

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida pelo aluno JOÃO AUGUSTO FACIN
e aprovado pela comissão julgadora

31/7/87

JOÃO AUGUSTO FACIN

Car. Ferrari

"DETERMINAÇÃO DE NOVAS LINHAS LASER-IVL USANDO
A MOLÉCULA CHD_2OH COMO MEIO ATIVO, BOMBEADO
ÓTICAMENTE POR LASER - CO_2 CW".

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin", da Universidade Estadual de Campi
nas, para a obtenção do título de Mestre em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari

Campinas - julho de 1987.

Classif. _____

Autor _____

V. _____

Tombo 53, 8604

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. TM

n.º ass. F 118 d

cc. v. ex.

n.º tombo IM1676 m

cm 000 292 712

Em homenagem à memória de minha
mãe e ao meu pai.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Carlos A. Ferrari pela amizade, incentivo, apoio e orientação que existiram ao longo de todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho de tese. Agradeço também pelas constantes discussões que me trouxeram esclarecimentos e novos conhecimentos;

- Ao Prof. Artêmio Scalabrin, pela amizade e discussões durante a realização deste trabalho;

- Ao Prof. Daniel Pereira pela amizade, sugestões, discussões e conhecimentos transmitidos;

- Ao Técnico Antonio J. Polaquini, pelas inúmeras discussões de caráter técnico, com as quais muito aprendi, pela amizade e constante disposição para a solução de problemas técnicos;

- À Secretária do Grupo Maria Luiza, pela colaboração;

- Aos colegas Bento, Mauro, Vilson, Marcos, Sasaki, Vinhas, Norberto, Carlos e Coutinho, pelas relações de amizade e excelente convívio durante todo esse tempo;

- Ao colega Bento, pelo auxílio na elaboração dos desenhos desta tese;

- À Inez, que teve a paciência de interpretar e datilografar os meus hieróglifos;

- Aos meus irmãos pelo apoio que me dispensaram;

- À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;

- Aos órgãos financiadores CNPq, FINEP e UNICAMP, pelo apoio financeiro.

Í N D I C E

ÍNDICE	a
ÍNDICE DE FIGURAS	b
RESUMO	c
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - SISTEMA LASER IVL	
II - 2.1 - Introdução	04
2.2 - Laser IVL	04
2.3 - Laser de Bombeio (CO ₂)	07
2.3.1 - Fonte de Alimentação Laser CO ₂	08
2.3.2 - Alinhamento	09
2.4 - Detecção da Radiação IVL	10
2.4.1 - Bolômetro	10
2.4.2 - Diodo Metal-Isolante-Metal (MIM)	12
2.4.3 - Célula Golay	14
2.5 - Aparelhagem Acessória	16
2.5.1 - Chopper	16
2.5.2 - Osciloscópio	17
2.5.3 - Lock-in	17
2.5.4 - Registrador	17
2.6 - Novas Linhas de Emissão IVL para a molécula CHD ₂ OH	18
CAPÍTULO III - COMPORTAMENTO DO MEIO ATIVO DO LASER IVL	
III - 3.1 - Introdução	23
3.2 - Modos de Propagação em um Meio Homogêneo de Índice de Refração n.	24
3.3 - Princípio Básico das Transições no Meio Ativo do Laser IVL.	27

3.4 - Processos de Relaxação	29
3.5 - Polarização de Radiação IVL	31
CAPÍTULO IV - TRATAMENTO TEÓRICO PARA A MOLÉCULA CHD ₂ OH	
IV - 4.1 - Introdução	33
4.2 - Tratamento Teórico para a Molécula CH ₃ OH	34
4.3 - A Molécula CHD ₂ OH	48
4.3.1 - Potencial de Impedimento	48
4.3.2 - Momentos de Inércia	50
CAPÍTULO V - NOVO MÉTODO DE MEDIÇÃO DE λ_{IVL}	
V - 5.1 - Introdução	52
5.2 - Método Usual de Medição de λ_{IVL}	53
5.3 - Interferômetro de Michelson	57
5.4 - Interferômetro de Michelson Acoplado ao Micrômetro do Laser IVL	59
5.4.1 - Método de Aferição do Micrômetro	63
5.4.2 - Alinhamento do Interferômetro	65
CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

