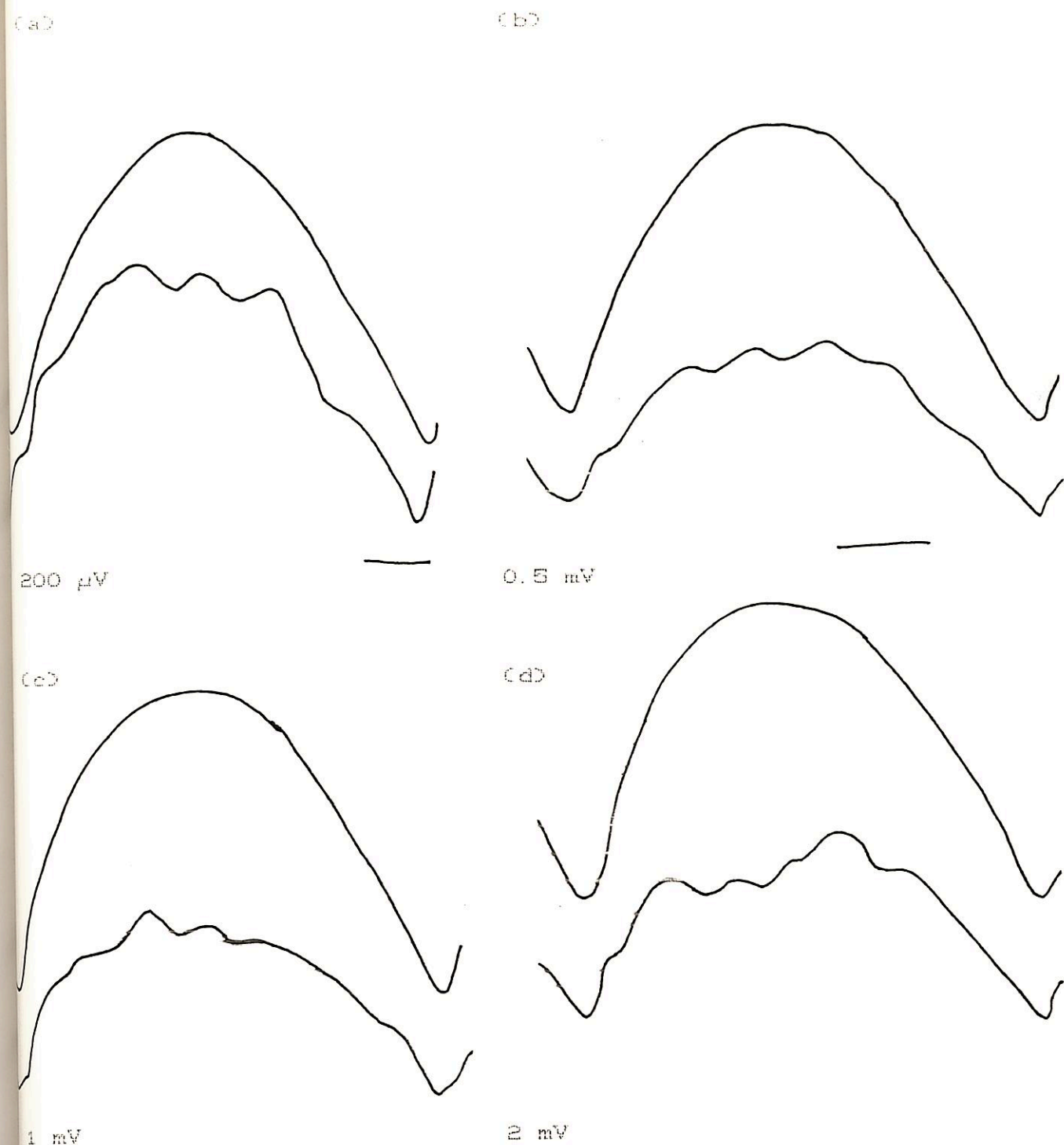
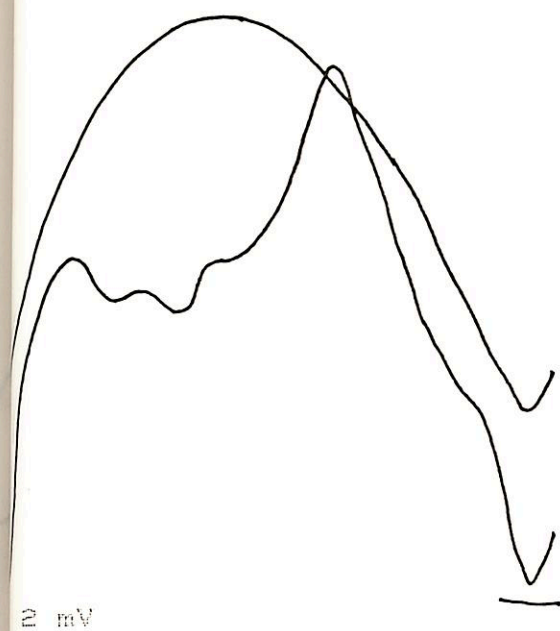
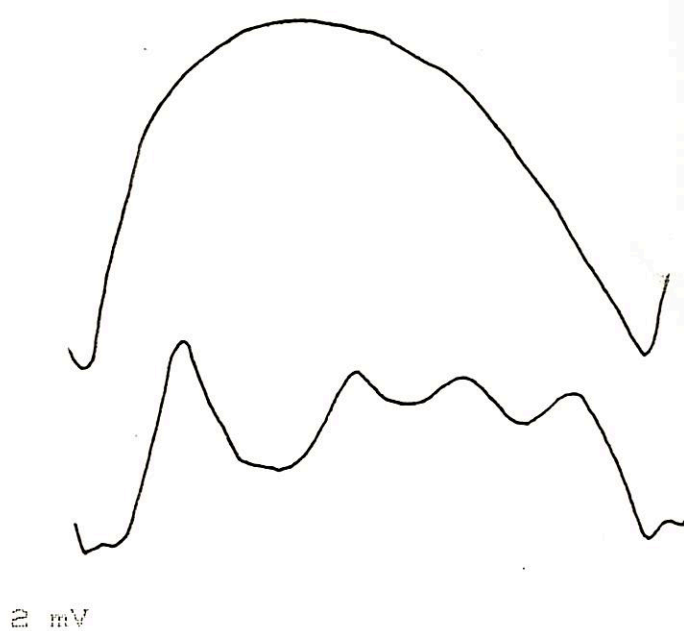


Figura II.2: Absorção optoacústica em torno das linhas do ramo 10P. Lembremos que a sintonização do laser é de 320 MHz. (a) 10P(30), (b) 10P(28), (c) 10P(26), (d) 10P(24). Em todos os casos, (1) é o registro da curva de ganho do laser de bombeio e (2) o sinal optoacústico

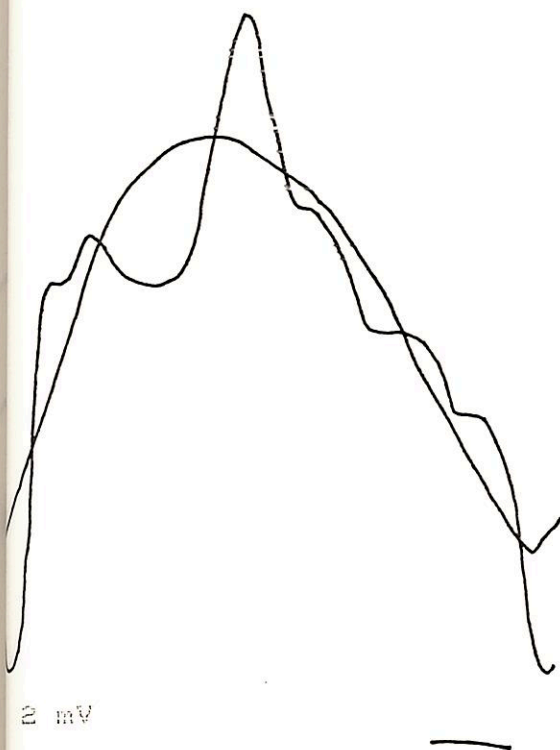
(e)



(f)



(g)



(h)

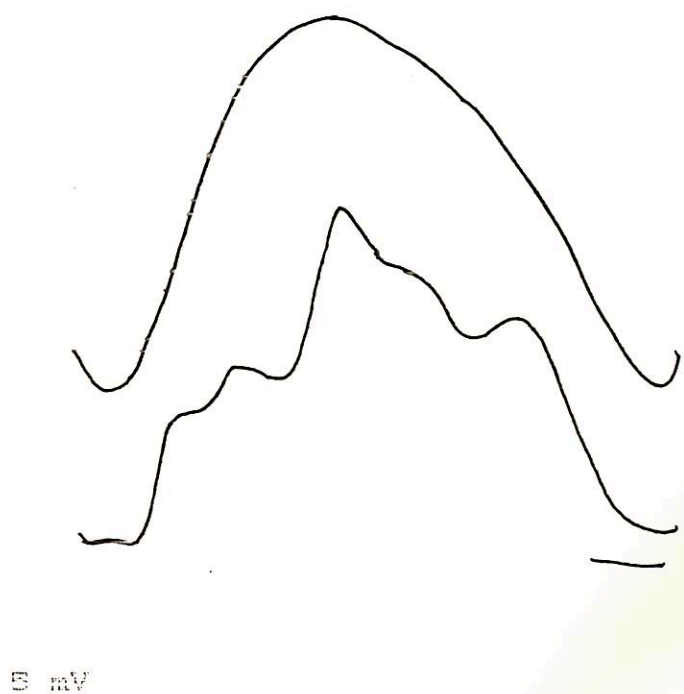


Figura II.2, continuação: (e) 10PC220, (f) 10PC200, (g) 10PC180,

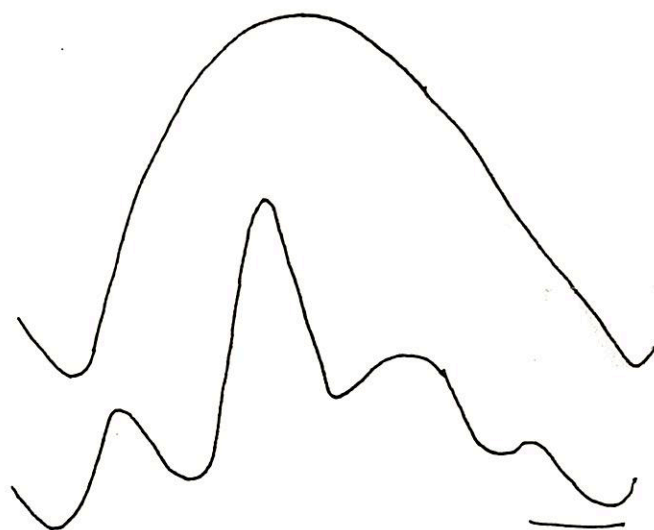
(h) 10PC160

(1)

