Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida pelo aluno Mauricio Antonio Algatti e aprovado pela comissão julgadora

Campinas, 14 de maio de 1984.

Prof. Artemio Scalabrin

"ESTUDO DE LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO"

Mauricio Antonio Algatti

Orientador:

Prof. Dr. Artenio Scalabrin

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universi dade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Física.

abril, 1984

AGRADECIMENTOS

Estas páginas sem dúvida alguma foram das mais dificeis de serem escritas, se não as mais difíceis de todas. A principal razão foi o receio de estar cometendo alguma omissão. Caso isto tenha ocorrido antecipo as minhas desculpas pois se tr<u>a</u> ta de um ato involuntário.

Agradeço ao Prof.Dr. Artemio Scalabrin pela orientação, pelo apoio e sobretudo pela amizade sem a qual eu possivelmente jamais teria concretizado este trabalho.

Agradeço ao Prof. e amigo Dr. Carlos Alberto Fe<u>r</u> rari pelas sugestões e apoio fundamentais dados no inicio de<u>s</u> te trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima pelo estimulo, pelas sugestões e pela amizade, sem a qual teria sido bem mais dificil concluir o que foi feito.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz pelas sugestões apresentadas na construção da fonte de al<u>i</u> mentação do laser de CO₂ bem como pela atenção demonstrada se<u>m</u> pre quando o procurava com alguma dúvida.

Agradeço a Prof^a. Dra. Elza C. Vasconcellos pela permissão de utilizar o laboratório L-103 para montagem das experiências.

Agradeço ao amigo Daniel Pereira pelas sugestões e pela ajuda no laboratório quando da tomada das medidas experimentais.

Agradeço ao técnico João Goes pelo cuidado e aten

ção dedicados aos desenhos e construção das peças constituintes das montagens experimentais.

Agradeço ao técnico Airton da Incarnação pelo serviço de apoio prestado no laboratório, sempre que solicitado.

A Profa. Zoraide Primeirano Arguello e ao técnico Teodoro pela permissão d<u>e ut</u>ilizar o laboratório de polimento.

Aos queridos amigos Roberto Madacki e Sérgio Qu<u>e</u> rino Brunetto, agradeço pelas palavras de estimulo no momento em que me vi prestes a abandonar tudo.

Aos Prof⁸. Drs. K. M. Evenson e F. R. Petersen^T<u>a</u> gradeço pelo convênio entre O National Bureau of Standards e a UNICAMP, patrocinado pelo acordo bilateral CNPq/NSF, o qual forneceu apoio técnico científico.

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio, (IFQ-USP-São Carlos), pelo empréstimo do detetor Golay, sem o qual não teria sido possível efetuar as medidas experimentais.

A FAPESP E CAPES agradeço pelo apoio financeiro fun damental, sem o qual este trabalho não teria se realizado.

Ao pessoal da Gráfica e da Seção de Desenho, agradeço pelo trabalho excelente.

Agradeço as Secretárias Ana Toma e Loritilde pelo excelente trabalho datilográfico a partir dos meus ininteligiveis originais.

E finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuiram para o sucesso deste trabalho os meus sinceros agradecimentos do fundo do coração...

INDICE

RESUMO		i
ABSTRACT		iii
CAPÍTULO I - INTRO	DUÇÃO	1.
1.1 -	Tipos de Lasers Operando no IVL	1
1.2 -	Lasers Operando no IVL Bombeados	
• •	Opticamente	б
Refer	ências - Capítulo I	9
CAPITULO II - CAVID	ADES GUIA DE ONDA	11
· 2.1 -	Introdução	11
2.2 -	Análise dos Modos e Constantes de	
	Atenuação em Guias de Onda Cilíndri-	· .
	cos Metálicos	13
2.3 -	Constantes de Atenuação para Guias	·
	de Ondas Cilíndricos Dielétricos	28
Refer	ências - Capítulo II	36
CAPÍTULO III - CARAC	TERIZAÇÃO DO MEIO ATIVO	- 37
• 3.1 -	Estrutura e Modos Fundamentais de	
•	Vibração da Molécula de CH ₂ OH	37
3.2 -	O Modo Estiramento C-O	40
• 3.3 -	O Modelo Torção-Rotação	44
3.4 -	Regras de Seleção para Transições	
	Torcionais-Rotacionais	48
3.5 -	Efeitos de Polarização da Radiação	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	de Bombeio sobre a Radiação IVL G <u>e</u>	-
·	rada	50

3.6 - Referê CAPITULO IV - ESTUDO 4.1 - 4.2 - 4.3 -	Caracterização das Transições Laser IVL para a Molécula de CH ₃ OH 5 ncias - Capítulo III 5 EXPERIMENTAL 5 Introdução 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
Referê: CAPITULO IV - ESTUDO 4.1 - 4.2 - 4.3 -	IVL para a Molécula de CH ₃ OH 5 ncias - Capítulo III 5 EXPERIMENTAL 5 Introdução 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
Referê: CAPITULO IV ~ ESTUDO 4.1 - 4.2 - 4.3 -	ncias - Capítulo III 5 EXPERIMENTAL 5 Introdução 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
CAPITULO IV ~ ESTUDO 4.1 - 4.2 - 4.3 -	EXPERIMENTAL 5 Introdução 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
4.1 - 4.2 - 4.3 -	Introdução 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
4.2 -	Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
4.3 -	Guia de Onda 5 Descrição do Laser IVL com Cavidade
4.3 -	Descrição do Laser IVL com Cavidade
-	Fabry-Perot 5
4.4 -	Descrição do Laser de CO ₂ 6
4.5 -	Montagem Experimental com Laser IVL
	Guia de Onda 6
4.6 -	Montagem Experimental com Laser IVL
	Fabry-Perot 6
4.7 -	Apresentação dos Resultados Experi-
·	mentais 6
4.8 -	Conclusões o Sugestões para Trabalhos
	Futuros 8
APÊNDICE I - DETALH	ES DAS PECAS OUE CONSTITUEM O LASER
51 CO ₂	
APENDICE II - CARACT	ERISTICAS DO DETETOR GOLAY 10
APÈNDICE III - FONTE	DE ALIMENTAÇÃO DO LASER DE CO ₂ 10

Construímos um laser de CO₂, operando em regime contínuo, sintonizável, por meio de uma rede de difração, em 100 linhas entre 9 e 11 µm. Este laser foi utilizado para bo<u>m</u> bear duas cavidades ópticas no IVL, sendo uma do tipo guia de onda e outra do tipo Fabry-Perot.

Efetuamos medidas da intensidade do sinal IVL de saída variando-se a pressão do gás no interior da cavidade p<u>a</u> ra as moléculas de ¹³CH₂F₂ e CH₃OH.

Comparações da dependência do sinal de saída IVL com a pressão do gás no interior da cavidade foram efetuadas p<u>a</u> ra diversas linhas IVL entre as cavidades Fabry-Perot e guia de onda.

Estudamos também as emissões laser da molécula de<u>u</u> terada, CD₃OH quando bombeada pelas linhas da banda 10 P do laser de CO₂ na cavidade Fabry-Perot.

No capítulo I são apresentados os diversos tipos de laser IVL comumente utilizados na pesquisa, bem como um br<u>e</u> ve histórico a respeito das descobertas na área.

No capítulo II apresentamos os cálculos das constantes de atenuação para os diferentes modos de propagação em diversos tipos de guias de onda.

No capítulo III a molécula de CH₃OH é caracter<u>i</u> zada quanticamente, sendo apresent*a*das as transições laser c<u>u</u> jos níveis de energia envolvidos foram identificados.

No capítulo IV descrevem-se os lasers e as monta-

gens experimentais utilizadas na tomada dos resultados apresentados, bem como a discussão dos mesmos. Nossas conclusões são apresentadas juntamente com sugestões para trabalhos futuros.

Concluiu-se que a análise quantitativa da dinâmica dos lasers IVL estudados requer medidas de potência de satur<u>a</u> ção da absorção da radiação infravermelho, para as linhas de bombeio, caracterização do feixe de bombeio no interior da cav<u>i</u> dade, bem como a caracterização dos coeficientes de transporte do meio ativo em função da pressão do gãs no interior da cavid<u>a</u> de, e ainda a caracterização óptica da cavidade laser quanto as perdas por propagação.

Concluiu-se ainda a partir da literatura e de medidas efetuadas para as linhas de 96,5 μ m, 232 μ m e 392 μ m da m<u>o</u> lécula de CH₃OH, que o laser com cavidade Fabry-Perot oscila, p<u>a</u> ra uma mesma potência de bombeio, a pressões mais altas que na cavidade guia de onda. Isto se deve ao processo de difusão, o qual constitui o principal mecanismo de desexcitação do nível inferior laser. No laser guia de onda este processo de desexc<u>i</u> tação se dá principalmente através de colisões com a parede do guia.

No apêndice I apresentamos o esquema detalhado das peças que constituem o laser de CO₂.

No apêndice II apresentamos algumas características do detetor Golay utilizado nas medidas.

No apêndice III apresentamos um esquema da fonte de alimentação do laser de CO, construída por nos.

ii

ABSTRACT

A CO₂ laser, tunable over 100 lines in the range from 9 to 11 μm was built.

It was used to pump two FIR laser cavities, a waveguide and a Fabry-Perot type.

We have measured the FIR laser output intensity as a function of the gas pressure for ${}^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ and CH_3OH . Comparison of this pressure dependence for the two cavities was done for several lines.

Laser emission from deuterated methanol CD₃OH, pumped by the 10 P band lines of the CO₂ laser was also studied. We have obtained FIR emission on 31 lines of which 21 havenot been previously reported.

Chapter I gives a summary of the laser configurations commonly used in the FIR with a brief historical development of this research area.

In chapter II we present numerical calculations that we have carried for the propagations mode attenuation constants for several options of cilindrical waveguides.

In chapter III we have studied those energy levels of the methanol molecule which play a role in the FIR laser action. Transitions which have already been assigned are indicated in a separate table.

Chapter IV describes the lasers and experimental set up used in this work. We also discuss our results as well as we summarize the conclusions of our work and present suggestions for future work. It is shown that a quantitative analysis of FIR lasers requires measurements of the saturation power of the IR pump radiation, caracterization of the pump beam inside the cavity; the caracterization of the transport coefficients of the active medium as a function of the gas pressure inside the cavity as well a knowledge of attenuation loss of the cavity for the FIR radiation.

Using our results for the lines 96,5 μ m, 232 μ m and 392 μ m and data given in literature we came to a conclusion that for the same pump power the Fabry-Perot cavity oscillates at higher pressure than the waveguide cavity. We credited this behaviour to the fact that main deexictation mechanism for the lower laser level is a diffusion process.

Appendix I contains a detailed scheme of the CO_2 laser. Appendix II gives the parameters of the Golay detector used in our measurements. In appendix III we present the scheme of the CO_2 laser power supply which we have built.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Tipos de Lasers Operando no IVL

O aparecimento do primeiro laser operando na r<u>e</u> gião do infravermelho longínquo data de 1963, tendo sido dese<u>n</u> volvido no Reino Unido no Laboratório de Serviços e Pesquisas Eletrônicas (S.E.R.L.) por L.E.S. Mathias e colaboradores (1.1).

A geometria adotada para o dispositivo baseavase nas configurações dos "tubos lasers" desenvolvidos nos laboratórios da Bell (Bell Telephone's Laboratories) nos primórdios de 1960.

O laser do S.E.R.L. utilizava, nas pesquisas ini-ciais, como meio ativo, vapor molecular de água (H₂O); operava em regime pulsado gerando radiação eletromagnética em alguns comprimentos de onda na região espectral entre 20 μm a 200 μm.

No primeiro ano de existência, o laser de infravermelho longínquo do S.E.R.L. gerou 32 linhas de comprimento de onda entre 16,9 µm e 120 µm, quando operava com H_2O como meio ativo, e 16 comprimentos de onda na região espec tral entre 33,9 µm e 108 µm, quando operava com vapor de D_2O (água deuterada) (1.2).

Trabalhando em um programa paralelo, H.A. Gebbie e colaboradores desenvolveram um laser de descarga direta cujo t<u>u</u> bo tinha 9 metros de comprimento e utilizava como meio ativo a molécula de HCN, gerando radiação eletromagnética a partir de 337 μ m (1.3).

A operação em regime contínuo foi conseguida pela

primeira vez no ano de 1966 pelos pesquisadores Mueller e Flesher, (1.4), os quais utilizaram como meio ativo para o l<u>a</u> ser, moléculas de H_2O , D_2O e CH_3CN .

O esforço conjunto de diversos grupos de pesquisa resultaram na expansão do intervalo de comprimentos de onda gerados, conseguindo-se obter linhas entre 4,77 µm (laser de H_2O operando em regime pulsado) e 774 µm (laser de ICN), (1.5), (1.6).

Uma segunda categoria de lasers operando no IVL são aqueles nos quais uma reação química é produzida a partir de uma descarga elétrica pulsada originando produtos em estados excitados, os quais - decaem emitindo radiação eletromagnética. T.F. Deutsch cobriu a região espectral de 10,2 µm a 21,8 µm utilizando estes dispositivos lasers, os quais util<u>i</u> zavam como meio ativo a molécula de HF excitada (1.7).

Nas tabelas 1-1 e 1-2, abaixo, apresentamos respe<u>c</u> tivamente os comprimentos de onda gerados pelas moléculas de $H_2O \in D_2O$, e os parâmetros típicos de funcionamento dos lasers molecul<u>a</u> res de descarga direta.

Uma terceira categoria de lasers, a qual pode vir a ser uma das mais importantes fontes de radiação na região do IVL, devido a sua grande eficiência, fácil sintonização em qualquer região do IVL, potências relativamente altas e baixo custo operacional, é a dos denominados lasers de elétrons livres. Os primeiros trabalhos com estes dispositivos datam de 1976, tendo sido realizados por pequisadores da Universidade de Stanford (1.8, 1.9).