(2.1) - Sistema Laser IVL	05
(2.2) - Perfil Laser IVL	06
(2.3) - Esquema Elétrico da Fonte de Tensão do Laser CO ₂	09
(2.4) - Sistema de Alinhamento do Laser IVL	10
(2.5) - Circuito Básico Empregado no Bolômetro	11
(2.6) - Estrutura do Bolômetro	11
(2.7) - Gráfico da Resposta pela Frequência do Bolômetro	12
(2.8) - Esquema de Detecção do Diodo MIM	13
(2.9) - Esquema da Célula Golay	14
(2.10) - Gráfico Sinal/Ruído em Função da Frequência de <u>Mo</u> dulação	15
(2.11) - Sistema de Registro do Sinal	16
(2.12) - Gráfico da Potência Relativa pelo Comprimento de Onda da Radiação IVL	22
(3.1) - Propagação do Feixe Gaussiano	25
(3.2) - Diagrama Parcial dos Níveis de Energia de Uma <u>Mo</u> lécula Poliatômica	27
(3.3) - Processo de Relaxação da Molécula do Meio Ativo IVL.	29
(3.4) - Superposição do Espectro de Emissão do Laser de CO ₂ com o de Absorção do Modo de Estiramento C-O do Metanol	32
(4.1) - Estrutura Geral do Alcool Metílico	34
(4.2) - Modos Normais de Vibração do Metanol na Fase de Vapor (Sómente Modos no Plano).	35
(4.3) - Frequência do Centro da Banda de Estiramento C-O do Metanol e Isótopos Superpostos ao Espectro de Emissão do Laser de CO ₂ .	37

(4.4)	- Momentos e Produto de Inércia da Molécula CH_3OH	39
(4.5)	- Triplo Potencial de Impedimento da Molécula CH_3OH	41
(4.6)	- Níveis de Rotação Interna do Alcool Metílico	45
(4.7)	- Molécula CHD_2OH .	48
(4.8)	- Possível Forma da Barreira de Impedimento do CHD_2OH Comparada à Barreira do CH_3OH	49
(4.9)	- Possível Deslocamento Atômico no Grupo CHD_2 Devido a Efeitos de Distorção Centrífuga mais Intensas.	50
(5.1)	- Subdivisão do Intervalo Total de Deslocamento do Micrômetro em Três Sub-Intervalos.	54
(5.2)	- Interferômetro de Michelson.	57
(5.3)	- Interferômetro de Michelson Acoplado ao Laser IVL	59
(5.4)	- Vista Superior do Interferômetro de Michelson Acoplado ao Micrômetro do Laser IVL	60
(5.5)	- Detalhe do Corner Cube	61
(5.6)	- Detalhe do Pistão que Contém o Corner Cube	61
(5.7)	- Isolamento das Vibrações Mecânicas para a Mesa do Interferômetro.	62
(5.8)	- Direção dos Feixes Interferométricos em relação ao Eixo do Micrômetro.	64
(5.9)	- Detalhe da Flange Ajustada ao Micrômetro.	65

R E S U M O

Este trabalho põe a disposição das pesquisas na região do infra-vermelho longinquo (IVL), mais 83 novas linhas laser ativas. O meio ativo é a molécula CHD_2OH , uma variedade isotópica do álcool metil CH_3OH . A excitação deste meio ativo é feita por bombeamento ótico pelo laser cw de CO_2 , dado a excelente superposição existente entre a banda de estiramento C-O, fortemente absorvedora, e o espectro de emissão do laser- CO_2 . Das linhas laser ativas foi determinado: os comprimentos de onda λ , suas polarizações relativas a linha de bombeio, a pressão ótima de trabalho do gás e a potência do laser de bombeio na absorção máxima. As intensidades das linhas foram tomadas relativas a intensidade da linha $118,8 \mu\text{m}$ do CH_3OH , medida na mesma cavidade ressonante.