(j)



5 mV



2 mV

Figura II.2, continuação: (1) 10P(14), (j) 10P(12). Em todos os casos, a curva superior é a potência de saída do laser de CO₂, e a inferior o sinal optoacústico

(III) OBTENÇÃO DAS NOVAS LINHAS LASEP IVL. MEDIDAS REALIZADAS:

(III.1) Descrição da Cavidade Ressonante Utilizada:

Vamos agora descrever a cavidade ressonante IVL utilizada⁽⁵⁾, cujo esquema está na figura III.1. Trata-se de uma cavidade do tipo *Fabry-Perot* aberta, de 1 m de comprimento de 7.5 cm de diâmetro, formada por dois espelhos de cobre côncavos de 9.5 cm de diâmetro, um estacionário e outro móvel, ambos com raio de curvatura igual à 115 cm (distância focal igual à 57.5 cm). A radiação de bombeio é focalizada, com o auxílio de um espelho côncavo, num orifício de 0.2 cm de diâmetro no espelho fixo. Na outra extremidade da cavidade, o espelho móvel pode ser transladado com o auxílio de um micrômetro acoplado à um contador de leitura digital, de modo a sintonizar a cavidade IVL em ressonância com as transições rotacionais do gás meio ativo. O micrômetro possibilita uma resolução de 1 μ m na sintonização. O acoplamento de saída da radiação IVL é feito por um espelho ajustável, que pode se mover perpendicularmente ao eixo da cavidade. Esse espelho é formado através do corte e polimento de um cilindro de cobre de 6 mm de diâmetro à 45°. Assim, a saída da radiação IVL se dá perpendicularmente ao eixo da cavidade. Movendo esse espelho chanfrado e posicionando-o a diferentes posições do eixo da cavidade, a saída da radiação pode ser otimizada para cada comprimento de onda: λ menores, que têm modos de menor volume, requerem que o espelho seja localizado próximo ao eixo da cavidade, enquanto que para λ maiores é melhor que esse seja colocado mais distante do eixo. A radiação sai da cavidade através de uma janela de polietileno oposta à esse espelho. Além disso

temos um par de irises, uma colocada em frente à cada espelho, para um controle melhor de modos de ordem mais alta ou de linhas de comprimentos de onda muito longos.

O microfone para as medidas de absorção optoacústica pode ser posicionado no centro da cavidade IVL ou, como no nosso caso, em um dos cabeçotes. Isso parece não causar diferença algum nos resultados⁽⁶⁾.

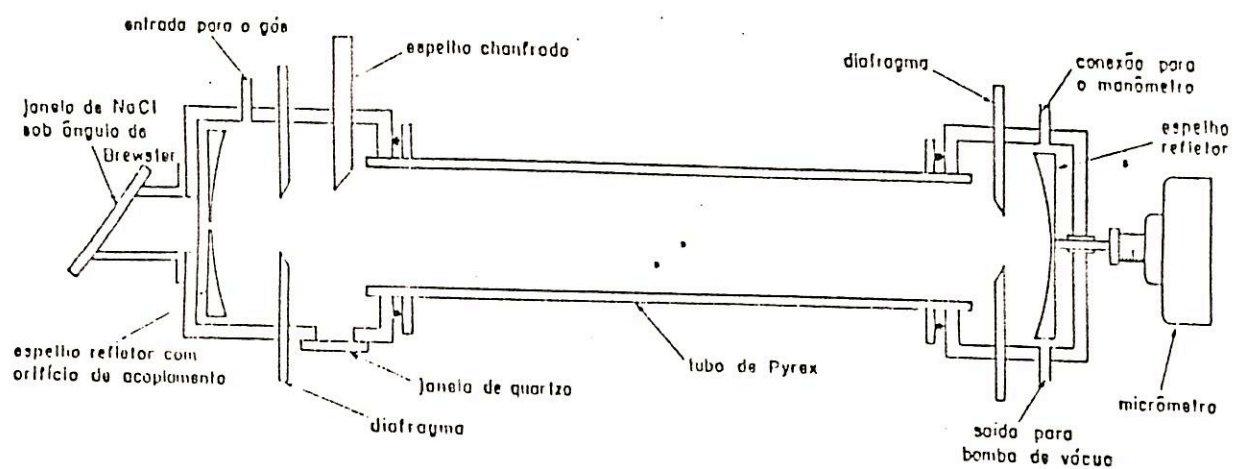


Figura III.1: Desenho da cavidade ressonante do tipo Fabry-Perot utilizada

III.2) Procedimentos para a procura de novas linhas laser IVL:

Não existe um procedimento padrão utilizado para a procura de novas linhas laser IVL. Os parâmetros a serem variados são muitos, e podemos citar:

- comprimento da cavidade
- tensão no PZT (sintonização da frequência de bombeio)
- pressão do gás meio ativo dentro da cavidade
- posição do espelho chanfrado em relação ao eixo da cavidade
- abertura das íris
- linha de bombeamento

Durante esse trabalho, foram utilizados basicamente dois procedimentos diferentes, que comentaremos a seguir. A montagem experimental utilizada está na figura III.2

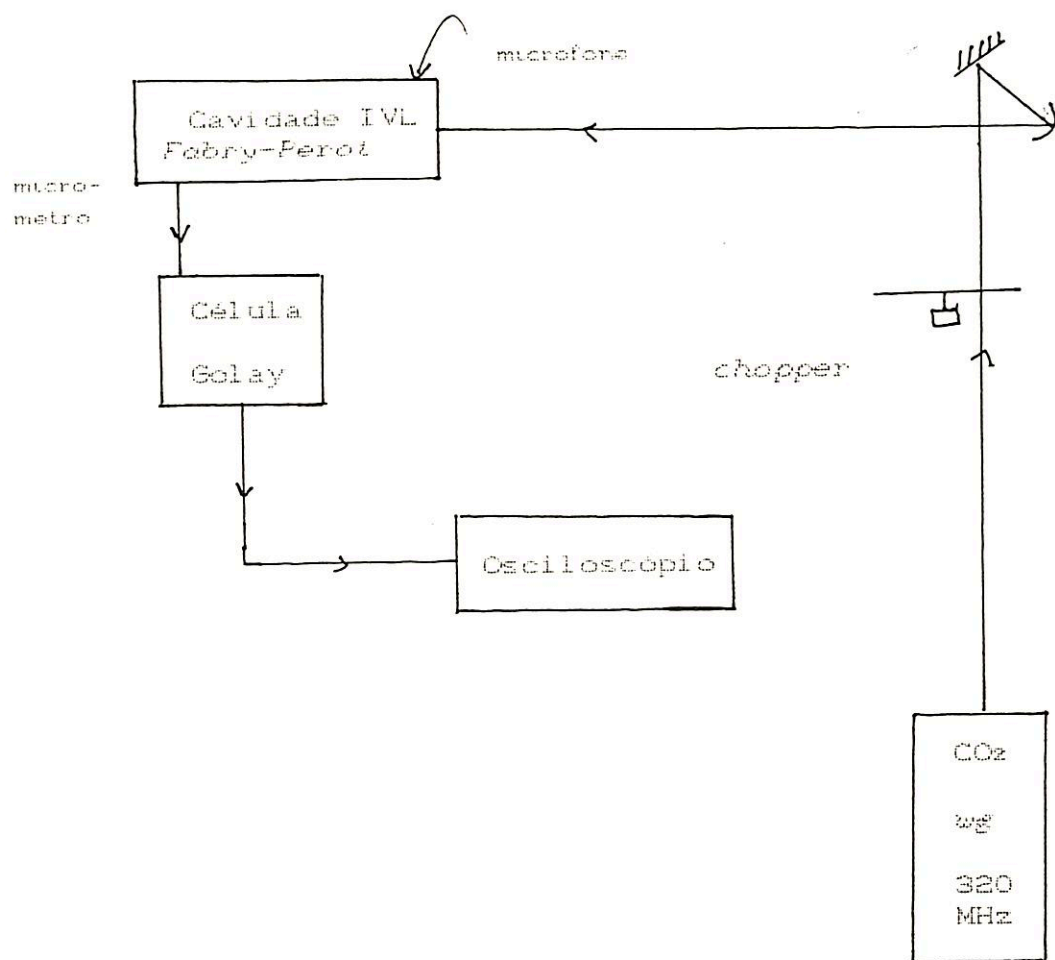


Figura III.2: Esquema experimental utilizado para a obtenção de novas linhas laser IVL

tempo de variação do PZT do laser de bombeio foi regulado de modo a que a tensão varie rapidamente e automaticamente, o que equivale a dizer que a curva de ganho do laser de CO₂ é varrida continuamente numa certa velocidade. Paralelamente a isso, giramos manualmente, também com uma certa rapidez, o micrômetro da cavidade IVL. A pressão do gás era fixada inicialmente em cerca de 150 a 200 mTorr, intervalo no qual oscilam a maioria das linhas previamente conhecidas do ¹³CH₂F₂. O espelho chanfrado também era fixado numa posição intermediária, capaz de captar linhas da maioria dos comprimentos de onda. Os dois últimos podiam ser variados, caso não se obtivesse imediatamente a linha laser IVL. O fato de termos ou não a linha oscilando pode ser observado visualmente no osciloscópio.