O comprimento de onda gerado nestes primeiros expe-

LINHAS DA MOL. H₂0

COMP.	DE ONDA	(µm)	CW (Watts)		Pulsado (Wat	ts)	Regime
	4,77						Р
	11,83				•		Р
	11,96		·				Р
	16,93			•	20	- 14	P .
	23,36		··· •:		100		Р
	26,66		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		500		P
	27,97		36		3000		CW
	28,05				•		Р
	28,27			•	600	· ·	Р
	28,35		· · · ·	the second	10	· .	P
	32,93		•		400		Р
	33,03	.*	a de la composición d Composición de la composición de la comp		7000		- P
	35,00		· · · ·				· P .:
	35,84		· · · · · · ·		100		P
	36,62			· · ·	9		Р
•. •	37,86				3		Р
·	38,09	•					P
	39,69				100_		Р
- -	40,63		•		. 10	•	Р
	45,52	· ·			7		Р
-	7,25	•	0,6	-	80-	···· .	CW
	47,47				60		Р
	47,69		13		40		CW
	48,67	•		• . ·	70		P
-	53,91				0,8		P
	55,08	·	0,2		60		CW
·.	57,66		-		20		Р
	67,18				. 10		Р
	73,40				2		Р
	78,45		2,8		7		CŴ
•	79,11		1,4		6		CW
-	89,77				6	•	Р
·J	115,42		0.07		0,7		CW
J	118,65		1		1	•	CW
.]			•	· .		1	_
	120,08			•			Р

LINHAS DA MOL. D20

		•	
COMP.	DE ONDA	(µm)	Regime
	33,896		· . P.
	33,090		- P
	36,319		Р
	36,524	· · ·	Р
	37,791	· · · · · ·	Р
	40,994		Р
	56,845		Р
	71,965		Р
	72,429		Р
	72,747		Р
	73,337		Р
•	74,545		Ρ.
·	76,305		Р
	84,111		CW,P
¥	84,291		Р
	107,71		CW,P
	171,6		CW

TABELA 1-1 - Linhas emitidas pelas moléculas de H_2O e D_2O .

	Laser de H _a O	Laser de HCN
Comprimento da cavidade	4,0 m	4,0 m
Diâmetro do tubo	75 mm	75 mm
Potência de saída	100 mW em 28 µ m	300 mW em 337 µm
	5 mW em 118 µm	25 mW em 331 µm
Potência.de entrada	0,5 A e 3,2 KV	1,2 A e 2,4 KV
pressão	2,5 Torr He	0,6 Torr
	1,2 Torr H ₂	$NH_{\tau}: CH_{\Lambda}$ 4:1
	0,3 Torr H ₂ O	
Largura de linha	< 250 KHz	< 100 KHz
Razão de estabilidade	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-
Frequência/Corrente	1 KHz/mA	1 KHz/mA

TABELA 1-2 - Parâmetros típicos de operação dos lasers molecul<u>a</u> res a descarga direta.

rimentos foi de 10,6 µm. Experimentos posteriores foram realizados por pesquisadores da Universidade de Colúmbia e do laboratório de pesquisas navais (1.10) utilizando-se um feixe de elétrons de 25 kiloamperes e 1,2 megavolts. Obteve-se po tência de pico de 1 megawatt no comprimento de onda de 400 µm. fontes, devido as características mencionadas acima Tais despontam como dispositivos de grande aplicabilidade em espectros copia de solidos. Projetos nesse sentido estão sendo desennos laboratórios da Bell (1.11) (Bell Telephone's volvidos Laboratories).

Uma quarta categoria de laser operando no IVL, possivelmente uma das mais promissoras, são os lasers bombeados opticamente. Estes lasers apresentam como meio ativo, moléculas na fase gasosa em baixa pressão. As moléculas utilizadas apresentam baixo peso molecular, momento de dipolo permanente grande e estrutura de simétrico ou assimétrico. Uma das condições básicas pião necessárias é que as absorções devido a transições vibracional rotacional dessas moléculas sejam ressonantes com as linhas de emissão de fontes potentes de radiação infra-vermelho tais como os lasers de CO₂ e N₂0.

Os primeiros experimentos utilizando tais dispositi vos lasers foram realizados por N.V. Karlov e colaboradores (1.12). Nestes experimentos BC13 foi misturado à descarga do laser de fornecendo linhas na região espectral entre 18,3 µm CO, а 23,0 µm. Todavia, o arranjo experimental que veio a se consa grar, foi o proposto pelos pequisadores Chang e Bridges no ano de 1970 (1.13, 1.14), no qual um laser de CO₂ foi utilizado pa ra bombear uma cavidade tipo Fabry-Perot a qual continha va

por de CH_3F a baixa pressão. Observou-se a emissão de 6 linhas entre 452 µm e 541 µm. Hoje em dia utilizando não mais que algumas dezenas de moléculas, e cavidades ópticas especialmente desenhadas para cada caso, tem-se obtido mais de 1000 linhas e<u>n</u> tre 20 µm a 2000 µm.

Em seguida passamos à uma exposição um pouco mais detalhada a respeito dos lasers bombeados opticamente.

1.2 - Lasers Operando no IVL Bombeados Opticamente

A idéia de se efetuar o bombeamento óptico de moléculas, colocando-se as mesmas em uma cavidade óptica externa ao laser bombeante foi executada pela primeira vez, por Chang e trabalho apresentado em 1970(1-13). Bridges em seu Estes pesquisadores utilizaram uma cavidade tipo Fabry-Perot de 0,93 m de comprimento em cujas extremidades encontravam-se dois espelhos de ouro de 47,5 mm de abertura. Um dos espelhos utilizados era côncavo com 2,3 m de raio de curvatura e se encontrava montado sobre o pino movel de um micrômetro, tendo por finalidade a sintonização da cavidade. Na extremidade oposta _{encontrava-se} um espelho plano fixo, o qual apresentava_um or<u>i</u> fício central de 1,2 mm de diâmetro cuja função era acoplar o interior da cavidade laser com o meio externo. Este orifício era cilíndrico, na superfície do espelho voltada para o interior da cavidade, apresentando uma conicidade que se estendia até а superfície oposta de maneira a reduzir o ângulo de difração da radiação IVL gerada para o valor de 16⁰.

A radiação era acoplada com o meio externo por meio de um espelho-janela de NaCl. Este espelho era constituido por uma lâmina de NaCl em cuja superfície fora depositado

ouro, com exceção de uma pequena área central e encontrava-se <u>po</u> sicionado de forma a refletir a radiação IVL proveniente da cavidade, na direção perpendicular ao eixo da cavidade (Figura 1-1).



Fig. 1-1 - Esquema do Laser utilizado por Chang e Bridges Ref. (1.13)

A radiação era em seguida colimada por uma lente de polietileno, e focalizada sobre um detetor de InSb. O meio at<u>i</u> vo utilizado para a geração de radiação IVL era o fluoreto de metila (CH₃F) em uma pressão de aproximadamente 20 m Torr. O laser bombeante era de CO₂ operando em regime pulsado, fo<u>r</u> necendo pulsos de 0,28 µseg e potência de pico de 1,5 KW na l<u>i</u> nha de 9,55 µm (P_{II}(20)). Observou-se a emissão das linhas de 451,203 µm, 451,724 µm, 496,072 µm, 496,105 µm, 541,113 µm e 541,147 µm.

Meses mais tarde, Chang, Bridges e Burkhardt (1.14) utilizaram a molécula de CH₃OH, pela primeira vez, como meio ativo para a geração de radiação IVL obtendo então 23 linhas na região de 70 µm a 700 µm. Neste experimento foi util<u>i</u> zado um laser de CO₂ operando em regime contínuo, como agente bombeante, bem como uma cavidade Fabry-Perot provida de espelhos de ouro de 47,5 mm de diâmetro separados por uma distância

de 0,77 m. O espelho côncavo, móvel, tinha um raio de curvat<u>u</u> ra de 1,89 m. O espelho plano e as janelas de acoplamento com o meio externo apresentavam as mesmas características que as descritas no experimento anterior (Ref. 1.13).

Em 1973 D.T. Hodges e T.S. Hartwick propuseram p<u>e</u> la primeira vez a configuração de guia de onda (1.15). O guia de onda utilizado era um tubo cilindrico de latão de 10 mm de diâmetro interno de 0,7 m de comprimento em cujas extremidades encontravam-se dois espelhos planos. Um dos espelhos era móvel com o propósito de se efetuar a sintonização da cavidade. Utilizando potências de bombeio, da ordem de 1 Watt a 3 Watts obteve-se potências de saída da ordem de 1 mWatt para as linhas de 70,6 μ m e 118,8 μ m quando se utilizou a moléc<u>u</u> la de CH₃OH como meio ativo.

Trabalhos recentes, utilizando lasers de CO_2 em regime contínuo, fornecendo potências da ordem de 15 Watts a 20 Watts nas bandas de 9,6 µm e 10,6 µm, Lasers de CO_2 com as formas isotópicas : ${}^{13}C^{16}O_2$, ${}^{12}C^{18}O_2$ e ${}^{13}C^{18}O_2$, bem como la sers de CO_2 operando na banda sequencial (1.16, 1.17) e ainda, cavidades do tipo Fabry-Perot cuidadosamente desenhadas (1.18), resultaram na obtenção de cerca de 156 linhas na molécula de CH_zOH na região espectral entre 37 µm a 1223 µm (1.19).

A molécula de CH_3OH , bem como suas variedades isot<u>ó</u> picas CD_3OH , CD_3OD , CH_3OD contribuem com aproximadamente 25 % das linhas que se tem conhecimento atualmente.

Nos capítulos seguintes analizaremos com maior detalhe as cavidades guias de onda, os meios ativos moleculares ut<u>i</u> lizados em nosso trabalho, e ainda os processos envolvidos na dinâmica de funcionamento dos lasers IVL bombeados opticamente.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO I

	•
(1.1)	A.Crocker et al, Nature 201, 250, 1964.
(1.2)	L.E.S. Mathias and A. Crocker, Phys. Lett. 13, 35, 1964.
(1.3)	H.A. Gebbie, N.W.B. Stone, and F.D. Findlay, Nature 202, 685, 1964.
(1.4)	W.W. Mueller and G.T. Flesher, Appl. Phys. Lett. 8, 217, 1966.
(1.5)	R.Turner and T.O. Poehler, Phys. Lett. 27A, 479, 1968.
(1.6)	H. Steffen, et al, Phys. Lett. 21, 425, 1966.
(1.7)	T.F. Deutsch, Appl. Phys. Lett. 11, 18, 1967.
(1.8)	L.R.Elias et al, Phys. Rev. Lett. 36, 717 (1976).
(1.9)	D.A.G. Deacon et al, Phys. Rev. Lett. 38, 892 (1977).
(1.10)	D.B. Mc Dermot et al, Phys. Rev. Lett. 41, 1368 (1978).
(1.11)	E.D. Shaw and C.K.N. Patel "Theoretical Considerations for FEL's in far Infrared", Workshop on Free-Electron Generators of Coherence Radiaton, Telluride, Colo (Aug.13-17, 1979).
(1.12)	N.V. Karlov et al. JETP Lett 8, 12 1968.
(1.13)	T.Y. Chang and T.J. Bridges, Opt. Comm. 1, 423, 1970.
(1.14)	T.Y. Chang, T.J. Bridges, and E.G. Burkhardt, App. Phys. Lett. 17, 357, 1970.
(1.15)	D.T. Hodges and T.S. Hartwick, Appl. Phys. Lett. 23, 5, 252, 1973.
(1.16)	J. Reid and K.Siemsen, J. Appl. Phys. 29, 250, 1976.
(1.17)	C.O. Weiss. M.Grinda and K. Siemsen IEEE J.Ouantum

Electron. Q.E-13, 892, 1977.

(1.18) F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings and

A.Scalabrin, IEEE J.Quant. Elect. QE-16, 319, 1980.

(1.19) J.O. Henningsen, Infrared and Millimeter waves, Vol. 5, Chapter 2, Edited by K.J. Button, Academic Press, 1982.

CAPÍTULO II

CAVIDADES GUIA DE ONDA

2-1 - Introdução

Nos lasers convencionais a radiação eletromagnética gerada a partir da emissão estimulada do meio ativo se propaga livremente na região entre as superfícies refletoras dos espelhos. Desta feita a distribuição espacial de radiação e as constantes de propagação apresentam as características da propagação livre (2.1).

Nos lasers guia de onda a radiação não se propaga livremente entre as superfícies refletoras dos espelhos, mas sim é guiada, pela estrutura do guia, através da cavidade. Desta feita não se verificam os resultados que se obtem para a pro pagação livre entre as superfícies refletoras dos espelhos. ` As distribuições de radiação e constantes de propagação são obtidas a partir da solução das equações Maxwell sujeitas às condições de contorno do guia em consideração. Utilizamos em nosso trabalho, um guia de onda cilíndrico, de cobre, de 19mm de diâ metro interno por 1,8m de comprimento, cuja superfície interna foi polida no sentido de se minimizar as perdas de propagação.

As características dos guias de onda metálicos para a propagação de radiação eletromagnética na região das microondas são bem conhecidas (2.2), porém não são as mesmas quando se consideram frequências mais altas, uma vez que para tais fr<u>e</u> quências os metais já não podem ser considerados bons condutores, mas sim como dielétricos dotados de grande constante dielétrica.

Na análise subsequente os guias de onda

metálicos

e dielétricos serão considerados como casos especiais de guia de onda geral tendo como meio externo um material isotrópico cujas propriedades ópticas serão caracterizadas por um indice de refração finito complexo. Nas condições em que o comprimen to de onda da radiação no espaço livre é muito menor que o raio interno do guia de onda, a radiação se propaga essencialmente no interior do tubo e não pelas paredes do mesmo, incidindo em ângulos razantes sobre estas. Desta feita ocorrem per das por refração da radiação incidente.