A ausência de uma teoria para a molécula pesquisada, a CHD_2OH , impede-nos de fazer uma atribuição ("assignment") das transições entre os estados desta molécula, para explicarmos a origem das radiações laser ativas. Mas, por outro lado, dado o sucesso alcançado com a recente teoria para o "assignment" dos dados do CH_3OH , este trabalho, faz algumas sugestões para adaptar este formalismo a um formalismo aplicável à molécula CHD_2OH , seu isótopo.

Ainda, este trabalho, apresenta uma montagem para tomada de medida do comprimento de onda das linhas laser-IVL ativas, baseada num interferômetro de Michelson, que diminui de aproximadamente $1/3$ a unidade de medida em relação ao sistema usual por medida direta por um micrômetro.

S U M M A R Y

This work puts at the disposal of research worker in the area of farinfrared (FIR) region, 83 new active laser lines. The active medium is the CHD_2OH molecule, an isotopic variety of the methyl alcohol, CH_3OH . This active medium is optically pumped by a cw CO_2 laser, because of an excellent overlap that exists between the strong absorption C-O stretch band and the CO_2 laser spectrum. Wavelength of each FIR line is measured, its polarization relative to the pump line, the optimum pressure of the gas and the CO_2 -laser pump power at the maximum absorption are also determined. The intensity of all these lines were normalized with respect to the intensity of the $118,8\mu\text{m}$ line of the methyl alcohol molecule, CH_3OH , oscillating in the same cavity to which value 100 was attributed.

At the present moment, there is not as yet theory for CHD_2OH molecule, and so an "assignment" from data obtained is not possible. But, because of the recent success of a theory for the "assignment" of data for the CH_3OH , a few suggestions are made with the aim to adapt this formalism to apply for the CHD_2OH molecules.

This work, also contains an alternative set up for measurements of the wavelengths of the active laser-FIR lines, based on the Michelson Interferometer, which gives better precision as compared to the usual measurement made with micrometer.

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

A região do espectro eletromagnético chamada infra-vermelho longo (IVL), compreende o intervalo de comprimentos de onda aproximadamente entre 40 μ m e 3 mm. A região IVL corresponde a transições entre níveis rotacionais de uma molécula.

A história de lasers no infra-vermelho longo remonta a quase três décadas atrás, quando os primeiros lasers IVL entraram em funcionamento. Nestes lasers, a excitação do meio ativo dava-se através de uma descarga elétrica. Obtiveram-se poucas linhas de emissão IVL com estes lasers. Um número maior de linhas de emissão IVL tornaram-se possíveis a partir do advento do laser IVL bombeado opticamente, laser desenvolvido por Chang e Bridges [1], em 1970. Devido a grande monocromaticidade da radiação do laser de bombeio, a inversão de população entre níveis rotacionais do meio ativo do laser IVL foi favorecida e o número de linhas de emissão IVL cresceu consideravelmente. A importância em se obter o maior número de linhas IVL possíveis, está no fato de que o avanço de muitas técnicas espectroscópicas dependem enormemente de se dispor de linhas lasers ativas nesta região do espectro. Entre estas técnicas destacamos a ressonância magnética com Laser (LMR), que a partir do estudo da rotação das moléculas [2], permite obter parâmetros moleculares, tais como momento de inércia, constantes rotacionais, interações de estrutura fina e parâmetros hiperfinos. Assim, técnicas espectroscópicas relacionadas com a energia de transição rotacional das moléculas, se beneficiariam com um número maior de linhas IVL ativas a disposição.

Neste trabalho, no capítulo II, relatamos a obtenção de mais 83 novas linhas laser IVL ativas, para as quais além do comprimento de onda, λ , determinamos a polarização relativa, a potência relativa e a pressão de operação na cavidade ressonante IVL.

No capítulo III desta tese, estuda-se o comportamento do meio ativo do laser IVL durante o processo de bombeamento. Analisa-se as transições rotacionais que ocorrem, os processos de relaxamento da molécula para o nível fundamental, e qual pode ser a polarização relativa da radiação emitida.