Obtida a emissão, tentava-se simultaneamente fixar a frequência de bombeio (tensão no PZT) e o micrômetro nas posições adequadas. Em seguida, ajustava-se a pressão do gás e a posição do espelho chanfrado, visando uma maior potência de emissão, o que correspondia a um maior sinal no osciloscópio.

(2) Alternativamente, a procura das linhas pode ser feita com o auxílio do monitoramento optoacústico. Isto é, a frequência de bombeio era sintonizada no máximo do sinal optoacústico observado. É lógico que, nesse caso, foi dada uma atenção especial às absorções com *offset* muito grande em relação ao centro da linha de emissão do laser de CO₂. A partir daí, movia-se o micrômetro da cavidade IVL, visando a procura de novas linhas. Devemos observar que, sendo o espectro de absorção do CH₂F₂ bastante denso^(?), e tendo os picos da absorção optoacústica um alargamento Doppler, os

picos de absorção não coincidem necessariamente com o centro da linha de absorção. Mesmo assim, a sintonização do laser em torno dos mesmos é um método bastante eficiente para a procura de novas linhas laser IVL. Uma vez obtida a linha, procedia-se como no caso (1).

(III.3) Medidas de Comprimento de Onda, Polarização e Offset:

Os comprimentos de onda foram medidos através da contagem dos modos durante uma varredura do comprimento da cavidade, feita através do espelho móvel. Em outras palavras, utilizamos a própria cavidade IVL como interferômetro. Antes de mais nada, lembramos que a *free spectral range* da nossa cavidade é de

$$c/2L = 150 \text{ MHz} ,$$

sendo muito maior que a largura de linha do laser IVL, que é de cerca de 10 MHz. Se plotarmos a potência IVL de saída em relação ao comprimento da cavidade, com o auxílio de um registrador X-Y, podemos medir o comprimento da linha IVL com uma precisão de até cerca de $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$, sendo que, no nosso caso, foi obtida uma precisão em torno de 10^{-8} . Para isso, sintonizamos a cavidade num dos modos de emissão IVL e fixamos o comprimento L_0 (leitura inicial no micrômetro acoplado ao espelho móvel). É feita então uma varredura do comprimento da cavidade, contando o número de modos principais (ou modos equivalentes ao modo inicial escolhido) que entrem em ressonância com a cavidade à medida em que a

varredura é feita. Esta deve terminar obviamente em um ponto onde o comprimento é igual a L_f , onde a cavidade está em ressonância com o mesmo modo inicial. Como nesse intervalo ΔL devemos ter um número inteiro de meios comprimentos de onda, temos que:

$$\Delta L = L_f - L_o = n\lambda/2$$

$$\Rightarrow \lambda = 2 \times \Delta L / n, \quad (\text{III.1})$$

onde n é o número de intervalos entre os modos observados.

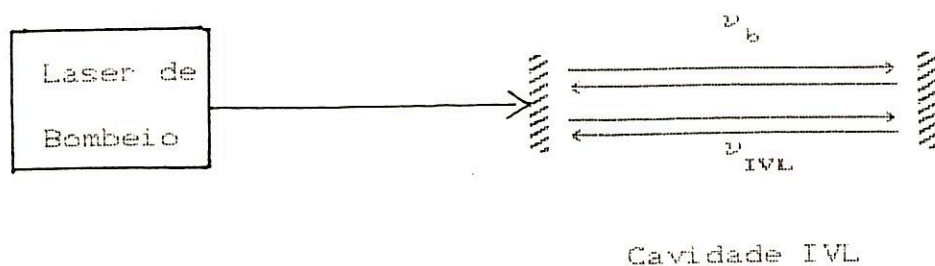
Embora uma medida com o registrador X-Y seja preferível no caso de termos uma estrutura de modos complicada, esse não foi exatamente o procedimento por nós utilizado. A medida foi feita visualmente, com o auxílio somente do micrômetro e do osciloscópio. O único cuidado deve ser o de tomar sempre o mesmo modo como referência durante a varredura da cavidade, o que, em qualquer caso, pode ser facilitado com o auxílio das íris e do espelho chanfrado.

Em ambos os métodos, um cuidado dobrado deve ser tomado no caso de termos duas ou mais emissões IVL para uma única frequência de bombeio. De fato, para o CH_2F_2 teremos, em teoria, sempre duas emissões para cada frequência do laser de CO_2 incidente. Nesse caso, linhas com comprimento de onda pequeno podem ser atenuadas, ou mesmo eliminadas, a partir da colocação de absorvedores calibrados na saída do laser IVL. As íris podem auxiliar na eliminação dos comprimentos de onda mais longos.

As medidas de *offset* foram feitas através da técnica do *Lamb Dip Transferido*⁽²⁾. Considerando que o meio ativo interage simultaneamente com dois feixes de bombeio contrapropagantes em 10

um, tendo esses feixes um alargamento Doppler; e com dois feixes IVL também contrapropagantes, fenômenos típicos de saturação e de espectroscopia não linear podem ser observados. Assim, espera-se um *dip* no perfil Doppler da transição de absorção, e consequentemente uma queda na excitação das moléculas nesse ponto. Assim, haverá um *dip* correspondente na linha IVL quando bombeada exatamente na frequência de transição da molécula (figura III.3).

(CA)



(CB)

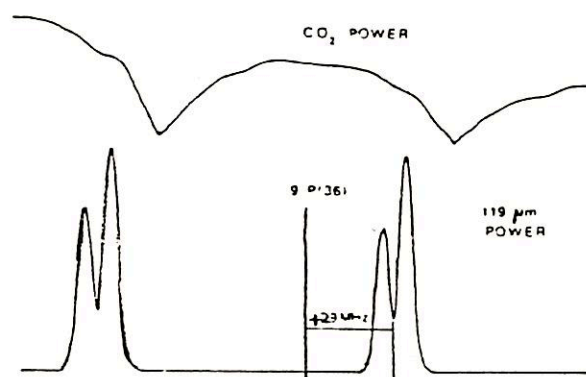


Figura III.3: Lamb Dip Transferido nas Linhas Laser IVL. Em (A) podemos notar a interação do meio ativo com os feixes laser do bombeio e do IVL. Em (B) podemos observar a transferência da interação, através de um registro da emissão IVL em 119 μm (+29 MHz), bombeada pela linha 9P(36) de um laser de CO₂.

(III.4) Resultados:

Como resultado desse trabalho, foram obtidas 34 novas linhas laser IVL na faixa entre 113.1 e 491.4 μm . Para cada linha foram medidos o comprimento de onda, λ (com erro estimado de $\pm 0.5 \mu\text{m}$), polarização relativa, *offset* relativo ao centro da linha do laser CO_2 de bombeio, pressão ótima de operação e intensidade. Os resultados estão resumidos na tabela III.1.

As intensidades das linhas estão denotadas por VS, S, M e F para muito forte (*very strong*), forte (*strong*), média (*medium*) e fraca (*weak*). Uma linha VS deve fornecer uma potência maior que 10 mW; uma linha S uma potência entre 1 e 10 mW; uma linha M entre 0.1 à 1 mW e uma W uma potência abaixo de 0.1 mW; tendo as condições experimentais devidamente otimizadas. Medidas mais qualitativas não foram feitas, considerando que as intensidades das linhas dependem fortemente do esquema experimental utilizado: o tipo de cavidade IVL, por exemplo.

Linhas do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ conhecidas previamente⁽⁸⁾ também foram observadas nesse trabalho, embora não tenha sido feita nenhuma tentativa para que todas fossem observadas. Porém, foram realizadas algumas medidas de intensidade, polarização e *offset* nessas linhas, incluídas na tabela III.2.

Também foi considerada nesse trabalho a possibilidade de que as linhas laser observadas pudessem ser geradas a partir da contaminação de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ na amostra. Uma vez que foi utilizada uma amostra com pureza nominal de 99.0 % de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, podemos ter cerca de até 1% de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ presente na cavidade. De fato, linhas mais fortes do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, como a de 184 μm , foram observadas durante o nosso experimento. Assim,

Tabela III.1: Novas linhas laser no infravermelho longínquo (IVL) observadas no $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. (*) indicam linhas que tiveram sua frequência posteriormente medida

N	Linha de Bombeio	λ (μm)	Pol. Rel.	Int. Rel.	Offset (MHz)	Pressão (Pa)	Obs
1	9RC38)	308.0	//	S	+130	19	
2	9RC34)	224.0	//	VS	+ 44	20	
3	9RC32)	241.0	//	S	- 40	20	
4	9RC28)	132.1	//	S	+117	26	*
5	9RC28)	207.5	/	S	+117	26	
6	9RC24)	367.1	/	M	- 47	16	
7	9RC22)	299.7	/	W	- 40	16	
8	9RC12)	289.5	//	M	- 53	21	
9	9RC12)	436.1	/	M	- 53	21	
10	9RC10)	211.1	//	S	- 60	20	
11	9RC10)	344.3	/	S	- 60	20	
12	9RC08)	408.5	//	VS	- 59	15	
13	9PC08)	336.2	//	S	- 6	13	
14	9PC08)	161.5	//	M	- 75	13	
15	9PC08)	220.5	/	M	- 75	13	
16	9PC12)	260.1	//	M	- 17	13	
17	9PC18)	392.5	//	S	- 80	22	
18	9PC18)	227.7	/	VS	+ 27	13	*
19	9PC18)	299.5	//	VS	+ 27	13	*
20	9PC18)	231.5	//	W	+ 95	15	
21	9PC20)	328.2	//	S	-120	11	*
22	9PC20)	315.6	//	S	+ 4	15	*
23	9PC34)	128.6	//	W	- 76	23	