No caso de guias de onda dielétricos, a radiação refratada é parcialmente refletida pela parede externa do guia, a qual constitui a superfície de separação entre ο material que constitui o guia e o meio externo, podendo em geral inter ferir construtivamente ou destrutivamente com a radiação existente no interior do guia, diminuindo ou aumentando a atenuação da mesma. Uma vez que não se tem o controle deste processo de interferência, torna-se mais conveniente eliminar este e feito completamente introduzindo-se perdas suficientes no dielétrico, como por exemplo no vidro, em que a superfície exter na pode ser esmerilhada. Sob tais condições o campo no interior do tubo permanece inalterado pela espessura da parede do mesmo. Na análise teórica do fenômeno este efeito de interferência é completamente eliminado considerando-se a espessura da parede infinita.

Em seguida, passamos à abordagem de alguns guias de onda comumente empregados na investigação experimental, an<u>a</u> lizando com maior detalhe o guia de onda cilíndrico metálico, uma vez que este foi o que utilizamos em grande parte de nossas medidas.

2-2 - Análise dos Modos e Constantes de atenuação em Guias de Onda Cilíndricos Metálicos.

Consideremos um guia de onda metálico cilíndrico de diâmetro interno 2a. Tomemos $\varepsilon_0 = \mu_0$, as constantes de permissividade elétrica e permeabilidade magnética do meio interno; sejam ε e μ_0 as referidas grandezas para o meio externo.0 esboço do guia se encontra na figura 2-1.



Fig. 2-1 - Guia de onda cilíndrico metálico

A resolução das equações de Maxwell, sujeita às condições de contorno do guia de onda, determinam soluções que se caracterizam por representar diferentes distribuições espaciais de campo eletromagnético com diferentes constantes de propagação. Tais soluções são denominadas modos de propagação da radiação eletromagnética, os quais são classificados como:

> Modos Transversais Circulares Elétricos TE_{om} Modos Transversais Circulares Magnéticos TM_{om} Modos Híbridos EH_{nm}; |n| ≥ 1

O modelo teórico desenvolvido por Marcatili

Schmeltzer (2.3) fundamenta-se nas hipóteses de que o diâmetro do guia de onda é muito maior que o comprimento de onda da radiação propagante. A análise se restringe aos modos de propagação de baixa ordem e consequentemente de baixas perdas, uma vez que, como veremos, os modos de ordem superior apresentam perdas maiores que os de ordem inferior.

Assume-se ainda que a constante de atenuação y é aproximadamente igual a encontrada para as ondas planas.

As condições mencionadas acima se traduzem nas expressões matemáticas (2-1) e (2-2).

onde
$$n_0 = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$$
, $K = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ (2-1)

 $|(-\frac{\gamma_{nm}}{\kappa}) - 1| << 1$ (2-2)

 $K = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ é a constante de propagação no espaço livre.

 U_{nm} é a m-ésima raiz da equação $J_{n-1}(U_{nm}) = 0$ onde J_n é a função de Bessel de ordem n; e m e n são inteiros que caracterizam o modo de propagação.

 $n_0 = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$ é o índice de refração complexo do meio externo (material que constitui o guia de onda).

 γ_{nm} é a constante de propagação axial do modo caracterizado pelos inteiros n e m.

Utilizando as aproximações descritas acima, tem-se para o guia cilíndrico os conjuntos de soluções a seguir:

Modos Transyersais Circulares Elétricos
$$TE_{om}$$
; $(n = 0)$

$$\begin{cases}
E_{Oom} = J_1 \left(-\frac{u_{om} r}{a} \right) e^{i \left(\gamma_{om} Z - \omega t \right)} \\
H_{rom} = -\sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} E_{Oom} \\
H_{zom} = -i \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} -\frac{u_{om}}{Ka} J_0 \left(-\frac{u_{om} r}{a} \right) e^{i \left(\gamma_{om} Z - \omega t \right)} \\
No interior do guia de onda \\
Para o meio externo temos:
\end{cases}$$

$$\begin{cases}
E_{Oom} = -1 \\
H_{rom} = \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} \\
H_{zom} = -i \sqrt{\frac{\varepsilon_0 / \mu_0}{r_0}} \\
H_{zom} = -i \sqrt{\frac{\varepsilon_0 / \mu_0}{r_0}} \\
H_{zom} = -i \sqrt{\frac{\varepsilon_0 / \mu_0}{r_0}} \\
\end{bmatrix} \frac{i u_{om}}{K \sqrt{ar \left(n_0^2 - 1 \right)} J_0(u_{om})} e^{i \left[K_e(r-a) + \gamma_{om}^2 - \omega t \right]} \end{cases}$$

Modos Transversais Circulares Magnéticos TM_{om} ; (n= 0)

$$E_{rom} = J_{1} \left(\frac{u_{om} r}{a} \right) e^{i(\gamma_{om} Z - \omega t)}$$

$$H_{\Theta om} = \sqrt{\epsilon_{o}/\mu_{o}} E_{rom}$$

$$E_{zom} = \frac{i u_{om}}{Ka} J_{o} \left(\frac{u_{om} r}{a} \right) e^{i(\gamma_{om} Z - \omega t)}$$
Para a main interna as suiz

(2-4)

ca o meio interno ao guia.

Para o meio externo temos:

$$E_{rom} = \frac{-1}{n_o^2}$$

$$E_{zom} = \sqrt{n_o^2 - 1} > \frac{i u_{om} J_o (u_{om})}{K \sqrt{ar} (n_o^2 - 1)} e^{i [K_e (r-a) + \gamma_{om}^2 - \omega t]}$$

$$H_{\Theta om} = -\sqrt{\epsilon_o/\mu_o}$$

Modos Hibridos EH_{nm} ($n \neq 0, m \ge 1$)

 $-E_{\theta nm} = J_{n-1} \quad (\frac{u_{nm}r}{a}) \quad \cos(n\Theta) = i \quad (\gamma_{nm}Z - \omega t)$

$$E_{rnm} = J_{n-1} \left(\frac{-u_{nm}r}{a} \right) \sin(n\Theta) e^{i(\gamma_{nm}Z - \omega t)}$$

 $H_{\Theta nm} = \sqrt{\epsilon_0/\mu_0} E_{rnm}$

2 - 5)

 $H_{\rm rnm} = -\sqrt{\epsilon_{\rm o}/\mu_{\rm o}} E_{\rm Onm}$

 $E_{znm} = -i \frac{u_{nm}}{Ka} J_n \left(\frac{u_{nm}r}{a}\right) \sin(n\Theta) e^{-i(\gamma_{nm}Z - \omega t)}$

$$H_{znm} = - \sqrt{\epsilon_0/\mu_0} \cot(n\theta) E_{znm}$$

Para o interior do guia

As linhas de campo elétrico para diferentes modos de propagação do guia de onda cilíndrico metálico encontram-se esquematizados na figura 2-2.



Fig. 2-2 - Linhas de campo elétrico para os modos de propagação de um guia de onda cilíndrico

As linhas de campo elétrico dos modos transversais elétricos circulares são círculos concêntricos centrados no eixo z. As linhas de campo magnético dos modos transversais mag néticos circulares são círculos concêntricos centrados no eixo z com o campo elétrico contido em planos radiais. Os modos hibridos apresentam campo elétrico e mag nético tridimensionais, com componentes axiais no meio interno relativamente pequenas, quando comparadas com as componentes transversais. Estes modos são portanto quase transversais. A constante de atenuação, dada pela parte imaginária da constante de propagação γ_{nm} para os modos transversais elétricos circulares pode ser escrita na forma (2.4):

$$\alpha_{nm} = \frac{8.686 R_s(\lambda_0)}{\eta \cdot a} \left[\frac{n^2}{u' \frac{2}{nm} - n} + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{-1/2} dB/m$$

Onde:

$$\begin{split} R_{s}(\lambda_{0}) &= \text{ resistividade superficial} \\ n &= \text{ impedância do vácuo} \\ n &= 376,73 \quad \Omega \\ u'_{nm} & \tilde{e} a m-\tilde{e}sima raiz diferente de zero da derivada da \\ n-\tilde{e}sima função de Bessel J'_{n} (u'_{nm}) \\ \lambda_{c} &= \text{ comprimento de onda de corte para o modo TE}_{nm} \\ \lambda_{c} &= \frac{2\pi a}{u'_{nm}} \\ \lambda_{o} &= \text{ comprimento de onda no vácuo.} \end{split}$$

Na tabela 2-1 apresentamos alguns valores para a resistividade superficial $R_s(\lambda_0)$

Alumínio $3,26 \times 10^{-7} (C_0/\lambda_0)^{1/2} \Omega$ Cobre $2,61 \times 10^{-7} (C_0/\lambda_0)^{1/2} \Omega$ Latão $5,01 \times 10^{-7} (C_0/\lambda_0)^{1/2} \Omega$

Tabela 2-1 - Resistividade Elétrica para alguns Metais e Liga Metálica Ref. - (2.5)

(2-6)

 $C_0 = Velocidade da luz no vácuo$

 $C_0 = 2,997925 \times 10^8 \text{ m/seg}$.

O valor de α_{nm} em m⁻¹ pode ser obtido a partir do valor em dB/m utilizando-se a relação

$$\alpha_{nm} (dB/m) = 4,343 \alpha (m^{-1})$$
 (2-7)

Para a condição expressa na equação 2-1, a equação 2-6 pode ser escrita como:

$$\alpha (TE_{nm}) = \frac{8,686 R_{s}(\lambda_{0})}{\eta a} \left[\frac{n^{2}}{u'_{nm}^{2} - n^{2}} + \left(\frac{\lambda_{0}}{\lambda_{c}}\right)^{2} \right] d B/m$$
(2-8)

As Figuras 2-3 e 2-4 mostram a constante de atenuação dos diferentes modos para um guia de onda de cobre de diâmetro i<u>n</u> terno de 7,6 mm e um guia de onda de latão de 22 mm de diâmetro interno respectivamente.

Da equação 2-8 e das figuras 2-3 e 2-4 vemos que para um comprimento de onda dado, o modo de propagação que apr<u>e</u> senta perda menor é o TE_{01} . Nota-se ainda que para regiões de comprimento de onda onde não se verifica a hipótese estabelecida pela equação (2-1) as perdas são muito grandes.

Na figura 2-5 apresentamos a atenuação do modo TE₀₁ em função do comprimento de onda para diversos valores do diâmetro do tubo para guias cilíndricos de cobre.



Fig. 2-3

Constante de atenuação para os modos transversais elétricos circulares p<u>a</u> ra um guia de onda de cobre de 7,6 mm de diâmetro interno, em função do com primento de onda da radiação pro pagante.



Fig. 2-

Constante de atenuação para os modos transversais elétricos para um guia de onda cilíndrico de latão de diâmetro interno de 22 mm em função do comprimento de onda da radiação propagante.





Nas figuras 2-6 e 2-7 apresentamos os resultados obtidos para o guia de cobre de diâmetro de 19 mm, destacando a região espectral de 70 a 1500 µm e de 100 a 700 µm.

A constante de atenuação α_{nm} para os modos transversais magnéticos TM_{nm} é dada pela relação:

$$\alpha(TM_{nm}) = \frac{8,686 R_s(\lambda_0)}{\eta \cdot a} \left[1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{CM}}\right)^2\right]^{-1/2} dB/m \qquad (2-9)$$

onde $\lambda_{CM} = 2 \Pi a/u_{nm}$

Na figura 2-8 apresentamos resultados obtidos por nos para um guia de onda de 7,6 mm de diâmetro, os quais podem ser comparados com a literatura (figura 2-9; 2.6).Nas figuras 2-10 e 2-11 apresentamos os valores da constante de atenuação em



função do comprimento de onda para os modos $\mathrm{TM}_{\mathrm{nm}}$ em um guia de

Fig. 2-6 - Atenuação para os modos transversais elétricos para um guia de onda cilíndrico de cobre de 19 mm de diâmetro interno. (Região de 70 a 1500 µm.)



Fig. 2-7 - Atenuação para os modos transversais elétricos para um guia de onda cilí<u>n</u> drico de cobre de 19 mm de diâmetro interno (Região 100 a 700 µm).





de diâmetro interno. (Região espectral de 100 a 700 um).



27



A equação 2.9 pode ser aproximada por:

$$\alpha(TM_{nm})_{o} = \frac{8,686 R_{s}(\lambda_{o})}{\eta \cdot a} d B/m$$
 (2-10)

quando $\lambda_{\alpha} << 2a$

Das figuras 2-8 - 2-10 vemos que a atenuação é a mesma para todos os modos quando λ_0 << 2a. A medida que o comprimento de onda da radiação propagante torna-se considerável quando comparado com o diâmetro do guia de onda, a constante de atenuação passa a diferir, para um dado comprimento de onda,
de um modo para outro. Isto se justifica, quando consideramos a figura 2-2 onde são apresentados as distribuições espaciais de campo no interior do tubo. Vemos que os modos de ordem mais baixa apresentam maior confinamento da radiação na região próxima do eixo do guia. A medida que temos um acrésci mo na quantidade de radiação se propagando próxima às paredes, maior serão as perdas, e consequentemente a atenuação do modo de propagação.

2- 3- Constantes de Atenuação para Guias de Ondas Cilíndricos Dielétricos.