No capítulo IV tenta-se compreender o comportamento individual da molécula do meio ativo. Faz-se necessário uma teoria para o "assignment" das transições da molécula CHD_2OH (um isótopo do álcool metílico, CH_3OH). Sugere-se a partir da teoria já existente do álcool metílico [15], CH_3OH , que tem apresentado sucesso em explicar as linhas laser IVL obtidas, algumas modificações com o intuito de adaptar esta teoria para a molécula CHD_2OH . Dois pontos básicos para tanto, devem ser levados em conta: O potencial de impedimento e os momentos de inércia. O potencial de impedimento diz respeito à presença de átomos de deutério D e hidrogênios H nos grupos metil (CHD_2) e hidroxil (OH) que formam a molécula. Como os dois grupos giram entre si, estes átomos estão sujeitos a forças que aparecem no estudo de interações moleculares, tais como forças de Van der Waals e forças de ressonância [3]. Devido a presença de deutérios no radical CHD_2 , em lugar dos hidrogênios no radical CH_3 , os momentos de inércia deverão ser modificados .

No capítulo V, expõe-se as tentativas de se desenvolver um método de medidas de comprimentos de onda da radiação laser

IVL ativa de maior precisão. Para se determinar a frequência da radiação de transição rotacional do meio ativo do laser IVL, mede-se o comprimento de onda da radiação e de posse destes dados, que devem estar situados $\pm 1\text{G Hz}$ em torno do valor real, se tenha possibilidade de, usando o método heterodino [4], determinar esta frequência, o que nos levaria a uma precisão de 10^{-7} mm no comprimento de onda.

Usualmente a medida de comprimento de onda da radiação das transições rotacionais do meio ativo do laser IVL, dá-nos uma precisão de 10^{-4} mm, um milésimo da precisão conseguida pelo método heterodino. Isto nos motivou a pesquisar um novo método de medida para λ . Este método está baseado no interferômetro de Michelson. Entretanto no momento ainda se fazem necessários ajustes para a total confiabilidade nas suas medidas.

CAPÍTULO II - SISTEMA LASER IVL

2.1 - Introdução

No presente capítulo apresentamos uma descrição geral do sistema laser IVL com a qual temos identificado novas linhas de emissão no infra-vermelho longínquo (IVL), figura (2.1). Basicamente o sistema é formado pelo laser IVL e pelo laser de bombeio, um laser de CO_2 , que é a fonte de excitação do meio ativo do laser IVL. Descrevemos também todos os equipamentos e acessórios que formam o sistema de detecção das linhas de emissão no infra-vermelho longínquo, considerando em particular o detector de radiação IVL.

2.2 - Laser IVL

A cavidade óptica do laser IVL é do tipo Fabry-Perot e opera no regime pulsado em decorrência do feixe do laser de bombeio ser modulado em frequência. O meio ativo do laser IVL é do tipo gasoso e no presente caso é a molécula CHD_2OH , um isótopo do CH_3OH (alcool metílico), e que opera com pressões baixas (de ≈ 60 mtorr a ≈ 220 mtorr).

A cavidade IVL é um tubo de pyrex de 1 m de comprimento e 7 cm de diâmetro interno, na extremidade do qual, estão os espelhos que formam o ressonador IVL, figura (2.2). A radiação do CO_2 penetra na cavidade através da janela de NaCl em ângulo de Brewster. Dois espelhos de substrato de cobre com deposição de ouro localizados nas extremidades do tubo formam o ressonador. O espelho de entrada, espelho 1, possui um furo central por onde penetra a radiação de bombeio na cavidade IVL com diâmetro de 2 mm. O outro espelho, espelho 2, está