Tabela III.1: Continuação

24	9P(34)	491.4	//	W	+ 94	30	
25	9P(36)	176.5	//	M	- 70	23	
26	9P(36)	317.2	/	M	- 70	23	
27	9P(38)	131.6	/	M	- 60	19	
28	9P(38)	209.7	//	M	- 60	19	
29	9P(38)	332.7	/	M	+118	26	*
30	9P(42)	295.1	/	M	+105	9	
31	9P(44)	151.7	//	M	-137	13	
32	9P(44)	310.3	/	M	-137	13	
33	10R(34)	113.1	/	W	+ 89	52	
34	10R(34)	162.3	//	W	+ 89	52	

Tabela III.2: Medidas de *offset* de linhas laser IVL do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ anteriormente conhecidas

N	Linha de Bombeio	λ (µm)	Pol. Rel.	Int. Rel.	Offset (MHz)	Pressão (Pa)	Obs
1	9R(40)	307.0	//	M	+ 11	11	
2	9R(40)	479.1	/	M	+ 11	11	
3	9R(36)	300.2	//	S	- 9	21	
4	9R(34)	399.3	/	S	+ 44	20	
5	9R(24)	266.9	//	M	- 60	21	
6	9R(24)	316.3	//	M	- 60	17	
7	9R(22)	359.4	//	M	+ 3	16	
8	9R(20)	357.9	//	S	- 70	9	
9	9R(20)	570.3	//	S	- 70	9	
10	9R(16)	448.5	/	M	- 60	17	
11	9R(16)	548.4	/	M	+ 13	8	
12	9R(12)	738.4	//	M	+ 13	9	
13	9R(08)	311.2	/	W	+ 59	29	
14	9R(08)	618.9	//	W	+ 59	29	
15	9P(04)	254.8	//	M	- 5	11	
16	9P(08)	531.1	/	S	- 6	9	
17	9P(12)	164.7	/	S	- 17	13	
18	9P(14)	496.6	//	S	+ 9	12	
19	9P(16)	200.3	/	S	+ 15	23	
20	9P(16)	360.5	//	S	+ 15	23	
21	9P(16)	462.4	//	S	+ 70	23	
22	9P(20)	197.4	/	M	+ 4	15	
23	9P(22)	193.5	//	S	- 39	11	

Tabela III.2: Continuação

24	9PC(22)	279.0	/	S	- 39	11
25	9PC(24)	312.3	//	S	- 9	16
26	9PC(26)	273.8	//	M	- 7	13
27	9PC(26)	630.4	/	W	- 7	11
28	9PC(28)	183.3	/	M	+ 47	11
29	9PC(28)	245.6	//	M	+ 47	11
30	9PC(32)	403.8	//	M	+ 35	24
31	9PC(38)	186.0	//	M	+118	20
32	9PC(44)	112.0	//	M	- 40	13
33	10RC(38)	300.2	//	M	- 11	13
34	10RC(20)	260.0	//	W	+ 32	12
35	10RC(04)	301.7	/	M	+ 5	15

a cada linha obtida, era feita uma checagem com as linhas já conhecidas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ para eliminar essa última possibilidade.

Como exemplo, temos o registro das linhas geradas a partir do bombeio com a linha 9P(16) na figura III.3. As três linhas obtidas já eram conhecidas do trabalho anterior, mas tiveram suas medidas de *offset* realizadas no presente trabalho.

Devemos destacar ainda o caso interessante da linha 9P(16). Numa investigação prévia do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ foi observada uma linha muito fraca, perpendicularmente polarizada, tendo uma frequência medida de $1316.8605 \text{ GHz}^{(4)}$. No $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ observamos duas linhas muito fortes com um pequeno *offset* de +27 MHz ($227.7 \mu\text{m}$, / e $299.5 \mu\text{m}$, //). As frequências de ambas foram medidas (ver item IV), e uma delas coincidiu, dentro dos erros experimentais, com a frequência da linha em $227 \mu\text{m}$. Foi concluído então que essa linha é de fato uma linha do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, tão forte que pôde ser observada numa mistura natural de CH_2F_2 , que contém somente cerca de 1.1 % de ^{13}C .

Foi também obtida uma outra linha nova, $392.5 \mu\text{m}$, // em - 80 MHz. No trabalho anterior, não foi conseguida nenhuma linha nova com essa linha de bombeio do laser de CO_2 .

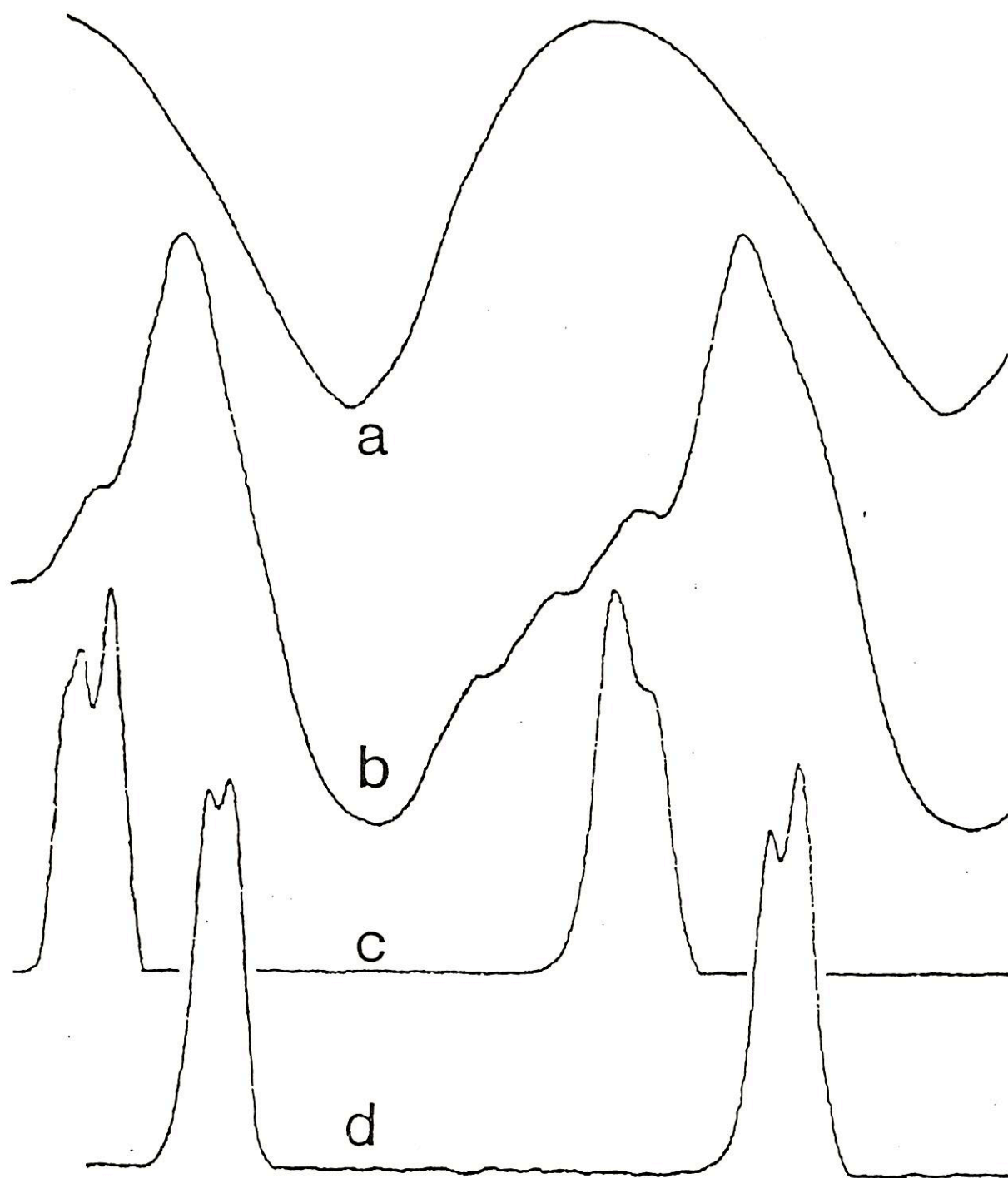


Figura III.3: Linhas laser IVL do $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$ geradas com o bombeio pela linha 9P(18) do laser de CO_2 . Em (a) temos a potência de saída do laser de CO_2 , em (b) o sinal de absorção optoacústica, em (c) a emissão IVL em $200.3\text{ }\mu\text{m}$ (+15 MHz) e em (d) a emissão em $452\text{ }\mu\text{m}$ (+70 MHz)

CIVO MEDIDAS DE FREQUENCIA:

Vimos que, uma medida de comprimento de onda apresenta uma limitação na sua precisão de $\Delta\lambda/\lambda$ em torno de 10^{-4} . Isso é insuficiente para um conhecimento preciso de sua frequência, que é necessário para futuros assignments das transições. Portanto, precisamos realizar medidas de frequência, onde uma precisão de até cerca de 2 partes em 10^{-7} pode ser alcançada.