Para os guias de material dielétrico, o índice de refração δ é geralmente real e independe do comprimento de onda da radiação eletromagnética. Para frequências bem maiores que a frequência de corte as constantes de atenuação podem ser escritas na forma:

$$\alpha_{\rm nm} = 8,686 \left(\frac{u_{\rm nm}}{2\pi}\right)^2 \frac{\lambda_0^2}{a^3} F(\delta) \, dB/m$$
 (2-11)

onde $F(\delta)$ é dada por:

 $F(\delta) = \frac{\delta^2}{\sqrt{\delta^2 - 1}} \text{ para os modos transversais elétricos TE}_{om}$ $\frac{\delta^2}{\sqrt{\delta^2 - 1}} \text{ para os modos transversais magnéticos TM}_{om}$ $\frac{\delta^2 + 1}{2\sqrt{\delta^2 - 1}} \text{ para os modos hibridos EH}_{nm} (n \neq 0)$

28

(2-12)

Como vemos, a atenuação do guia de onda é inversamente proporcional ao cubo do comprimento do raio do guia. De<u>s</u> ta feita as perdas podem se tornar tão pequenas quanto se que<u>i</u> ra fazendo com que o raio do guia de onda seja muito grande quando comparado com o comprimento de onda da radiação (a>> λ_0). Observa-se ainda que o índice de refração δ contribui de maneira diferente para a atenuação dos modos transversais magnéticos e elétricos, e modos híbridos "Quasi-Transversais". S<u>e</u> gundo Marcatíli e Schmeltzer (2.3) isto pode ser explicado f<u>a</u> cilmente se fizermos as seguintes considerações:

1a. Os modos transversais elétricos TE_{om} podem ser considerados compostos de ondas planas incidindo em um ângulo razante em relação à superfície que constitue a interface en tre os dois meios, com polarização perpendicular ao plano de incidência. Sabe-re, a partir das leis de refração que quão maior seja o valor do índice de refração, maior é a intensidade da radiação refratada.

Na figura 2-12 apresentamos a dependência da constante de atenuação com o comprimento de onda na região de 70 μm a 1500 μm, para um guia de onda cilíndrico de quartzo fu<u>n</u> dido, para os quatro modos transversais elétricos de ordem mais baixa.

Observa-se a dependência quadrática da constante de atenuação com o comprimento de onda. Para os modos transversais elétricos de ordem mais alta, a atenuação é maior que para os modos transversais elétricos de ordem menor. Para um dado comprimento de onda a diferença entre asconstantes de atenuação de um modo $TE_{om} = TE_{om} + 1 \stackrel{é}{=} maior$ quanto maior for o comprimento de onda em questão.



2a. Os modos transversais magnéticos TM_{om} podem também ser considerados, como compostos por ondas planas, com o vetor campo elétrico contido no plano de incidência. Para va lores do índice de refração δ, próximo da unidade, o percentual de radiação refletida é pequeno, sendo grande, por tanto, as perdas por refração. O mínimo de radiação refratada ocorre para o valor do índice de refração igual a √2. Na figura 2-13 apresentamos a dependência da constante de atenuação para os modos transversais magnéticos, com o

tzo fundido (δ = 1,9665) de 19mm de diâmetro.



Fig. 2-13 - Constante de atenuação α_{om} (TM) para os modos trans versais magnéticos para guia de onda de quartzo fun dido (δ = 1,9665) de 19 mm de Diâmetro.

Observa-se o comportamento quadrático na dependência da constante de atenuação com o comprimento de onda. Para um dado comprimento de onda fixo, a atenuação é maior para os modos transversais magnéticos de ordem maior, sendo que a diferença entre os valores de $\alpha(TM_{om})$ e $\alpha(TM_{om} + 1)$ cres ce a medida que o valor do comprimento de onda cresce.



Fif. 2-14 - Constante de atenuação para os modos TE_{01} , TM_{01} e EH₁₁ para guia de onda cilíndrico, de quartzo fun dido (δ = 1,9665), de 19 mm de diâmetro.



Fig. 2-15 - Constante de Atenuação para os modos TE₀₁, TM₀₁ e -EH₁₁ para guia de onda cilíndrico dielétrico______. (δ = 1,73) de 19 mm de Diâmetro).

Observa-se das figuras 2-14 e 2-15 que o modo de propaga ção de perda menor é o modo quase-transversal EH_{11} se δ < 2,02. Para δ > 2,02 o modo de propagação que apresenta perda menor é o TE_{ol} . Este resultado é apresentado na fi gura 2-16, onde a dependência da constante de atenuação com o comprimento de onda é apresentada para a região es pectral entre 70 μ m a 1500 μ . Uma vez que a maioria dos vidros empregados na confeção dos tubos apresentam índice de refração por volta de 1,5, o modo que se propaga nas cavidades laser de guia de onda dieletrico é o EH₁₁. Quando comparadas as atenuações dos modos

 TE_{01} para um guia de onda metalico (Fig. 2-6) e EH₁₁ pa ra um guia de onda dielétrico (Fig. 2-15) vemos que as perdas por propagação são maiores para o guia dielétrico, contudo se estivermos interessados em obter um feixe de radiação eletromagnética, com polarização definida. utilizando-se uma cavidade de guia de onda, necessitamos operar modo EH11. Desta feita a utilização de guias de onda no dielétrico com índice de refração $\delta < 2,02$ se justifica quando o fator potência de saída não for o mais importante, mas sim a radiação apresentar uma direção de pola rização bem definida. Veremos nos próximos capítulos que tal propriedade da radiação gerada é muito importante quando se estuda a espectroscopia ao meio ativo laser.



diâmetro 19 mm.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO II

(2.1)	H. Kolgenik, T. Li, Applied Optics 5, 1550, (1966).
(2.2)	J.D. Jackson," Classical Eletrodynamics", John Wiley
	and Sons (1974).
(2.3)	A.J. Marcatili and R.A.Schmeltzer, The Bell System
. • • •	Tecnical Journal 43, 1783 (1964).
(2.4)	J.P. Crenn, IEEE Vol. MTT-27, nº 6 (1979).
(2.5)	A. Morimaga, App.Opt. Vol 20, nº 14, 2395 (1981).
(2.6)	H.P. Röser, M. Yamanaka, R. Watienbach and G.V. Schultz,
¥ Č	I.J. of Infrared and Millimeter Waves, Vol.3, nº 6,839 (1982).
(2.7)	Born and Wolf,"Principles of Classical Optics", Pergamon
	Press (1975).

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO MEIO ATIVO

3.1 - Estrutura e Modos Fundamentais de Vibração da Molécula de CH_zOH

Estudos espectroscópicos e químicos efetuados com a molécula de CH₃OH já haviam estabelecido a estrutura da mesma em 1951 (3.1), a qual se encontra esquematizada na figura 3.1.



Fig. 3-1 - Estrutura Geral da Molécula de CH_3OH (Ref. 3.1)

O grupo metil (CH₃) é bastante semelhante ao grupo metil presente na molécula de metano (CH₄) ou nos haletos de metila, dos quais se sabe que a distância C - H é cerca de e o ângulo H - C - H é aproximadamente igual ao 1,10 A ângulo tetraédrico de 109⁰ 28". A distância entre os átomos de carbono e oxigênio foi determinada a partir de resultados ob tidos para moléculas similares utilizando-se técnicas de difra ção de elétrons, sendo cerca de 1,44 Å. O átomo de oxigênio en contra-se bastante próximo do eixo de simetria da molécula, mas

não sobre o mesmo. O eixo de simetria é definido como sendo a "linha" que passa pelo átomo de carbono e o centro de gravidade dos três átomos de hidrogênio.

A distância O - H é da ordem da distância O - H na molécula de água ou seja 0,958 Å, sendo o ângulo C - O - H aproximadamente 105⁰.

Desta feita, a molécula de álcool metilico pode ser considerada um pião quasi-simétrico. A partir de considerações gerais pode-se prever que a molécula apresenta doze modos v<u>i</u> bracionais fundamentais, os quais são apresentados na tabela (3-1).

Seis desses modos são similares aos modos dos hal<u>e</u> tos de metila: os estiramentos simétrico e anti-simétrico do radical CH₃, as deformações simétrica e anti-simétrica do rad<u>i</u> cal CH₃, o modo "balanço do radical CH₃ e o estiramento C - O.

Desses modos, os dois modos anti-simétricose o modo balanço do radical CH₃ aparecem como pares (doublets) devido a pequena assimetria da molécula. As componentes desses pares (doublets) são denotados por A' e A", (tabela 3-1), para simetrias par ou impar com respeito a reflexões no plano COH.

Os três modos restantes são associados com o grupo OH : estiramento O - H, dobramento C - O - H e torção O - H.

As frequências dos modos vibracionais fundamentais estão localizados entre 200 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹, sendo que o e<u>s</u> pectro eletromagnético neste intervalo tem sido estudado com grande detalhe desde meados da década de 30 (3.4).

Uma das determinações do espectro de absorção de r<u>a</u> diação infravermelho da molécula de CH₃OH que permaneceu por

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Borden e Barker	Barnes e Hallam	Serralla (3.	ach et al 3)	
	(3.1) Vapor	(3.2) Matriz	Vapor	Matriz	
Estiramento A' OH	3683	3667,3	3681,5	3667,0	ν ₁ (a'), ν(OH)
Estiramento Assimétrico A' CH ₃	2978	3005,3	2999,0	3005,5	ν ₂ (a'), ν(CH ₃) Assimétrico
Estiramento Assimétrico A" CH ₃	2978	2961,9	2970 - 4	2961,5	ν _g (a"), ν(CH ₃) Assimétrico
Estiramento Simétrico A' CH ₃	2845	2847,9	2844,2	2847,5	$v_3(a')$, $v(CH_3)$ Simétrico
			1479,5		
Deformação Assimétrica A' CH ₃	1477	1474,1	1477,2	1473,0	ν ₄ (a'), ^δ (CH ₃) Assimétrico
Deformação Assimétrica A" CH ₃	1477	1465,8	1465 - 3	1466,0	ν ₁₀ (a"), δ(CH ₃) Assimétrico
Deformação Simétrica A' CH ₃	1455	1451,4	1454,5	1451,5	$v_{5}(a'), \delta(CH_{3})$ Simétrico
Dobramonto At OU	1740	1775	1339,5	1774 0	
DODI AMERICO A ON	1340	1335	1332,0	1334,0	$^{\circ}6^{(a')}, ^{\circ}(coh)$
Balanço A" CH ₃		1157	1145 ± 4	• .	ν ₁₁ (a"), γ (CH ₃)
Balanço A' CH ₃		1076,7	1074,5	1076,5	ν ₇ (a'), γ _{//} (CH ₃)
Estiramento A' CO	1034,2	1034,0	1033,5	1033,5	ν ₈ (a') ν(CO)
Torção A'' OH		240	· · · · · ·	271,5	ν ₁₂ (a''), τ (OH)

Tabela 3-1 - Modos vibracionais da molécula CH OH Unidade cm^{-1}

muito tempo como referência para trabalhos que a sucederam foi a realizada por A. Borden e E.F. Barker (3.5), no qual foram r<u>e</u> solvidos sete dos doze modos de vibração apresentados na tabela 3-1. Trabalhos mais recentes foram realizados por A. J. Barnes e H.E. Hallam (3.2) e por A. Serrallach et al (3.3), nos quais foram utilizadas técnicas criogênicas. Barnes e Hallam estudaram matrizes de argônio e CH_3OH a baixas temperaturas no intervalo espectral de 2000 cm⁻¹ a 20 cm⁻¹. Com a resolução aumentada devido a supressão da estrutura rotacional tornouse possível identificar as frequências correspondentes aos doze modos normais de vibração.

Serrallach et al observaram as frequências fundamentais juntamente com um número de combinações de frequências e sobretons, utilizando a técnica de isolamento da molécula de CH_3OH em uma matriz de argônio a temperatura do hélio líquido. Eles conseguiram reproduzir os resultados obtidos por Barnes e Hallam, com excessão dos modos balanço do radical metil A'', o qual não foi observado, e o modo torção O - H o qual foi observado em 271,5 cm⁻¹ em vez de em 240 cm⁻¹.

Nos experimentos realizados com a molécula de CH₃OH na fase gasosa, os resultados são compatíveis com os obtidos por Borden e Barker.

3.2 - O Modo Estiramento C - O

Uma das principais razões do sucesso da técnica de bombeamento óptico da molécula da CH_3OH por lasers de CO_2 é a forte absorção da banda de 9,6 µm pelo modo vibracional estiramento C - O. Na figura (3-2) apresentamos a superposição do espectro do modo estiramento C - O e a banda de emissão do laser de CO₂.





O espectro de absorção da molécula de CH₃OH para o modo estiramento C - O obtido pela técnica criogênica do isolamento em matriz de argônio se encontra esquematizado na figura (3-3), apresentando algumas linhas resolvidas.



Fig. 3-3 - Espectro da molécula de CH₃OH (isolada na matriz de argônio a temperatura do Hélio líquido) na região do modo estiramento C - O. Resoluções sugeridas: 1053 cm⁻¹ dímero; 1043 cm⁻¹ multímero, 1034 cm⁻¹ monômero etc. (Ref. 3.2).

Sobreposta a esta banda vibracional, bem como a to das as outras apresentadas na tabela 3-1, existe uma estrutu ra espectral rotacional, devido aos graus de liberdade de rotação existente para cada estado vibracional. As transições na região espectral do infravermelho ocorrem na realidade entre estados que são combinações entre estados de rotação e vibração. A banda rotacional da molécula de CH_3OH , determinada por Borden e Barker, para o modo vibracional estiramento C - O se encontra na figura 3-4.

80 www.www.www. Absorc 60 40 20 980 1000 1040 1060

Fig. 3-4 - Estrutura Rotacional do Modo Vibracional Estiramento C - O (Ref. 3.5).

Este espectro é similar ao observado para as molécu las com estrutura de pião simétrico rígido, tais como os haletos de metila. Os estados rotacionais são caracterizados pe los números quânticos J, correspondente ao momento angular to tal; K, correspondente a projeção do momento angular total по eixo de quasi-simetria da molécula. Uma vez que para o estiramento C - O o momento de dipolo envolvido na transição se en contra praticamente ao longo do eixo de quasi-simetria da molécula a, nenhum torque é exercido sobre o mesmo e portanto K permanece inalterado. Portanto esperava-se uma banda paralela sim ples com os ramos P, Q e R correspondentes as regras de sele para o momento de dipolo : $\Delta J = -1$, 0, 1 no espectro de ção absorção. Isto realmente foi observado por Borden e Barker e

se encontra apresentado na figura 3-4.