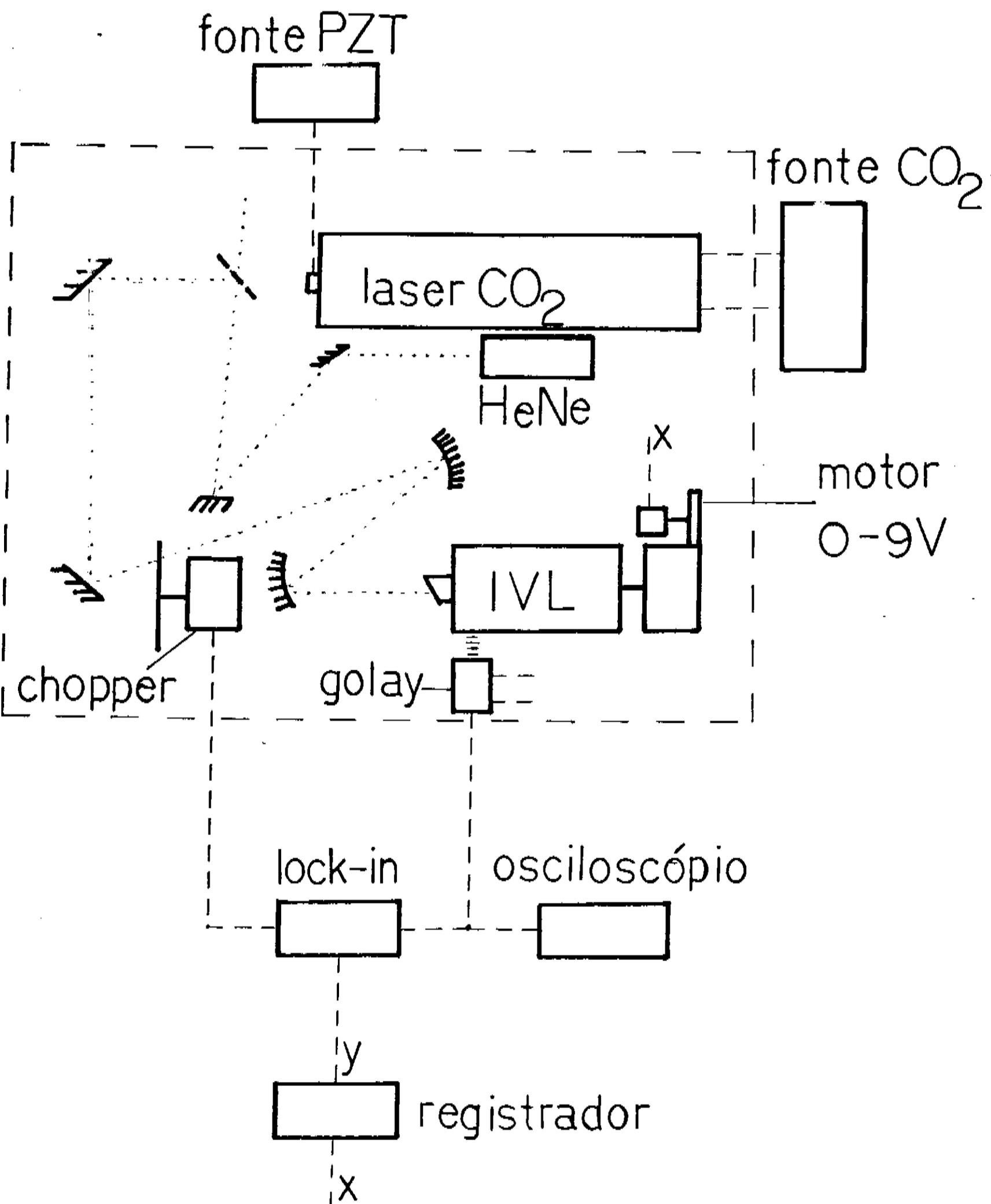


Fig. (2.1) - Sistema Laser IVL.