O esquema geral para as nossas medidas está na figura IV.1, sendo a técnica empregada aquela descrita em [10]. Dois sistemas IVL independentes foram utilizados. Um deles fornece a frequência a ser medida e já foi descrito no item anterior. O outro consiste em um laser de CO₂ em guia de ondas com sintonização de 180 MHz em torno de cada linha de emissão, de construção análoga à do laser descrito no item I. Esse laser é utilizado para bombear uma cavidade IVL waveguide de pyrex⁽¹⁰⁾ com 144 cm de comprimento e 4.0 cm de diâmetro interno, formada por dois espelhos planos de cobre, tendo um deles um orifício com 2 mm de diâmetro no centro para permitir a entrada da radiação de bombeio. O outro espelho tem um orifício com 12.8 mm de diâmetro para o acoplamento de saída da radiação IVL, que nos fornecerá a frequência de referência. O orifício de entrada é fechado com uma janela de ZnSe e o de saída por uma janela de quartzo com 1 mm de espessura, a qual tem uma transmissão de cerca de 70% para a radiação IVL em 120 μ m.

Através de um espelho parabólico, a frequência desconhecida e a de referência foram focalizadas na ponta de um anodo MIM W-Ni. Através do ajuste da pressão de contato, a

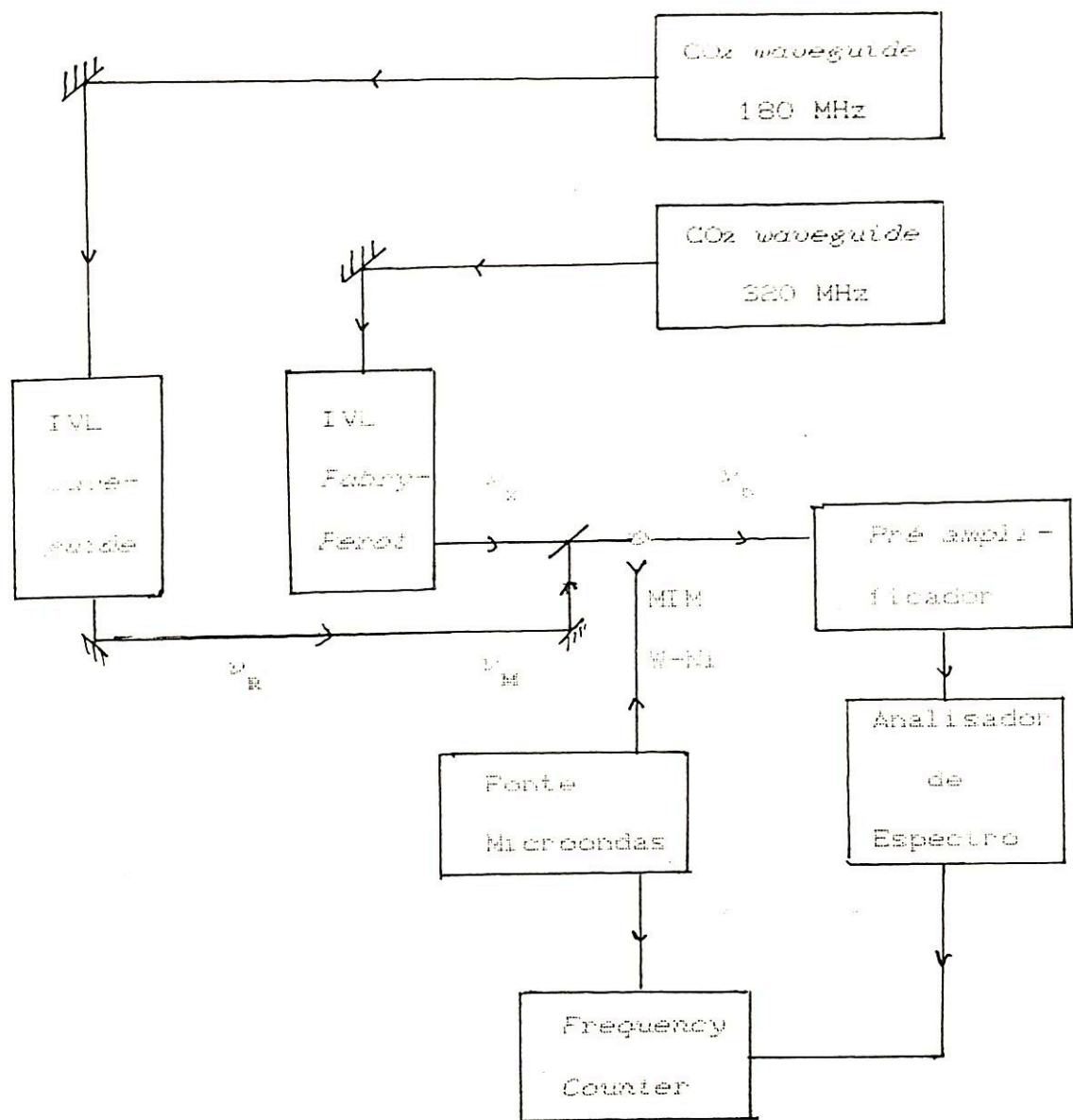


Figura IV.1: Esquema do arranjo experimental utilizado para a medida da frequência das novas linhas laser IVL do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Para mistura de frequências e geração de harmônicas são utilizados diodos de contato de ponta do tipo MIM. A frequência microondas pode ser adicionada, se necessário, para reduzir a frequência do batimento de modo que a mesma caia dentro da largura de banda do pré amplificador.

impedância do diodo foi ajustada em (300 - 500 Ω) de modo a se obter uma resposta mais rápida⁽¹⁰⁾.

Para referência é tomada a linha IVL já existente e com frequência anteriormente medida de frequência mais próxima possível à frequência desconhecida. Isso é feito calculando um valor aproximado para essa última, a partir das medidas de comprimento de onda. Uma relação bastante completa das linhas laser IVL existentes e com frequência medida, até 1986 pode ser encontrada em [11].

O diodo MIM gera um sinal de batimento, com frequência correspondente à diferença entre as frequências incidentes. Posteriormente, o sinal era amplificado em um pré amplificador com largura de banda em torno de 9 GHz, e era analisado com o auxílio de um Analisador de Espectro (Spectrum Analyser). No caso da diferença ser maior que essa largura de banda, uma frequência microondas era adicionada de modo a diminuir a frequência do batimento. Desse modo, a frequência desconhecida pode ser obtida através da equação

$$\nu_x = n.\nu_R \pm m.\nu_M \pm p.\nu_b, \quad (IV.13)$$

onde m, n e p são as ordens das harmônicas geradas ν_R a frequência de referência, ν_M a frequência microondas e ν_b a frequência do batimento. Tanto m, n e p quanto os sinais $\pm$ podem ser obtidos fazendo um raciocínio simples sobre o quanto varia a frequência do batimento se variarmos ligeiramente ν_R e ν_M .

Seis das linhas novas obtidas nesse trabalho foram medidas até o momento. A razão para a escolha de algumas delas foi devido ao fato de serem linhas fortes ou muito fortes. Outras

porque haviam linhas de referência convenientes.

Tomaremos duas medidas típicas como exemplo, sendo a segunda realizada com a adição de uma frequência microondas.

⊕ Linha a ser medida:	⊕ Linha de referência:
Bombeio: 9PC163	Molécula: $\text{CD}_3\text{OD}^{(12)}$
Polarização relativa: $\times$	Bombeio: 10RC103
Pressão: 100 mTorr	λ calculada: 227.661 μm
Intensidade: VS	ν medida: 1316.8337 GHz
Offset: +27 MHz	
λ medido: 227.6 μm	
ν calculada: 1316.1006 GHz	

Vemos que felizmente, nesse caso, as linhas têm frequências muito próximas, tendo uma diferença entre elas em torno de 0.8 GHz.. Foi portanto possível obtermos a frequência ν_x através de

$$\nu_x = \bar{\nu}_b + \nu_R, \quad (\text{IV.2})$$

onde $\bar{\nu}_b$ é o valor médio dos resultados experimentais obtidos para as frequências do batimento.

$$\bar{\nu}_b = 21.970 \text{ MHz} \quad (\text{IV.3})$$

Assim, a frequência do laser de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ é

$$\nu_x = 1316.2607 \text{ GHz} \quad , \quad \text{(IV.4)}$$

e a partir de $c = \lambda \cdot \nu$, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$, calculamos o comprimento de onda:

$$\lambda = 227.657 \text{ } \mu\text{m} \quad \text{(IV.5)}$$

Mantendo uma das cavidades fixa e variando o comprimento da outra, podemos estimar experimentalmente as larguras das linhas de ambos os lasers IVL através do intervalo de variação do sinal de batimento no analisador de espectro. Obtivemos nesse caso:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_R &= 4 \text{ MHz} \\ \Delta\nu_x &= 15 \text{ MHz} \end{aligned} \quad \text{(IV.6)}$$

A largura do sinal de batimento foi medida diretamente na tela do analisador de espectro como sendo

$$\Delta\nu_b = 0.7 \text{ MHz} \quad \text{(IV.7)}$$

tendo esse sinal um $S/N = 20 \text{ dB}$. Na figura IV.1 temos uma foto desse sinal de batimento.

●) Linha a ser medida:	●) Linha de referência:
Bombeio: 9PC380	Molécula: DCOOH ⁽⁴⁹⁾
Polarização relativa: /	Bombeio: 10PC220
Pressão: 190 mTorr	λ calculada: 328.457 μm
Intensidade: M	ν medida: 912.7297 GHz
Offset: +118 MHz	
λ medido: 332.9 μm	
λ calculada: 900.9462 GHz	

Como a diferença entre as frequências é muito grande, tornando-se necessária a adição de uma frequência microondas. Nessa medida, verificamos que, com a adição da microonda em torno de 3.669 GHz obtinhamos o sinal de batimento em cerca de 780 MHz no analisador de espectro. Esse batimento, como pudemos concluir, foi obtido com a terceira harmônica da frequência microondas. Assim, a diferença entre a frequência de referência e a frequência a ser medida era de

$$\nu_b = 11.7835 = \nu_{SA} + \nu_M \quad (IV.8)$$

e a frequência desconhecida pôde ser obtida por

$$\nu_x = \nu_R - \nu_b \quad (IV.9)$$

o que deu como resultado:

$$\begin{aligned} \nu_x &= 900.9462 \text{ GHz} \\ \lambda &= 332.753 \mu\text{m} \end{aligned} \quad (IV.10)$$

Nas tabelas IV.1 e IV.2 temos os resultados das medidas de frequência das seis novas linhas laser IVL. A largura do sinal de batimento foi obtida em todos os casos através de uma leitura visual no analisador de espectro. As larguras de linha do laser de referência e do laser medido foram obtidas através da variação dos comprimentos das cavidades do laser de referência e do laser de $^{19}\text{CH}_2\text{F}_2$, respectivamente.