Estes resultados permaneceram como os de maior res<u>o</u> lução até Woods ter publicado sua tese de doutoramento no ano de 1970 (3.7). Desta feita a complexidade do espectro to<u>r</u> nou-se evidente (fig. 3-5).



Fig. 3-5 - Espectro de absorção da molécula de CH₃OH, para o mo do Vibracional estiramento C - O tirado a - 50°C apresentando as linhas de bombeio do Laser de CO₂ superpostas. (Ref. 3.8).

As linhas que aparecem na figura 3-4 são na realidade multipletos, cada um cobrindo um intervalo de 1 cm⁻¹,com o número de componentes aumentando com o valor de J.

Para que possamos compreender a origem desses mult<u>i</u> pletos, devemos considerar a estrutura molecular do álcool m<u>e</u> tílico com maior detalhe.

A complexidade do espectro advem da existência de um grau de liberdade interno pelo qual o radical OH pode girar em torno do eixo de simetria do radical metil (CH₃) sob a ação de um potencial de impedimento originado pela presença dos três atomos de hidrogênio localizados nos vértices da base de um tetraedro. Este potencial é periódico com período igual a $2\pi/3$.

Segundo J.S. Koehler e D.M. Dennison (3.3), o p<u>o</u> tencial de rotação impedida (potencial de impedimento) pode ser escrito na forma

$$V = \frac{1}{2} H(1 - \cos 3Y)$$
 (3-1)

onde H é a altura do potencial e Y é o ângulo que mede a rotação do radical hidroxil (OH) em relação ao radical metil (CH_z). A altura H do potencial foi determinada por D.G. Burkhard e D.M. Dennison, sendo igual a $374,82 \text{ cm}^{-1}$ (3.10). Se considerarmos a altura H do potencial infinita, os níveis torcionais da molécula seriam os do oscilador harmônico com os níveis de energia caracterizados pelo número quântico n, o qual poderia assumir os valores: 0, 1, 2, 3, ..., sendo n triplamente dege nerado devido as três posições equivalentes do radical hidroxil em relação ao radical metil. A altura finita remove a degenerescência por efeito tunel, sendo necessário um número quântico adicional $\tau = 1, 2, 3, \beta$ para caracterizar o estado quântico da molécula. Desta feita um estado quântico da molé cula de CH₂OH fica caracterizado pelos números quânticos n, τ, K, J, v. O modelo que tem sido utilizado para explicar al gumas das transições que ocorrem em um laser de CH₃OH bombe<u>a</u> do opticamente, é o denominado modelo de torção-rotação, o qual será apresentado sucintamente a seguir.

3.3 - O Modelo Torção - Rotação

Neste modelo assume-se que a energia correspondente a vibração, rotação total e torção do radical OH, pode ser expressa em forma de uma expansão em série de potências de J(J + 1) (3.4):

 $E(n, \tau, K, J)^{V} = E_{Vib}^{V} + W^{V}(n, \tau, K) + B^{V}(n\tau K) J (J + 1) - -D^{V}(n\tau K) J^{2}(J + 1)^{2} - H^{V}(n\tau K) J^{3}(J + 1)^{3} + (Desdobramento)$ devido a assimetria) (3-2)

Onde E_{vib}^{v} denota a energia correspondente ao mov<u>i</u> mento vibracional da molécula. Para o estado fundamental vibr<u>a</u> cional (v = 0), os coeficientes da expansão acima (equação 3-2) podem ser expressos em termos dos parâmetros moleculares e constantes fenomenológicas de interação (3.11); assume-se que a interação vibração-rotação pode ser tomada em conta assumi<u>n</u> do que a mesma dependa de v. Adotando a nomenclatura de (3.4) omitiremos os índices superiores sempre que possível.

Os coeficientes da expansão (3-2) podem ser escritos na forma:

$$B(n\tau K) = \frac{1}{2} (B + C) + F_{v} < 1 - \cos 3\gamma > + G_{v} < P_{\gamma}^{2} >$$

+ $L_{v}K < P_{\gamma} > - D_{JK}K^{2} + b(n\tau K)$ (3-3)

 $D(n\tau K) = D_{JJ} - d(n\tau K)$

$$W(n\tau K) = \frac{1}{2} V_{3} < 1 - \cos_{3}\gamma > + F < P_{\gamma}^{2} > +$$

+ [A - $\frac{1}{2}$ (B + C)] K² + $\Delta E(n\tau K)$ (3-5)

Onde γ é o ângulo correspondente ao movimento de rotação interna, P_{γ} é o momento canonicamente conjugado. As grandezas entre < > são os valores esperados das mesmas para os estados de rotação interna.

45

(3-4)

Adotando-se o sistema de coordenadas cartesianas a b c, com o eixo a passando pelo centro de massa da moléc<u>u</u> la, paralelo ao eixo de simetria do radical metil (CH_3), e os eixos b e c perpendiculares ao eixo a, com o eixo b co<u>n</u> tido no plano COH; podemos escrever as constantes B, C, F e A em termos dos momentos de inércia.

$$B = \frac{I_{b}}{I_{b}^{2} + I_{ab}^{2}} \cdot \frac{\hbar}{4\pi} - \frac{1}{I_{b}} \frac{\hbar}{4\pi}$$
(3-6)

$$\bar{\mathbf{C}} = \frac{1}{\mathbf{I}_{c}} \frac{\hbar}{4\pi}$$
(3-7)

$$F = \frac{I_a I_b - I_{ab}^2}{I_{a1} I_{a2} I_b - I_{a2} I_{ab}^2} \cdot \frac{\hbar}{4\pi} = (\frac{1}{I_{a1}} + \frac{1}{I_{a2}}) \frac{\hbar}{4\pi}$$
(3-8)

$$A = \left(\frac{I_a + I_b}{I_a I_b - I_{ab}^2} - \frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2}\right) \cdot \frac{\hbar}{4\pi} - \frac{1}{I_{a1} + I_{a2}} \frac{\hbar}{4\pi}$$
(3-9)

Onde I_{a2} é o momento de inércia do radical CH₃ e I_{a1} ≡ I_a - I_{a2}: As expressões aproximadas se aplicam se o pequeno momento de inércia transversal I_{ab} é desprezado.

Os termos F_v , $G_v \in L_v$ levam em conta a parte d<u>e</u> pendente de J dos efeitos de distorção centrifuga devido ao movimento de rotação interna. Os termos D_{JJ} e D_{JK} correspondem ãs constantes de estiramento centrifugo do rotor rigido. Os dois primeiros termos da equação (3-5) são os valores esper<u>a</u> dos do potencial de rotação interna (potencial de impedimento) e da energia cinética devido a este movimento, encuanto que o termo $\Delta E(n\tau K)$ corresponde a todas as contribuições residuais independentes de J. Este termo pode ser escrito na forma:

$$\Delta E(n_{\tau}K) = \frac{1}{2} V_{6} < 1 - \cos 6\gamma > - D_{KK}K^{4} + K_{1}K^{3} < P_{\gamma} >$$

+
$$K_2 K^2 < P_{\gamma}^2 > + K_3 K < P_{\gamma}^3 > + K_4 < P_{\gamma}^4 > + K_5 K^2 < 1 - \cos 3\gamma >$$

+ $K_6 K < P_{\gamma} (1 - \cos 3\gamma) > + w(n\tau K)$ (3-10)

Onde V_6 mede o desvio do potencial de impedimento de uma perfeita senóide. O termo D_{KK} corresponde a constante de estiramento centrífugo do rotor rígido e os termos envolven K_1 a K_6 são os denominados termos de Kirtman os quais do me dem os efeitos de distorção centrífuga independentes de J de vido a rotação interna. Devido a simetria tríplice do potencial de impedimento, os estados de rotação interna podem ser classificados de acordo com suas propriedades de simetria sob operações do grupo pontual C_3 como: estados E_1 , A, e E_2 para τ_{-} + K = 3N, 3N+1, e 3N+2, respectivamente, sendo N um inteiro. Para todos os estados a pequena assimetria da molécula intro. duz um deslocamento nas linhas o qual pode ser calculado por meio de teoria de perturbação de segunda ordem. Este deslocamen to é incluído através dos termos b(nτK), d(nτK) e w(nτK). Pa ra uma molécula tipo pião simétrico, os estados +K e -K são degenerados, porém a assimetria faz com que haja, para K≠0, um desdobramento dos estados A em A⁺ e A⁻. Este desdobramento aumenta com J e decresce rapidamente com o acréscimo de Segundo (3.12) este desdobramento pode ser expresso como: Κ.

$$S(J, K) = S(K) \frac{(J + K)!}{(J - K)!}$$
 (3-11)

onde S(K) pode ser calculado por teoria de pertur

bação. Para qualquer valor de K, $E_1 e E_2$ são níveis bastante separados devido ao acoplamento entre as rotações internas e externas. Contudo os níveis $E_1(\stackrel{+}{}K) e E_2(\stackrel{+}{}K)$ permanecem inalterados enquanto a simetria tríplice não é quebrada,

Os parâmetros que aparecem na Hamiltoniana do modelo torção-rotação se encontram tabelados na tabela 3-2.

3.4 - Regras de Seleção para Transições Torcionais-Rotacionais

Uma vez que a molécula de álcool metilico apresenta componentes do momento de dipolo elétrico ao longo dos eixos a e b cujos valores são consideráveis, (vide tabela 3-2), as r<u>e</u> gras de seleção para transições rotacionais em um dado estado vibracional são menos restritivas que as transições vibracionais rotacionais para o estiramento C-O. As regras de seleção para as transições paralelas envolvendo μ_{II} são:

 $\Delta J = 0, \pm 1 \quad e \quad \Delta K = \Delta n = \Delta \tau = 0 \quad (3-12)$

Para as transições envolvendo o momento de dipolo perpendicular μ_b , o qual é associado com o radical hidroxil (OH) as regras de seleção são:

 $\Delta K = \pm 1 \mod \Delta n$ arbitrário e ΔK determinado de m<u>a</u> neira a se preservar a simetria interna por rotação. Além di<u>s</u> so, a cada uma dessas transições da banda-Q associa-se uma transição do tipo P e R correspondendo a uma mudança simultânea de $\Delta J = \pm 1$. Para Δn par, o desdobramento dos estados obedecem as regras:

 $+ \pm \text{para} |\Delta J| = 1 \text{ e} \pm + \overline{+} \text{ para} \quad \Delta J = 0 \quad (3-13)$

		·	
	снзон	CH ₃ OH	Unidada
	Estado Fundamental	· Estiramento C-O	OUTGAGe
Ia	34,003856	34,2828(26)	$Kg m^2 x 10^{-47}$
I _c	35,306262	35,6380(26)	$Kg m^2 x 10^{-47}$
I _{ab}	-0,1079	-0,1079	$Kg m^2 x 10^{-47}$
I _{al}	1,2504	1,2523(8)	$Kg m^2 x 10^{-47}$
I _{a2}	5,3331	5,3334(8)	$Kg m^2 x 10^{-47}$
E _{Vib}	0	1030,084 (3)	cm ⁻¹
v ₃	371,21	392,35(30)	cm^{-1}
v ₆ -	-0,52	-0,52	cm ⁻¹
D _{KK}	$0,38 \times 10^{-4}$	$0,38 \times 10^{-4}$	cm ⁻¹
K ₁	$-0,48 \times 10^{-4}$	$-0,48 \times 10^{-4}$	cm ⁻¹
K ₂	$-18,41 \times 10^{-4}$	$-18,41 \times 10^{-4}$	cm ⁻¹
К ₃	$-53,73 \times 10^{-4}$	$-53,73 \times 10^{-4}$	cm ⁻¹
К.4	$-85,50 \times 10^{-4}$	$-85,50 \times 10^{-4}$	cm^{-1}
К ₅	$137,07 \times 10^{-4}$	137,07x10 ⁻⁴	cm ⁻¹
. ^K 6	$67,85 \times 10^{-4}$	67,85x10 ⁻⁴	cm ⁻¹
K ₇	0	0	cm^{-1}
F _v	$-2,389 \times 10^{-3}$	$-6,546 \times 10^{-3}$	cm^{-1}
G _v -	$-1,168 \times 10^{-4}$	$-1,67 \times 10^{-4}$	cm^{-1}
L _v	$-2,26 \times 10^{-6}$	$-2,26 \times 10^{-6}$	cm^{-1}
D _{JK}	$9,54 \times 10^{-6}$	$9,54 \times 10^{-6}$	- cm ⁻¹
DJJ	1,6345x10 ⁻⁶	1,6345x10 ⁻⁶	cm^{-1}
μ _a	2,952	3,055	$Cm \times 10^{-30}$
μ _b	4,80	4,80	$Cm \times 10^{-30}$
-		• • • •	· · · · . =

Tabela 3-2 - Parâmetros moleculares da molécula de CH₃OH. Os mo mentos de inércia podem ser convertidos em uma · A² dividin do-se os números da tabela por 1,660531. Os momentos de dipo lo são convertidos em Debye dividindo-se os valores da tabe la por 3,33564. (Ref. 3.4).

enquanto que o contrário ocorre para An ímpar.

 3.5 - Efeitos de Polarização da Radiação de Bombeio sobre a Radiação IVL Gerada

Quando se emprega radiação eletromagnética linearmente polarizada para o bombeio óptico, verifica-se que a radia ção infravermelho longínquo emitida é linearmente polarizada, com direção de polarização paralela ou perpendicular a direção de polarização da radiação de bombeio (3-13). Se um ressonador aberto é empregado isto é somente consequência da anisotro pia de interação entre a radiação de bombeio e as moléculas do meio ativo, sendo que o estudo da polarização da radiação gera da, neste caso, fornece informação a respeito das transições en volvidas. Segundo (3.13) a interpretação do que se observa ex perimentalmente é bastanto intuitiva quando se lança mão do mo delo clássico do pião simétrico. Consideremos a interação entre a radiação de bombeio e uma coleção de moléculas do meio ativo laser com momento de dipolo elétrico µ e uma distribuição isotrópica de momento angular. Se o momento angular de uma molé cula se encontra orientado ao longo do campo de bombeio \vec{E} , 0 campo "vera" um dipolo oscilante com frequência vyb de vibração apenas e portanto induzira principalmente transições Q, nas o momento angular permanece inalterado. Por outro lado, quais se o momento angular for ortogonal ao campo de bombeio E, o cam po "verá" um dipolo oscilante com frequência $v_{vib} \pm v_{rot}$ e portanto induzirá principalmente transições do tipo P ou R, nas quais a magnitude do momento angular se altera.

Um argumento similar conduz a uma relação entre a

polarização da radiação gerada e orientação da molécula emiss<u>o</u> ra.

O que foi escrito acima a respeito da polarização relativa entre o campo de bombeio e o campo gerado pode ser colocado na seguinte relação :

$$\Delta J_{\text{bombeio}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \begin{cases} par \rightarrow // \\ (3-14) \\ impar \rightarrow \rfloor \end{cases}$$

onde ^{AJ} bombeio ^e ^{AJ} emissão denotam a mudança nos estados de momento angular J induzidas pela radiação de bombeio e pela transição geradora de radiação IVL.

A regra acima (3-14) é válida para piões simétricos e assimétricos. Convém salientar que no caso de se empregar um ressonador tipo guia de onda, devido as múltiplas reflexões das radiações do bombeio e IVL, a polarização da saída é determinada pelos vínculos impostos pelas condições de contorno (3.14).

3.6 - Caracterização das Transições Laser IVL para a molécula de CH_zOH

A disponibilidade de um grande número de dados experimentais bem como a análise teórica sobre estes dados permitiram o ajuste numérico e experimental dos coeficientes que aparecem na equação (3-2), das constantes moleculares das equações (3-3 - 3-10), o que permitiu a caracterização de um grande número de transições lasers IVL da molécula de CH_zOH (3.4).

Na tabela 3-3 apresentamos a relação das linhas emitidas pela molécula de CH₃OH cujas transições foram caract<u>e</u> rizadas. O número de onda da radiação de bombeio corresponde ao

da linha, sendo que em alguns casos são fornecidos centro os deslocamentos em relação ao centro das linhas (offsets), logo. abaixo do respectivo valor para o número de onda. As transições de emissão dos estados 025 apresentam os indices u l para designar as transições para as componentes superior е ou inferior da dupla (Doublet), enquanto que os indices + ou componentes do desdobramento que ocorre referem-se as đe vido a assimetria do estado A.

Linha de Bombeio	Número de onda de Bombeio(cm ⁻¹)	Tipo de Simetria	Transição de Absorção	Transição de Emissão	Número de onda de Emissão (cm ⁻¹)
R _o (14)	107,646490	E	R(039,29)	039,30→29	47,634874
5 ¥	•	T	· · · · ·	039→018,30	51, 529607
			· · · ·	039,30→018,29	99,199981
R ₀ (10)	1071,883766	E ₁	R(0210,26)	0210,27→26	42,929683
		-		0210→039,27	60,685781
			_ · ·	0210,27→039,26	103,602901
P _o (10)	1055, 625066	A	R P(025,8) ^X	016,7→025,6 ^ℓ	46,65
		-	• •	016,7→025,6 ^u	45,83
		· .		016→025,7 ^u	34.52
P _o (12)	1053, 923503	A	R P(025,9) ^x	016,8→025,7 ^ℓ	48,33
	+0,0000	-		016,8 →025,7 ^u	47, 322770
			·	016 →025,8 ^u	34,41
P ₀ (12)	1053,923503	A	R(025,13 ^k)	025,14ℓ→13 ^ℓ	22,20
	+0,0030			025,14 ^ℓ →034,14	38,24
	· ·			025,14 ^ℓ →034,13	60,90
P _o (16)	1050,441282 ·	A	R(010,10)	010,10→9	15,940
	+0,0021			010,11→10	17,526375
				010,11→031 ⁺ ,10	8,172206
P ₀ (22)	1045,021669	E ₁ F	R(033,17) ^{CO+2CO}	033,18→17	28,861069
Ð		. 1		033,18→012,17	46, 846644

Linha de	Número de onda de	Tipo de	Transição de	Transição de	Número de onda
Bombeio	Bombeio(cm ⁻¹)	Simetria	Absorção	Emissão	Emissão (cm ⁻¹)
P _o (34)	1033,487999	А	Q(125,9)	125,9→8	14,297508
9	₽0,0 008			125,9→016,10	141,820579
				125 → 016,9	157,804522
			 	125→034,9	236,4
•	·	· • - · -	· · · · . · · · · ·	125,9→034,8	250,474487
				234,8→125,9	124,5
		•	·	134,9→1 25,9	42,09
			· -	016,9→025,8 ^u	52,431263
· ·			· .	016,9≁025,8 ^ℓ	53,671355
	• •			016,9→025,9 [£]	39, 363649
			· ·	016,9→025,9 ^u	37,924304
				016,10→025,9 ^ℓ	55, 347575
	· · ·			016,10→025,9 ^u	53,908241
		•		016,10→025,10 ^ℓ	39,439490
		·		016,10→025,10 ^u	37, 802053
				034,8→013,7	34, 19
P ₀ (34) ¹	1033, 487999	А	Q(016,6)	016,6→025,5 ^ℓ	48,64
5	+0,0040			016,6→025,5 ^u	48,01
P _o (36)	1031,477430	E,	Q(018,16)	018,16→15	25, 505733
	+ 0,0008	لا	•	018→027,1 6	58, 624765 ·
			·	018,16→027,15	84,150935
	·		· · ·	018,15→14	23,918714
•	· · ·		-	027,15→14	23,935
			•	027,15→036,15	49,41
P _o (36)'	1031,477430	A	Q(0310,18)	0310→019,18	61,68 .
	-0,0027			0310,18→019,17	90,42
P _q (36)"	1031,477430	E ₂	Q(0110,17)	0110→029,17	73,69
	-0, 0030			0110,17→029,16	100,73
P _q (38)	1029, 442092	Α	^Q Q(016,10) ^X	016,10+9	16,0 14602
			. •	016,10→025,9 ^ℓ	51,775487
· · ·		-		016,10→025,9 ^u	50,336162
				016,10 →025,10 ^ℓ	35,867385
			•	016,10→025,10 ^u	34,229989

Número de onda de Bombeio(cm ⁻¹)	Tipo de Simetria	Transição de Absorção	Transição de Emissão	Número de onda de Emissão (cm ⁻¹)
986,567352 +0,0009	A.	P(034 ⁺ ,26)	$034^+, 25 \rightarrow 24$ $034^+, 25 \rightarrow 013^-, 25$	39,818455 21,320902
1048,141	E ₂	R(123,8)	034 ,25→013 ,24 123,9→8 123,9→014,10	61,337076 14,25 147,3
1046,380	E2	R(032,7)	123,9→014,9 032,8→7	163,3 12,78
1044,591	A	R(031 ⁺ ,6)	032→011,8 032,8→011,7 031 ⁺ ,7→6	13,89 26,60 11,09
1033,303	E ₁	Q(015,8)	031 ⁺ ,7→010,6 015→024,8	20,83 28,31
	Número de onda de Bombeio(cm ⁻¹) 986,567352 +0,0009 1048,141 1046,380 1044,591 1033,303	Número de onda Tipo de de Bombeio(cm^{-1}) Simetria 986,567352 A +0,0009 4 1048,141 E2 1046,380 E2 1044,591 A 1033,303 E1	Número de onda de Bombeio (cm ⁻¹)Tipo de de SimetriaTransição de Absorção986,567352 +0,0009A E_2 P(034 ⁺ ,26) +(034 ⁺ ,26) (034 ⁺ ,26) (034 ⁺ ,26)1048,141E 2R(123,8)1046,380E 2R(032,7)1044,591A E 1033,303R(031 ⁺ ,6)1033,303E 1Q(015,8)	Número de onda de Bombeio (cm ⁻¹)Tipo de de MetriaTransição de AbsorçãoTransição de Emissão986,567352A $+0,0009$ P(034 ⁺ ,26) $034^{+},25 + 24$ $034^{+},25 + 013^{-},25$ $034^{+},25 + 013^{-},25$ $034^{+},25 + 013^{-},25$ $034^{+},25 + 013^{-},24$ 1048,141E 2 R(123,8)123,9 + 8 123,9 + 014,10 123,9 + 014,91046,380E 2 R(032,7)R(032,7) 032,8 + 7 032 + 011,8 032 + 011,71044,591A R(031 ⁺ ,6)R(031 ⁺ ,7 + 6 031 ⁺ ,7 + 010,61033,303E 1Q(015,8)015 + 024,8 015 + 024,8

Tabela 3-3 - Transições laser IVL da molécula de CH₂OH. (Ref. 3.4)

Das 156 linhas apresentadas pela molécula de CH₃OH, 66 foram caracterizadas em diversos trabalhos, e catalogadas em (3.4). A principal dificuldade em se conseguir caracterizar to das as transições se deve a falta de fontes de bombeio que permi tam fazer uma varredura contínua no espectro de absorção da molécula. Esforços tem sido feito neste sentido, de tal forma que num futuro bastante próximo a caracterização completa dos proces sos envolvidos na geração de radiação IVL será tarefa quase que rotineira.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO III

- (3.1) D.G. Burkhard and D.M. Dennison, Phys. Rev. Vol. 84, n° 3, 408, 1951.
- (3.2) A.J. Barnes and H.E. Hallam, Trans. Faraday Soc. 66, 1920, 1970.
- (3.3) A Serrallach, R. Meyer and Hs. H. Günthard, J. Mol. Spectrosc. 67, 244, 1974.
- (3.4) J.O. Henningsen, Molecular Spectroscopy by FIR Laser Emisson, in Infrared and Millimeter Waves, Vol. 5 Coherent Sources and applications Part I, Edited by K.J. Button Academic Press, 1982.
- (3.5) A. Borden and E.F. Barker, J. Chem. Phys., 6, 553, 1938.
 (3.6) J.O. Henningsen, IEEE J. Quant. Elect. QE-13, 248, 1977.
 (3.7) D.R. Woods, PhD Thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- (3.8) E.J. Danielewicz Jr. and P.D. Coleman, IEEE J. Quant. Elec., QE-13, 6, 485, 1977.
- (3.9) J.S. Koehler and D.M. Dennison, Phys. Rev., 57, 1006, 1940.
- (3.10) D.G. Burkhard and D.M. Dennison, J.Mol. Spec., 3, 299, 1959.
- (3.11) R.M. Lees and J.G. Baker, J. Chem. Phys. 48, 5299, 1968.
 (3.12) E.V. Ivash and D.M. Dennison, J. Chem. Phys. 21, 1804, 1953.
- (3.13) T.Y. Chang and T.J. Bridges, Opt. Commun. 1, 423, 1970.
 (3.14) M. Yamanaka, H. Tsuda and S. Mitani, Opt. Commun. 15, 426, 1975.

CAPITULO IV

ESTUDO EXPERIMENTAL

4.1 - Introdução

Montamos duas experiências para a obtenção de radi<u>a</u> ção IVL a partir do bombeamento óptico de gases a baixa pressão. Em uma das experiências efetuamos medidas de algumas 1inhas da molécula de álcool metílico (CH₃OH) utilizando uma cav<u>i</u> dade guia de onda. Em seguida, levantamos curvas da potência de saída em função da pressão do gás na cavidade guia de onda, para algumas das linhas da molécula de CH₃OH.

Na outra montagem experimental utilizamos uma cav<u>i</u> dade Fabry-Perot onde efetuamos medidas da potência da saída em função da pressão do gás para a molécula de 13 CH₂F₂, e medidas de comprimento de onda para a molécula de CD₃OH. Os resultados obtidos são descritos nas páginas seguintes.

4.2 - Descrição do Laser IVL com Cavidade Guia de Onda

A cavidade do laser de IVL consiste em um guia de onda cilindrico de cobre de 1,8 m de comprimento por 19 mm de diâmetro, cuja parede interna foi polida no sentido de se mini mizar as perdas de radiação por propagação. Nas extremidades do guia de onda encontram-se dois espelhos circulares planos paralelos. Um dos espelhos consiste em um disco de cobre de 50 mm de diâmetro por 10 mm de espessura em cujo centro foi feito um orifício cônico de 5 mm de diâmetro em uma das faces đo disco e 1,5 mm na face oposta, a qual fica voltada para o interior

da cavidade. Um segundo orifício, este cilíndrico, de 2 mm de diâmetro se encontra localizado a 8 mm do centro, medido ao longo de um raio do disco. A face voltada para o interior da cavidade foi polida de maneira a se obter alta refletividade.

Este espelho se encontra fixo, tendo por finalid<u>a</u> de acoplar a cavidade com o meio externo.

Na extremidade oposta do guia encontra-se um espelho obtido a partir da deposição de ouro sobre um substrato circular de vidro de faces planas de 22 mm de diâmetro por 5 mm de espessura. Este espelho se encontra sobre o pino móvel de um micrômetro tendo por finalidade sintonizar a cavidade em um dado comprimento de onda.

A cavidade óptica se encontra conectada a dois blocos terminais de alumínio (Fig. 4-1) de 0,15m x 0,127m x 0,88m nos quais foram feitas cavidades cilíndricas de 57 mm de diâme tro centradas com uma das faces, as quais tem por finalidade abrigar o sistema de vedação de vácuo na cavidade óptica do l<u>a</u> ser e os espelhos. Nas faces laterais os blocos apresentam or<u>i</u> ficios para a entrada e saída de gás, e medidores de pressão.

A estrutura é mantida rígida por três barras de aço inox, as quais conectam os dois blocos terminais. Entre os dois blocos terminais existem dois suportes de alumínio prov<u>i</u> dos de parafusos que permitem posicionar o guia de onda na horizontal, evitando que o mesmo se curve.