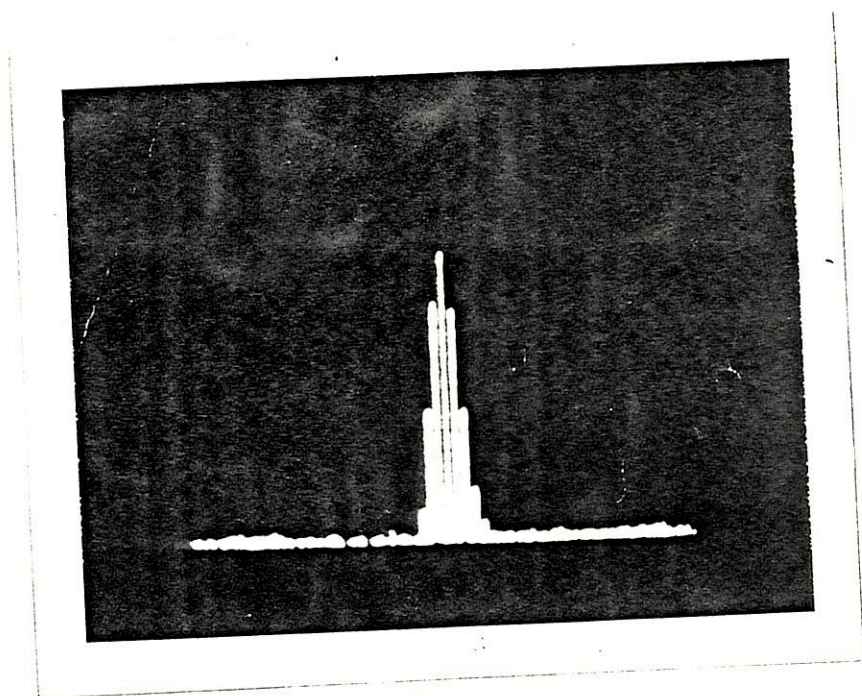


Figura IV.1: Sinal de batimento obtido para a medida da linha IVL em $227.7 \mu\text{m}$. $0.5 \text{ MHz/divis\~ao}$ na horizontal, $5 \text{ ms scan time/divis\~ao}$, $\text{S/N} = 20 \text{ dB}$

Tabela IV.2: Resultados das medidas de frequência das novas linhas laser IVL (continuação)

N	Molécula de referência	Linha de Bombeio	Frequência de referência (GHz)	$\Delta\nu_{\text{bat}}$ (MHz)	$\Delta\nu_{\text{ref}}$ (MHz)
1	CD ₃ OH	10R(32)	2278.7030		
2	CD ₃ OD	10R(10)	1318.8387	0.7	4
3	CD ₃ OD	10R(24)	1003.5366	0.5	4
4	CD ₃ OD	10R(10)	982.2039	0.5	4
5	DCOOH	10P(22)	912.7297	0.3	5
6	DCOOH	10P(22)	912.7297		

(V) CONCLUSÃO:

Com esse trabalho, o número de linhas geradas pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ aumentou para 99, quase que se igualando ao número de linhas geradas pelo CH_2F_2 normal. Foram descobertas 34 novas linhas com comprimentos de onda na faixa entre 113.1 e 491.4 μm , além de serem efetuadas medidas de *offset*, pressão ótima de operação e polarização em muitas das linhas anteriormente conhecidas. Medidas de frequência de 6 linhas novas foram realizadas a partir de uma técnica heteródina, sendo 5 delas realizadas nesse trabalho de tese.

Esses resultados nos levam a concluir que o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ pode fornecer ainda mais linhas que o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, uma vez que esse último também foi investigado com um laser de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, o que não aconteceu com o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. É também interessante notar que o número de linhas com *offset* grande para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ é maior que no caso do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.

As figuras V.1 e V.2 nos dão uma idéia da contribuição desse trabalho para o número total de linhas fornecidas pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e para o número total de linhas geradas por todas as formas isotópicas do CH_2F_2 investigadas até o momento.

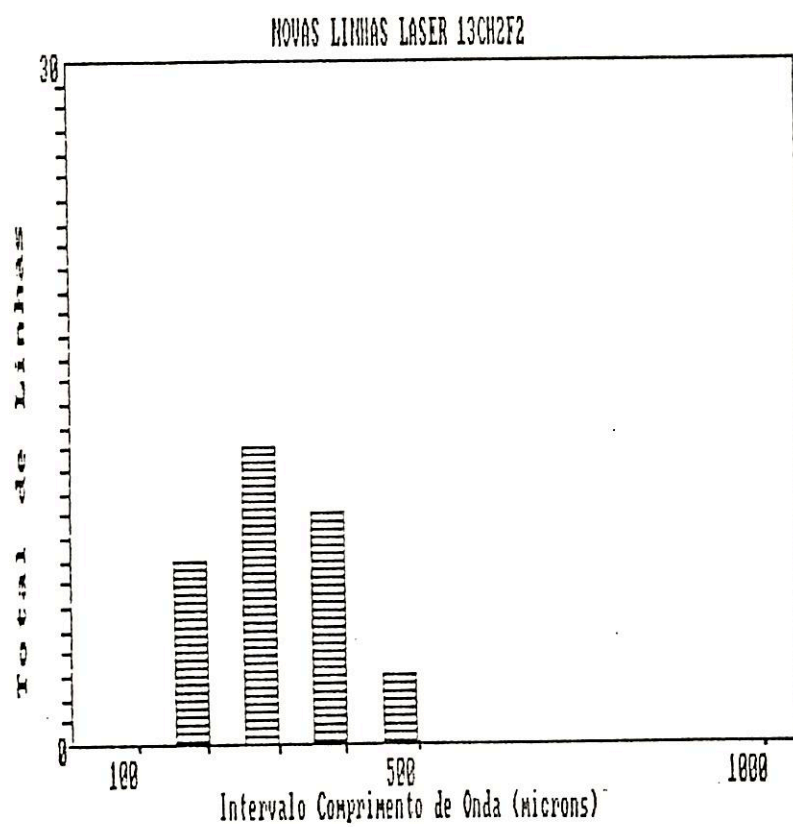
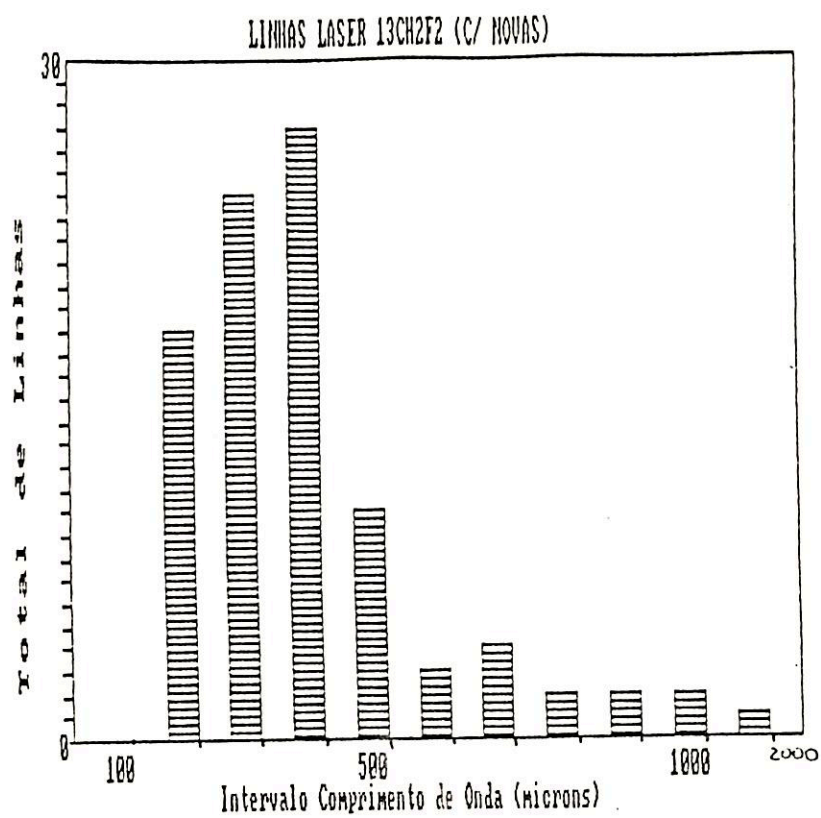


Figura V.1: Contribuição desse trabalho para o número total de linhas geradas pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$