O controle do fluxo de gás é obtido por meio de uma válvula de agulha Edwards modelo LBIB (controle fino);a pressão do interior da cavidade é medida através de um detetor p<u>i</u> rani - 10 - Edwards. Desta feita tem-se o controle dos parâme



Fig. 4-1 - Esquema dos blocos terminais do laser com cavidade guia de onda mostrando os espelhos fixo e movel.

S œ

tros relevantes a obtenção da ação laser.

4.3 - Descrição do Laser IVL com Cavidade Fabry-Perot

A cavidade Laser Fabry-Perot consiste em dois espelhos côncavos de ouro de 1,4m de raio de curvatura, distanciados de 1m. Esta cavidade se encontra montada sobre dois blo cos terminais de alumínio, sustentados por três barras de aço inox. Os blocos possuem orifícios laterais para a entrada e saída de gás, medidores de pressão e controladores de fluxo.

O vácuo é selado através de anéis de borracha que se ajustam perfeitamente ao tubo de vidro de pirex de 0,94m de comprimento por 75mm de diâmetro, o qual une os dois blocos terminais. Um esboço da cavidade é apresentado na figura (4-2).



Fig. 4-2 - Esboço da cavidade Fabry-Perot utilizada nas medidas de Comprimento de Onda para a Molécula de CD₃OH.

Um dos espelhos côncavos apresenta um orifício cen 1 mm de diâmetro e se encontra fixo, tendo por tral de fina lidade acoplar a radiação proveniente do laser de bombeio com a cavidade óptica. Na extremidade oposta encontra-se outro 0 espelho concavo montado sobre um pino movido por um micrômetro de alta precisão (0,5 µm/divisão), o qual tem por finalidade sintonizar a cavidade de maneira a amplificar-se uma determinada linha emitida pela molécula do meio ativo. Próximo aos espelhos côncavos existem dois diafragmas (iris) cuja fina lidade é selecionar o modo transversal de oscilação da radiação eletromagnética gerada. Próximo ao espelho côncavo de entrada (fixo) se encontra um espelho plano de ouro posicionado uma haste movel na direção perpendicular ao eixo da casobre vidade, obtido a partir do corte em 45⁰ de um bastão cilíndrico de cobre de 6 mm de diâmetro. Este espelho tem por finalidade acoplar a radiação IVL com o meio externo.

Na posição intermediária entre os dois espelhos, e<u>n</u> contra-se conectado ao tubo pi:ex, um microfone (Archer -- electret condenser mike element) para efetuar-se medidas de absorção de radiação infravermelho pelas moléculas do meio at<u>i</u> vo, por intermédio do efeito fotoacústico.

A pressão no interior da cavidade é medida por meio de um detetor pirani - 10 (Edwards). A pressão é controlada por uma válvula de agulha (Edwards - modelo OS1D).

4.4 - Descrição do Laser de CO₂

O laser de CO₂ consiste em um tubo de vidro pirex de 15 mm de diâmetro por 2,01 m de comprimento concêntrico a um outro tubo de pirex de 31 mm de diâmetro. Na região entre os tubos circula água com o propósito de refrigeração.

Nas extremidades do tubo existem dois blocos terminais de alumínio sustentados por três barras de invar. Os blocos apresentam orifícios laterais para entrada de gás e medida de pressão. O gás flui através do tubo no sentido extremidades centro, saindo por um orifício do tubo situado na posição intermediária entre as extremidades. Ambos os blocos apresentam diafragmas para a seleção de modos transversais de propagação da radiação gerada.

A cavidade óptica é formada por um espelho de ZnSe (Seleneto de Zinco) de 85% de refletividade e uma grade de difração de 100 linhas por milímetro, de ouro.

O espelho de ZnSe se encontra montado sobre uma c<u>e</u> râmica pizoelétrica com propósito de sintonização da cavidade. A grade de difração se encontra montada no interior de uma cavidade em um cilindro de cobre, movel por meio de um micrômetro. O cilindro apresenta canais internos por onde circula água para a refrigeração da grade.

Entre os dois blocos terminais existem três suportes providos de parafusos para sustentação e alinhamento do tu bo do laser. Os eletrodos utilizados são os comumente empregados em lâmpadas de neon. Um esquema geral do laser é apresentado na figura (4-3). Os detalhes são apresentados no Apê<u>n</u> dice II.

4.5 - Montagem Experimental com Laser IVL Guia de Onda

A montagem experimental encontra-se esquematizada na Figura (4-4). A radiação infravermelho proveniente de um laser de CO, operando em regime continuo incide sobre um conjunto de espelhos M_1 , M_2 , M_3 e M_4 , os quais focalizam a mesno orifício central do espelho de entrada da cavidade ma do laser IVL de guia de onda. Os espelhos M_1 , M_2 , e M_4 são pl<u>a</u> nos, sendo M₃ côncavo com raio de curvatura de 2m. A radiação visível (6328 Å) proveniente de um laser HeNe incide sobre os espelhos $M_5 = M_6$, os quais tem por finalidade fazer com que o caminho óptico da radiação visível seja coincidente com а radiação infra vermelho proveniente do laser de CO₂, a partir da lâmina de NaCl. Tal coincidência é necessária para propósitos de alinhamento das cavidades ópticas e monitoração da po do feixe IV. sição

A lâmina de NaCl se encontra posicionada de mane<u>i</u> ra que a normal a superfície da mesma forme o ângulo de Brewster com feixe IV (condição de reflexão mínima).

A radiação IV, modulada por um chopper modelo 192 da companhia Princeton Applied Research, incide na cavidade de guia de onda, gerando radiação IVL por bombeio óptico do meio ativo.

A radiação IVL gerada é acoplada como meio externo por meio de um orifício excêntrico do espelho de entrada, sobre




Fig. 4-4 - Montagem experimental utilizando o laser IVL de cavidade guia de onda.

o qual se encontra uma janela de quartzo de 15 mm de espessura, sendo em seguida desviada por um espelho plano de cobre na direção de um detetor Golay da Companhia Oriel (Golay Pneumatic Infrared Detector).

O sinal elétrico gerado é lido no "Display" de um osciloscópio modelo D44 da companhia Tektronix. Desta feita p<u>o</u> demos efetuar medidas de comprimento de onda para algumas linhas emitidas pela molécula de CH_3OH , bem como medidas da intensidade do sinal IVL em função da pressão na cavidade para algumas linhas das moléculas de CH_3OH e ${}^{13}CH_2F_2$.

4.6 - Montagem Experimental com Laser IVL Fabry-Perot

A montagem experimental utilizando a cavidade Fabry -Perot é análoga a montagem com a cavidade guia de de o<u>n</u> da . A radiação proveniente de um laser de CO₂ incide sobre um conjunto de espelhos M₁, M₂, M₃ e M₄, sendo M₁, M₂, M₃ planos, e M₄ concavo com raio de curvatura igual a 0,35m. O espelho M₅ é móvel e tem por finalidade desviar a radiação IV na direção de um analisador de espectro, da Companhia Opt. Eng. (CO₂ Spectrum Analyzer), para identificação da linha de bombeio.

A radiação IV modulada, é focalizada no orifício existente no centro do espelho de entrada, de maneira a se ter um acoplamento otimizado. A radiação IVL gerada é refletida para o meio externo por meio de um espelho plano de ouro fixo sobre uma haste movel na direção perpendicular ao eixo da cavidade.

Este espelho foi obtido a partir do corte em 45⁰, polimento e deposição de ouro em uma haste de cobre de 6 mm de

diâmetro. Desta feita pode-se, variando a posição do espelho, otimizar o acoplamento com o meio externo para os diferentes comprimentos de onda gerados, bem como para os difere<u>n</u> tes modos transversais de propagação da radiação IVL.

A radiação IVL é focalizada, por meio de um espelho parabólico sobre um detetor Golay. O sinal gerado é envia do para um osciloscópio Tektronix modelo D44 e para um ampli ficador Lock-in modelo 5101 da Companhia Princeton Applied Research. O sinal amplificado é enviado para a base Y de um registrador X-Y modelo 7046B da Companhia Hewlett Packard. А X do registrador recebe o sinal proveniente do cir coordenada cuito elétrico constituído por uma bateria de 9 volts e um po tenciômetro. O potenciômetro encontra-se conectado através đe uma polia de borracha a "cabeça" do micrômetro que desloca 0 espelho movel da cavidade IVL. O micrômetro é deslocado por um motor cuja velocidade pode ser controlada trocando-se as polias de transmissão. Desta feita tem-se a escala horizontal do registrador X-Y calibrada em microns.

Este arranjo foi utilizado para medidas de compr<u>i</u> mento de onda da radiação IVL gerada pela molécula de CD₃OH. O esquema da montagem experimental encontra-se na figura (4-5).

4.7 - Apresentação dos Resultados Experimentais

Na tabela 4-l apresentamos a relação das linhas emitidas na região IVL pela molécula de CD₃OH quando bombeada pelas linhas da banda 10P do laser de CO₂.



Fig. 4-5 - Esquema da montagem experimental com laser IVL com cavidade Fabry-Perot utilizado nas medidas de comprimento de onda da radiação emitida pela molécula de CD₃OH.

linha da) Domboio	Potência		D-1		
Bombeio	(nm)	de Bom-	(um)	ção Re-	CD 30H	Sinal IVL
		(wätts)		lativa	m Torr	(Volts)
P ₁ (4)	10,441	13,5	127,3	11	170	0,17
P ₁ (6)	10,458	18,5	84,5	11	140	0,16
P _I (8)	10,476	20	,196,5	11	200	10,8
P _I (10)	10,494	21	108,7	11	200	4,0
P _I (12)	10,513	20	219,0	11	90	0,25
P _I (12)	10,513	201 - S	253,0	11	90	0,20
P _I (14)	10,532	22	103,0	11	180	1,0
P _I (16)	10,551	21 .	203,5	11	110	0,6
P _I (18)	10,571	24	290,0	<u> </u>	190	95,4
P _I (18)	10,571	24	144,0	· // :	200	3,0
P _I (18)	10,571	23	288,3	11	180	142,9
P _I (20)	10,591	24,5	89,8	11	140	0,3
P _I (20)	10,591	24,5	433,6	11	130	22,8
P ₁ (20)	10,591	24,5	310,7	11	130	18,9
·P _I (22)	10,611	25	259,0	11	200	1,5
P _I (24)	10,632	19	287,0	//	140	50,4
P _I (24)	10,632	19	273,1	· L	140	9,8
P _I (24)	10,632	19	524,6	Ţ	185	33,6
P _I (26)	10,653	20	482,7		. 80	1,6
P ₁ (28)	10,675	19	276,7	11	165	81,8
P _I (28)	10,675	19	189,0	11	150	122,8
P _I (28)	10,675	19	598,6	Ţ	160	. 5,0

•.

• .

		6

Linha de	λ Bombeio	Potência	∖่т∨л	Polariza-	Pressão	• Sinal
Bombeio	(Jun)	de Bom- beio <u>(watts)</u>	(mu)	ção Re- lativa	CD _z OH m Torr	IVL (Volts)
P _I (32)	10,719	19	148,0	11	190	34,7
P ₁ (32)	10,719	19	216,2	. 11	220	42,4
P _I (32).	10,719	19	329,5	· 	160	55,0
P _I (36)	10,765	18	215,6	11.	220	126,0
P _I (36)	10,765	18	205,8		· 220	125,0
P _I (40)	10,812	18	234,8	· 11	80	2,5
P _I (40)	10,812	18	231,1	11	130	3,2
P _I (42)	10,836	16,5	188,8	11	150	38,1
P ₁ (42)	10,836	16,5	516,5	11	130	30,0
			· .	100 A. A. A. A.		

Tabela 4-1 - Linhas emitidas pela molécula de CD₃OH quando bom beada pelas linhas da banda 10P do laser de CO₂. A cavidade óptica utilizada para as medidas foi a Fabry-Perot descrita no início do capítulo.

Os valores apresentados na tabela 4-1 para o sinal IVL em volts, foram calculados a partir da calibração de cartões de cartolina de 0,4 mm de espessura, os quais foram utilizados como atenuadores no sentido de se evitar a saturação do detetor Golay.

Para se ter uma estimativa da potência de cada l<u>i</u> nha emitida, deve-se levar em conta as curvas de transmissão para uma janela de quartzo de 1,5 mm de espessura e para uma janela de diamante de 1 mm de espessura do detetor Golay (Apê<u>n</u> dice III).

As linhas menos intensas apresentam potências da

ordem de 330 µwatts.

As medidas de comprimento de onda foram feitas levando-se em conta que a largura das linhas emitidas são bem menores que a separação entre dois modos longitudinais consecutivos. Desta feita foi possível utilizar a própria cavidade como interferômetro. A distância entre dois picos consecutivos, 1an cados em um papel pelo registrador X-Y, é igual ao comprimento de onda da radiação, dividido por dois. Fazendo o micrômetro uma distância L bem maior que λ , obtém-se um gran varrer de número de modos longitudinais e portanto tem-se uma medida razoavelmente precisa ($\Delta\lambda \simeq 0.5\%$ dependendo de λ e do número de modos longitudinais) do comprimento de onda.

Passamos em seguida a apresentar a dependência do sinal IVL em função da pressão do gás na cavidade óptica para as moléculas de CH₃OH (cavidades guia de onda e Fabry-Perot), e ¹³CH₂F₂ (Cavidade Fabry-Perot), nas Figuras 4-6 a 4-14.



Fig. 4-6 - Dependência do sinal de saída do laser de CH₃OH, cavidade guia de onda, com a pressão do gás no interior da cavidade, para a linha de 96,5 μm. (linha de bombeio-R_{II}(10)).



Fig. 4-7 - Dependência do sinal de saída do laser de CH₃OH, cavidade Fabry-Perot, com a pressão do gás no interior da cavidade, para a linha de 96,5 μm. (linha de bombeio - R_{II}(10)).

A comparação das figuras 4-6 e 4-7 permitem verifi car que para a linha de 96,5 µm o laser de cavidade guia de on da oscila a pressões menores que o laser de cavidade Fabry-Perot. Isto evidencia que os processos de desexcitação do nível inf<u>e</u> rior laser são mais eficientes para a cavidade Fabry-Perot construída. O mesmo resultado se verifica para os comprime<u>n</u> tos de onda de 232 µm e 392 µm, apresentados nas figuras 4-8

a 4-11.



Fig. 4- 8- Dependência do sinal de saída do laser de CH₃OH, ca vidade guia de onda, com a pressão do gás no interior da cavidade para a linha de 232,9 μm. (linha de bombeio - R_{II}(10))

[.]73



Fig. 4- 9- Dependência do sinal de saída do laser de CH₃OH, cavidade Fabry-Perot, com a pressão do gás no interior da cavidade, para a linha de 232,9 µm. (linha de bom beio - R_{II}(10)).



Fig. 4-10- Dependência do sınal de saída do laser de CH₃OH, cavidade guia de onda, com a pressão do gás no int<u>e</u> rior da cavidade, para a linha de 392 µm, (linha de bombeio - P_{II}(36)).





Fig. 4-12- Dependência do sinal de saída do laser de ¹³CH₂F₂, cavidade Fabry-Perot, com a pressão do gás no interior da cavidade, para a linha de 393,6 µm. (1inha de bombeio - P_{II}(6)).



Fig. 4-13 - Dependência do sinal de saída do laser de CH₃OH, c<u>a</u> vidade Fabry-Perot, com a pressão do gás no interior da cavidade, para a linha de 1223,7 μm. (linha de bombeio - P_{II}(16)).



Fig. 4-14 - Dependência do sinal de saída do 1aser de ¹³CH₂F₂, cavidade Fabry-Perot, com a pressão no gás no int<u>e</u> rior da cavidade, para a linha de 1223,8 μm.(linha de bombeio - P_{IT}(32)).

A comparação do resultado da figura acima com o da figura 4-13 permite-nos concluir que não só a geometria da cavi dade óptica é o fator preponderante na caracterização do compo<u>r</u> tamento do sinal de saída com a pressão do gás na cavidade, mas também parâmetros ligados juntamente com os níveis de energia envolvidos bem como com a molécula que constitui o meio ativo.

4.8 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

No estudo das constantes de atenuação para os diferentes modos transversais de propagação de radiação IVL nos guias de onda, conclui-se que para os guias de ondas cilíndricos metálicos o modo de propagação TE_{n1} é o que apresenta atenuamenor quando comparado com os modos de propagação de cāo ordem mais alta. Medidas experimentais no sentido de se verificar tal resultado podem ser realizadas utilizando-se espelhos híbri dos de acoplamento da radiação IVL com o meio externo. Tais es pelhos permitem a caracterização do modo de propagação dominante na cavidade uma vez que não destroem o perfil transversal do feixe no processo de acoplamento óptico, o que não se verifiquando o acoplamento se da por meio de orificios no espelho ca de saída.

A utilização de guias de onda dielétricos de mesmo diâmetro que os metálicos, juntamente com o acoplamento óptico por meio de espelhos híbridos permitem a comprovação dos resultados numéricos obtidos para o modo de propagação EH₁₁, bem como comparar estes resultados experimentais com os obtidos para os guias metálicos.

Estudo análogo ao que foi apresentado no cap<u>í</u> tulo III para a molécula de CH₃OH, permite identificar as tran<u>s</u> sições laser que ocorrem na molécula de CD₃OH. Tal estudo é de grande validade em espectroscopia uma vez que evidencia as dif<u>e</u> renças fundamentais entre os espectros de absorção e emissão de moléculas que diferem por sucessivas substituições isotópicas.

A análise da dependência da intensidade do sinal de

saída IVL com a pressão do gás na cavidade permite concluir que para as cavidades empregadas, a cavidade Fabry-Perot permite a ação laser IVL a pressões maiores, não só para as linhas apr<u>e</u> sentadas, mas sim para todas as quais efetuamos medidas exper<u>i</u> mentais. Convém salientar contudo que se tivessemos utilizado guias de onda de diâmetro menor, este resultado poderia ser o contrário, uma vez que estaríamos tornando o processo princ<u>i</u> pal de desexcitação do nível inferior laser mais eficiente, o qual se dá por colisões das moléculas do meio ativo com as p<u>a</u> redes do guia.

Sugere-se ainda para trabalhos futuros, medidas cuidadosas da potência de saturação da absorção para as linhas de bombeio uma vez que estas medidas são importantes na com preensão da dinâmica do processo de geração de radiação IVL.

APÊNDICE I

DETALHES DASPEÇASQUE CONSTITUEM O LASER DE CO2

Nas páginas que se seguem procuramos apresentar esquemas detalhados das peças que constituem o laser de CO₂, no sentido de tornar viável sua reprodução por aqueles que vierem a se interessar pelo mesmo.

Na Figura I-l apresenta-se um esboço geral dos dois blocos terminais, bem como de um dos três suportes das barras de invar e do tubo de plasma do laser. As partes constituintes são numeradas de 1 a 58, sendo apresentadas em detalhe nas figuras subsequentes.



LEGENDA DA FIGURA I-1

1	-	Peça de vedação do vácuo no interior da cavidade
2	-	Canal para anel de borracha (O-Ring)
3	÷	Anel de borracha (O-Ring)
4	-	Parafuso de fixação de 1 em 5
5	-	Suporte de fixação do tubo no bloco terminal
6	-	Parafuso de fixação de 5 em 7
. 7	-	Bloco terminal dianteiro
8	-	Orifício para entrada e saída de gás
9	-	Canal para anel de borracha (O-Ring)
10	-	Pedaço de aço para apoio do parafuso de marcação
11	-	Parafuso para marcar alinhamento da cavidade
12	-	Parafuso de fixação de 21-B em 7
13		Parafuso de fixação de 15 em 21-B
14	-	Canal para anel de borracha (O-Ring)
15	-	Suporte para vedação do vácuo e sustentação do espelho
16		Espelho
17	-	Parafuso de fixação de 15 em 18
18		Suporte de apoio do espelho
19	-	Suporte de vedação do vácuo e sustentação de 18
21B	-	Suporte para Iris, Espelho e Sistema de Vedação do Vácuo
30	-	Parafuso de fixação da barra de invar no bloco terminal
31		Barra de invar
32	-	Suporte de alumínio para barra de invar e tubo do laser
33A	-	Parafuso para sustentação e ajuste da posição do tubo
33B	-	Detalhe do parafuso 33-A
34	-	Ponta de nylon do parafuso 33-A
35		Cabeça do parafuso 33-A

36 - Parafuso de fixação da parte superior do suporte 32 37 - Parte superior do suporte 32 38 - Bloco suporte do cilindro que contém a grade de difração 39 - Pino suporte do cilindro que contém a grade de difração 40 - Tampa inferior do bloco 38, para vedação do vácuo 41 - Canal para anel de borracha (O-Ring) 42 - Tampa trazeira do bloco 38 43 - Cavidade do cilindro 44, para grade de difração 44 - Cilindro de cobre, no qual se encontra a grade de difração. 46 - Tampa superior do bloco 38, para vedação do vácuo. 47 - Canal para anel de borracha (o-Ring) 51 «- Tubo de cobre para refrigeração do cilindro 44 52 - Haste presa ao cilindro 44 movida pelo micrômetro 53 - Pino de apoio a sustentação vertical do cilindro 44 56 - Suporte para micrômetro 57 - Micrômetro

58 - Suporte para pino 53



1 Mot Alemere

Fig. I-2 - Detalhe da peça de vedação do vácuo no interior da cavidade



5 Mat . Auro

Fig. I-3 - Detalhe do suporte de fixação do tubo no bloco terminal









() MAL ANNU



(21B) 606/

Fig. 1-5 - Detalhe frontal do suporte para iris, espelho e sistema de vedação do vácuo.



Fig. I-6 - Detalhe do suporte para iris, espelho e sistema de vedação do vácuo (21-B) mostrando a cavidade no qual se encontra a iris.



Fig. I-7 - Suporte para a iris mostrando a haste utilizada para abrir e fechar a mesma.



24) Mater Hardo



Fig. I-8 - Detalhes das partes componentes da haste utilizada para abrir e fechar a iris.



Fig. I-9 - Detalhes da haste utilizada para abrir e fechar a iris, bem como do suporte de fixação da mesma ao bloco.



31 Not: Siver

Fig. I-10 - Detalhe da haste de invar



(32) l.: Akm

Fig. I-11 - Detalhe do suporte das barras de invar



Fig. I-12 - Detalhe dos parafusos suporte do tubo do laser







Fig. I-14 - Detalhes do bloco que contém o cilindro onde se localiza a grade de difração.





Fig. I-15 - Tampa traseira do bloco suporte do cilindro que contém a grade de difração



40 Mat. : Akminia

(16) Mat. : Aluminio

Fig I-16 - Tampa inferior do bloco suporte do cilindro que contém a grade de difração (40); tampa superior (46).



Fig. I-17 - Detalhes do bloco que contém o cilindro onde se localiza a grade de difração.



Fig. I-18 - Detalhe do pino suporte do cilindro que contém a iris.



Fig. 1-19 - Detalhes do bloco que contém o cilindro no qual se encontra a grade de difração.



Fig. I-20 - Detalhes do cilindro que contém a iris, mostrando o sistema de refrigeração, cavidade da grade de difração e pino suporte do cilindro.



Fig. I-21 - Detalhes do suporte de vedação do vácuo e sustentação do espelho (15), dos suportes (18) e (19).







Fig. I-23 - Detalhes do suporte do micrômetro (56) e haste (52), utilizada para movimentar o cilindro que contém a grade de di fração.





Fig. I-24 - Tampa da cavidade que contém a grade (43) especificação do micrômetro (57); e especi ficação do pedaço de aço para apoio do parafuso de marcação do alinhamento da cavidade.



Fig. I-25 - Detalhes da peça suporte do pino de sustentação vertical do cilindro no qual se encontra a grade de difração.




DET: SADA DO RESPRAMENTO EXCALA IN



DET.: ENTRADA DO RESFRIAMENTO ESCALA M



T O

BECCIO D-D DEE: CENTRALIZAÇÃO DO TUDO ESCALA VI

Fig. I-27 - Detalhes das partes constituintes do tubo de plasma do laser.

APÊNDICE II

CARACTERÍSTICAS DO DETETOR GOLAY

Utilizamos em nosso trabalho um detetor Golay Modelo 7500, provido de janela de diamante, fabricado pela Companhia Oriel.

Na Figura II-l apresentamos um esquema da câmara que contém o gás, o filme absorvedor de radiação, e a membrana espelhada.



Fig. II-1 - Esquema da câmara que contém o gás o filme absorvedor e a membrana es pelhada.

A câmara contendo gás de baixa condutividade térmica, é selada em um dos lados por uma janela de material trans parente a radiação que se quer detetar. A radiação incidente, modulada em intensidade por um chopper numa frequência que po de ser escolhida entre 5 e 25 Hz, é absorvida por um filme fi no de material preto de baixa capacidade térmica, o qual transfere imediatamente calor para as moléculas do gás originando uma onda de pressão no interior da câmara a qual provoca oscila ção da membrana espelhada existente na extremidade oposta da câmara. No sentido de se evitar que mudanças na temperatura am biente alterem o detetor, um canal fino conecta a câmara do gás com um reservatório do mesmo gás localizado no lado exte<u>r</u> no a câmara, do outro lado da membrana espelhada; tal que na ausência de radiação incidindo sobre o filme absorvedor a mem brana permanece relaxada.

Na Figura II-2 apresentamos um esquema do sistema óptico do detetor.



Fig. II-2 - Esquema do sistema óptico do detetor Golay

A luz proveniente de uma fonte (E) passa através de duas lentes (F) incidindo sobre uma grade (G) sendo focalizada sobre a membrana espelhada. A lente menisco (H) existente en a grade (G) e a membrana espelhada focaliza o feixe đe tre tal forma que na ausência de qualquer deformação da membrana es pelhada a imagem de uma parte da grade é superposta na outra parte da mesma grade. Se a imagem de um intervalo entre as 1inhas da grade coincide com o intervalo entre as linhas da grade, a luz é transmitida incidindo sobre um espelho (L) o qual desvia a mesma na direção de um detetor (K). A deformação da membrana espelhada produz uma mudança na relação entre a imagem da grade e a própria, alterando portanto a quantidade de luz incidente sobre o fotodetetor (Photo FET), o qual encontra-se acoplado a um amplificador. A fonte de radiação (E) é um L.E.D. estabilizado.

Na Figura II-3 apresentamos o gráfico da transmissividade em função do comprimento de onda para os diversos tipos de janelas.





APÊNDICE III

FONTE DE ALIMENTAÇÃO DO LASER DE CO2

Na Figura III-l apresentamos um esquema da fonte de alimentação do laser de CO₂ utilizada por nós,



Fig. III-1 - Esquema da fonte de alimentação do laser de CO₂.

A tensão da rede pode ser variada através de um variac, de 0 a 110 volts, sendo ligada à entrada de um transformador da marca Brasformer modelo BSP15 -110V_{rms} primário/ 10.000 V_{rms} secundário.

A saída é retificada por uma ponte de diodos formada por quatro diodos do tipo SKE 7500/3300 e um capac<u>i</u> tor de filtro de 0,5 μF. O sinal DC é aplicado aos braços do laser através de um bando de resistência de 235 KΩ em série com cada um dos braços.

As leituras de tensão e corrente são feitas atr<u>a</u> vés de galvanômetros calibrados.

Pretende-se em experiências futuras diminuir o "ripple"da fonte utilizando a técnica de comutação largamente empregada em fontes de baixa tensão. Esta técnica consiste em alimentar o transformador em uma frequência maior que a rede possibilitando desta feita grande redução do "ripple" para um mesmo capacitor de filtro.