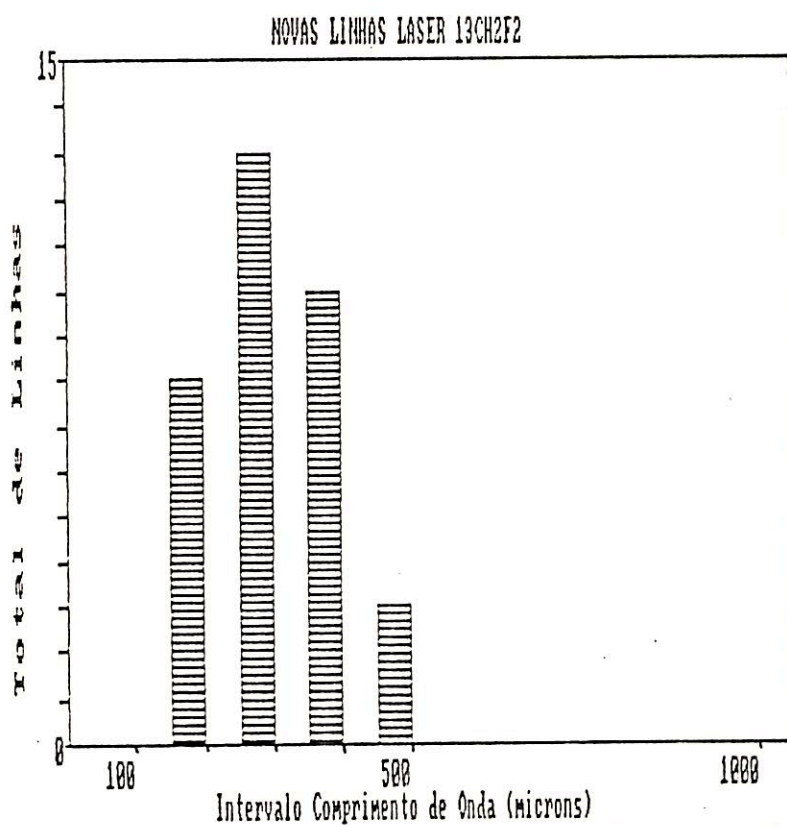
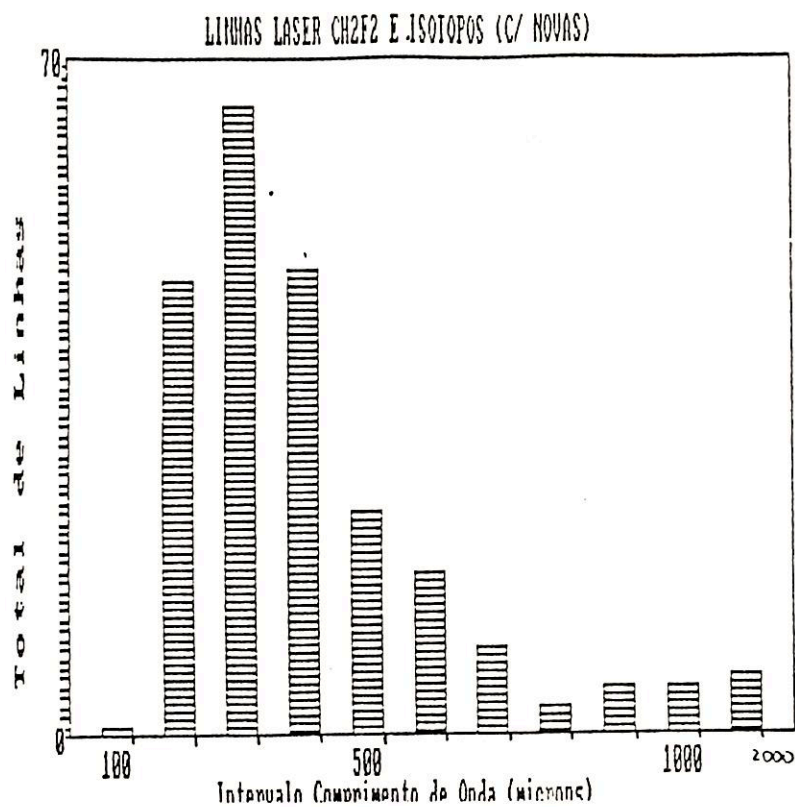


Figura V.2: Contribuição desse trabalho para o número total de linhas geradas pelas formas isotópicas do CH₂F₂ investigadas até o momento

- Objetivos Futuros -

Deve ter ficado claro ao longo desse trabalho que ainda existem muitas perguntas a serem respondidas sobre a molécula do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, devido principalmente à falta de dados experimentais sobre a espectroscopia da mesma. Assim, o trabalho iniciado com essa Tese de Mestrado deve ter continuidade, tendo em vista os seguintes objetivos principais:

- Estudo detalhado das bandas de absorção no infravermelho próximo, da emissão de laser de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ na região do infravermelho próximo e da absorção e transformação de Fourier (FTIR), por exemplo.
- Medidas de Frequência de todas as linhas novas não medidas nesse trabalho através de uma das técnicas mencionadas no Capítulo II.
- A partir dos dados obtidos nos dois itens acima, juntamente com dados adicionais sobre o espectro da molécula nas regiões submilimétrica e microondas, realizar, no futuro, a identificação das transições envolvidas na produção das linhas laser.
- Paralelamente à isso, pretende-se a realização de trabalhos utilizando as linhas IVL geradas por essa e outras moléculas meio ativo para espectroscopia de alta resolução no Infravermelho Longínquo, tendo como objetivo principal as aplicações no Monitoramento da Atmosfera e na Astrofísica.

Apendice I: TEOREMAS DE TEORIA DE GRUPOS IMPORTANTES PARA
APLICACOES EM ESPECTROSCOPIA

Teorema 1:

"O número de representações irredutíveis é igual ao número de classes de elementos"

Para o grupo C_{2v} , o número de classes, igual ao número de representações irredutíveis, é igual a 4.

Teorema 2:

"A soma dos quadrados das dimensões d_i das representações irredutíveis é igual à ordem do grupo, h ,

$$\sum_i d_i^2 = h "$$

No caso do grupo C_{2v} , h é igual a 4.

Teorema 3:

"O caráter de uma representação não é alterado por uma transformação de similaridade"

Teorema 4:

"Os conjuntos de caracteres de representações não equivalentes de um dado grupo são ortogonais,

$$\sum_{\mathcal{P}} \chi_i^{\Gamma_i}(\mathcal{P}) \cdot \chi_j^{\Gamma_j}(\mathcal{P}) = 0; i \neq j;$$

onde $\mathcal{P}$ denota a operação de simetria e Γ_i a espécie de simetria (representação irredutível)"

Teorema 5:

"A soma dos quadrados dos caracteres de uma dada representação é igual à ordem do grupo,."

$$\sum_{\chi} \chi(g) \chi(g) = h "$$

- REFERENCIAS -

.) Capitulo I

(I.1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945)

(I.2) E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross, "Molecular Vibrations," McGraw-Hill, New York (1955)

(I.3) I. Suzuki, T. Shimanouchi, "Vibration - Rotation Spectra and Molecular Force Field of Methylene Fluoride and Methylene Fluoride-d₂," J. Mol. Spectrosc. 46, 130-145 (1970)

(I.4) B. Crawford Jr., J. Overend, "Redundant Vibrational Coordinates," J. Mol. Spectrosc. 12, 307-318 (1964)

(I.5) $a = (1/N) \sin(\theta_H/2) \cos(\theta_F/2)$

$b = (1/N) \sin(\theta_F/2) \cos(\theta_H/2)$

$c = (1/N) \sin \theta_{HF}$

$d = 0.690$

$e = 0.362$

$f = 0.792$

$g = 0.155$

$h = 0.295$

(I.6) N. Bjerrum, Verhandl. deut.physik.Ges. 16, 737 (1914)

(I.7) W.H. Shaffer, R.C. Herman, "The Tetrahedral X₂YZ₂ Molecular Model," J. Chem Phys. 12, 494-503 (1944)

(I.8) E. Hirota, T. Tanaka, "Microwave Spectrum of Methylene Fluoride, Centrifugal Distortion and Molecular Structure," J. Mol. Spectrosc. 34, 222-230 (1970)

- (I.9) A. Scalabrin, J. Tomaselli, D. Pereira, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, F.P. Petersen, L. Zink, D.A. Jennings, "Optically pumped $13\text{CH}_2\text{F}_2$ laser: wavelength and frequency measurements," Int. J. IR MM Waves 6, 973-979 (1985)
- (I.10) E.J. Danielewicks in *Optically Pumped Far-Infrared Lasers*, ed by K.J. Button, M. Inguscio and F. Strumia, Rev. IR MM Waves 2, 223 (1984)
- (I.11) M. Inguscio, P. di Natale, G. Carelli, S. Zerbetto, dados não publicados
- (I.12) J. Lachambre, P. Bernard, M. Gagne, "Assignment of the CH_2F_2 Laser Lines Associated with the $9\text{R}(34)$ CO_2 Pumping Transition," IEEE J. of Quantum Electron. QE-21, 282-283 (1985)
- (I.13) H.B. Stewart, H.H. Nielsen, "Infra-Red Bands in the Spectrum of Difluoromethane," Phys. Rev. 75, 640-650 (1948)

2.3 Capitulo II

- CII.1) P.W. Smith, Appl. Phys. Lett. 19, 132 (1971)
- CII.2) T.Y. Chang, T.J. Bridges, "Laser Action at 452, 496 and 541 μ m in Optically Pumped CH₃F," Opt. Comm. 1, 423-426 (1970)
- CII.3) Ver, por exemplo, artigos de revisão em Rev. IR MM Waves 8, edited by K.J. Button, M. Inguscio and F. Strumia (1984)
- CII.4) F. Strumia, N. Ioli, A. Moretti, in "Physics of New Laser Sources," NATO-ASI Series, ed by N.B. Abraham, F.T. Arecchi, A. Mooradian, A. Sona, Plenum Press, New York (1985), pp 217-233
- CII.5) J.R. Tucker, Int. Conf. on Submillimeter Waves and their Applications, atlanta, georgia, USA, June 5-7 (1974), p 17
- CII.6) D.T. Hodges, "A review of advances in optically pumped far-infrared lasers," Infrared Phys. 18, 375-384 (1978)
- CII.7) E.J. Danielewicks in *Optically Pumped Far-Infrared Lasers*, edited by K.J. Button, M. Inguscio and F. Strumia, Rev IR MM Waves 2, 223 (1984)
- CII.8) I. Suzuki, T. Shimanouchi, "Vibration - Rotation Spectra and Molecular Force Field of Methylene Fluoride and Methylene Fluoride-d₂," J. Mol. Spectrosc. 46, 130-145 (1970)
- CII.9) H.B. Stewart, H.H. Nielsen, "Infrared Bands in the Spectrum of Difluoromethane," Phys. Rev. 75, 640-650 (1949)
- CII.10) M. Inguscio, P. di Natale, G. Carelli, F. Strumia, S.C. Zerbetto, dados não publicados
- CII.11) M. Inguscio, G. Moruzzi, K.M. Evenson, D.A. Jennings, "A review of frequency measurements of optically pumped lasers from 0.1 to 8 THz," J. Appl. Phys. 60, R161-R192 (1986)
- CII.12) J.O. Henningsen, "Molecular Spectroscopy by Far-Infrared

- Laser Emission," in "Infrared and Millimeter Waves 5," Academic Press (1982), pp 29-128
- (II.13) L.C. Bradley, K.L. Soohoo, C. Freed, "Absolute Frequencies of Lasing Transitions in Nine CO₂ Isotopic Species," IEEE J. of Quantum Electron. QE-22, 234-257 (1986)
- (II.14) R. Fieschi, "Sorgenti laser infrarosse ed ultrasuoni," in "Le Sorgenti della Spettroscopia," a cura di M. Inguscio and F. Strumia, Scuola Nazionale di Struttura della Materia del CNR (Corso n° 16, 1981)
- (II.15) N. Ioli, G. Moruzzi, F. Strumia, "A cw CO₂ Waveguide Laser for the Optical Pumping of Far-Infrared Molecular Lasers," Lett. Nuovo Cimento 28, 257-264 (1980)
- (II.16) E.J.A. Marcatili, R.A. Schmeltzer, "Hollow Metallic and Dielectric Waveguides for Long Distance Optical Transmission and Lasers," Bell. Syst. Tech. J. 43, 1783-1809 (1964)
- (II.17) D.R. Hall, E.K. Gordon, R.M. Jenkins, "10 μ m propagation losses in hollow dielectric waveguides," J. Appl. Phys. 48, 1212 (1977)
- (II.18) J.J. Degnan, "The Waveguide Laser: A Review," Appl. Phys. 11, 1-33 (1976)
- (II.19) R.L. Abrahams, "Laser Handbook Vol III," ed by M.L. Stitch, North Holland (1979), pp 41-87
- (II.20) e (II.21) J.J. Degnan, "Phenomenological approach to the design of highly tunable pressure-broadened gas lasers," J. Appl. Phys. 45, 257-262 (1974)
- (II.22) C.O. Weiss, IEEE J. of Quantum Electron. QE-12, 580-584 (1976)
- (II.23) E.J. Danielewicks, T.K. Plant, T.A. De Temple, Opt. Comm.

13, 366 (1965)

(II.24) F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, A. Scalabrin, IEEE J. of Quantum Electron. QE-16, 319-323 (1980)

(II.25) B. Adam, F. Kneubühl, Appl. Phys. 8, 281 (1975)

(II.26) F. Strumia, M. Inguscio, "Stark Spectroscopy and Frequency Tuning in OP FIR Molecular Lasers," in "Infrared and Millimeter Waves 5," ed by K.J. Button, Academic Press, New York (1982), pp 129-213

(II.27) G. Busse, E. Basel, A. Pfaller, "Application of the Opto-Acoustic Effect to the Operation of Optically Pumped Far-Infrared Gas Lasers," Appl. Phys. 12, 387-389 (1977)

(II.28) M. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, F. Strumia, F. D'Amato, "New CH₂F₂ FIR laser lines pumped by a tunable wg CO₂ laser," Int. J. IR MM Waves 6, 1017-1029 (1985)

(II.29) H.R. Fetterman, B.J. Clifton, P.E. Tannenwald, "Submillimeter detection and mixing using Schottky diodes," Appl. Phys. Lett. 24, 70-72 (1974)

(II.30) T.G. Blaney, D.J.E. Knight, J. Phys. D: Appl. Phys. 7, 1882-1886 (1974)

(II.31) J.J. Jimenez, "Synthèse et mesure des fréquences optiques," Rev. Phys. Appl. 14, 353-367 (1979)

(II.32) K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.S. Wells, "Laser frequency measurements: a review, limitations, extension to 197 THz (1.15 μ m)," in "Laser Spectroscopy III," ed by J.L. Hall and J.L. Carlsten, Springer-Verlag (1977), pp 57-67

(II.33) F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, J.S. Wells, K. Goto, J.J. Jimenez, IEEE J. Quantum Electron. QE-11, 838-843 (1975)

- (II.34) M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato, "Heterodyne of Optically Pumped FIR Molecular Lasers and Direct Frequency Measurement of New Lines.", Appl. Phys. B40, 165-169 (1986)
- (II.35) M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, G. Carelli, "Multiple Lasers Heterodyne in a Point Contact Diode: Response and Frequency Measurements," Int. Conf. IR MM Waves, Tirrenia (PI), Italia (1986)
- (II.36) T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt, Appl. Phys. Lett. 17, 249-251 (1970)
- (II.37) E.J. Danielewicks, C.O. Weiss, "New Efficient cw Far-Infrared Optically Pumped CH_2F_2 Laser," IEEE J. Quantum Electron. QE-14, 705 (1978)
- (II.38) L.A. Gams, A.M. Ronn, "Vibrational energy transfer in CH_2F_2 ," Chem Phys. 9, 319-326 (1975)
- (II.39) E. Weitz, G. Flynn, A.M. Ronn, "Laser excitation and equilibration of excited vibrational states in CH_3F ," J. Chem. Phys. 56, 6060-6067 (1972)
- (II.40) J.C. Deroche, E.K. Benichou, "Multiple Submillimeter Emissions of Difluoromethane Pumped by CW $9\text{R}(16)$ Laser Line of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$," Opt. Comm. 54, 23-26 (1985)
- (II.41) J.C. Deroche, E.K. Benichou, G. Guelachvili, J. Demaison, "Assignments of submillimeter emissions in difluoromethane pumped by $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ lasers," Int. J. IR MM Waves 7, 1653-1675 (1986)
- (II.42) J.A. Golbi, N.R. Cross, D.J.E. Knight, "Frequency measurements on far-infrared emissions from $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -pumped methyl chloride and from $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ -pumped difluoromethane," Int. J. IR MM

Waves 7, 1309-1327 (1986)

CII.43) L. Martinache, J. Burie, J. Demaison, I. Merke, "Microwave and Millimeterwave Spectra of Difluoromethane: Centrifugal Distortion Analysis," Z. Naturforsch. 42a, 846-848 (1987)

CII.44) E.C.C. Vasconcellos, F.R. Petersen, K.M. Evenson, Int. J. IR MM Waves 2, 705 (1981)

CII.45) N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, "Frequency Measurement of FIR laser lines of Metrological and Astrophysical Interest," Proceedings of the 12th Int. Conf. IR & MM Waves, pp 61-62 (1987)

CII.46) J. Tomaselli, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP

CII.47) A. Scalabrin, J. Tomaselli, D. Pereira, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Petersen, K.M. Evenson, L. Zink, D.A. Jennings, "Optically pumped ¹⁹CH₂F₂ laser: Wavelength and frequency measurements," Int. J. IR MM Waves 5, 973-979 (1985)

3) Capítulo III

CIII.1) N. Ioli, G. Moruzzi, F. Strumia, "A cw CO₂ Waveguide Laser for the Optical Pumping of Far-Infrared molecular Lasers," Lett. Nuovo Cimento 28, 257-262 (1980)

CIII.2) F. Strumia, N. Ioli, "High Power, Tunable Waveguide CO₂ Lasers," in *Physics of New Laser Sources*, NATO-ASI Series, edited by N.B. Abraham, F.T. Arecchi, A. Mooradian, A. Sona, Plenum Press, New York and London (1985)

CIII.3) M. Inguscio, P. di Natale, G. Carelli, F. Strumia, S.C. Zerbetto, dados não publicados

CIII.4) L.C. Bradley, K.L. Soohoo, C. Freed, "Absolute Frequencies of Lasing Transitions in Nine CO₂ Isotopic Species," IEEE J. of Quantum Electron. QE-22, 234-267 (1986)

CIII.5) G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, Appl. Phys. B44, 111-117 (1987)

CIII.6) E.M. Telles, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP

CIII.7) E.K. Benichou, Thèse 3ème Cycle, n°3758, Orsay, France, Octobre 1984, ou referência II.8

CIII.8) M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia, "IR-FIR transferred Lamb-Dip Spectroscopy in optically pumped molecular lasers," Opt. Comm. 20, 360-363 (1979)

CIII.9) A. Scabarini, J. Pomarici, F. Strumia, F. D'Amato, "Optically pumped ¹³CH₂F₂ laser: wavelength and frequency measurements," Int. J. IR MM Waves 6, 973-979 (1985)

CIII.10) M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato, "Heterodyne of Optically Pumped FIR Molecular Lasers and Direct

Frequency Measurements of New Lines," Appl. Phys. B40, 165-169 (1986)

(III.11) M. Inguscio, G. Moruzzi, K.M. Evenson, D.A. Jennings, "A Review of frequency measurements of optically pumped lasers from 0.1 to 8 THz," J. Appl. Phys. 60, R161-R192 (1986)

(III.12) E.C.C. Vasconcellos, A. Scalabrin, F.R. Petersen, K.M. Evenson, Int. J. IR MM Waves 2, 533 (1981)

(III.13) S.F. Dyubko, L.D. Fesenko, Conference Digest of the 3rd International Conference on IR MM Waves, Guilford (1978), pp 70-73