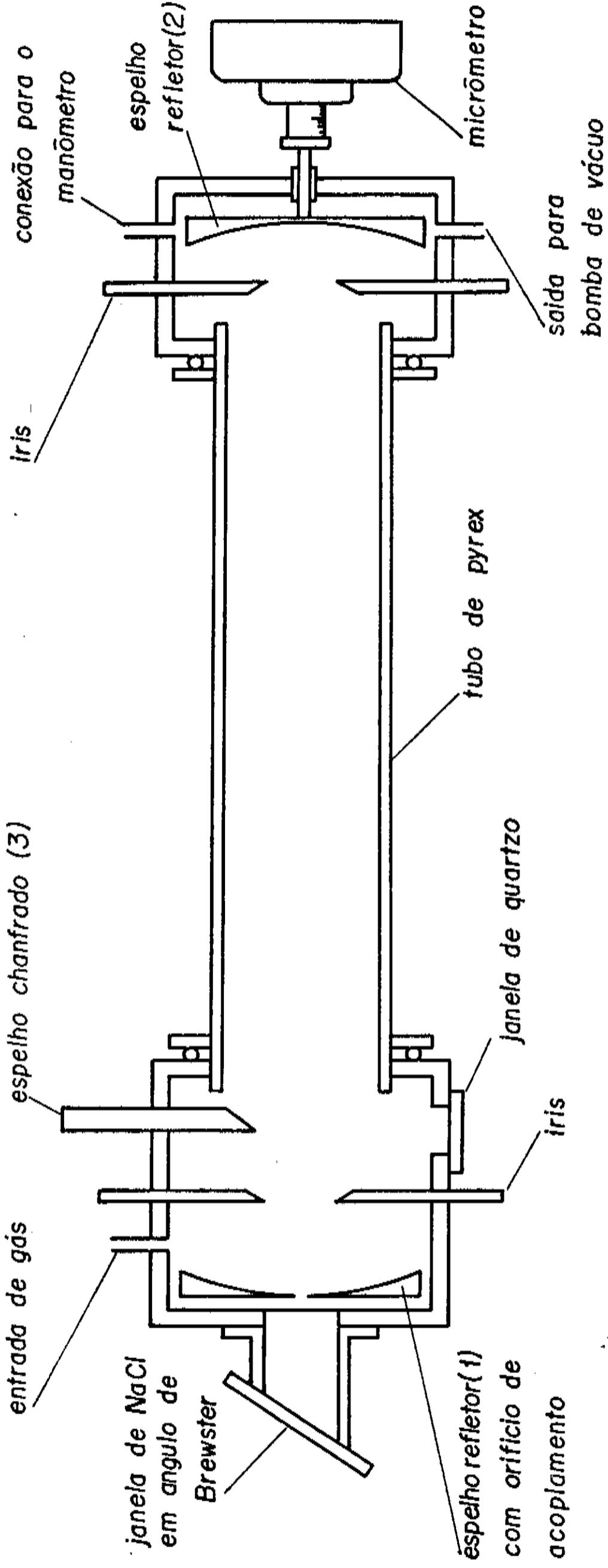


Fig. (2.2) - Perfil do Laser IVL

acoplado a um micrômetro que permite aumentar ou diminuir o comprimento da cavidade. Ambos os espelhos possuem raio de curvatura igual a 1,40 m. Alterando o comprimento da cavidade por meio do micrômetro, podemos modificar a frequência de ressonância da cavidade IVL. Entre os espelhos existem duas íris que permitem selecionar modos transversais de ordem menores em função de modos transversais de ordem maiores, CAP .

III. Parte da radiação IVL no interior da cavidade é desviada para fora da mesma pelo espelho chanfrado 3, para que possa ser detectada e identificada.

2.3 - Laser de Bombeio (CO₂)

O laser de CO₂ é a principal fonte de bombeio para moléculas polares. Isto deve-se ao fato de um grande número de moléculas absorverem na região da frequência de emissão do laser de CO₂ que compreende o intervalo de 9 μm a 11 μm . Este laser possui potência média de emissão de 15 W em suas quase 100 linhas de emissão.

O laser aqui descrito é do tipo "cw" convencional, com uma cavidade ressonante de 2 m de comprimento e 20 mm de diâmetro. A parte óptica é constituída de um lado da cavidade por uma janela de Seleneto de Zinco (ZnSe) e do outro por uma rede de difração com 150 linhas/mm. A rede está acoplada a um micrômetro que permite o seu movimento angular horizontal de tal maneira que possamos selecionar o comprimento de onda de emissão desejado. A janela de (ZnSe) com transmissão de 15%, está montada sobre uma cerâmica, PZT, que permite obter um ajuste fino do modo sintonizado.

Quando aplicamos uma tensão sobre uma cerâmica PZT esta se alonga. Como o PZT está acoplado à extremidade do tubo do

laser de CO_2 , e sobre o qual está fixado a janela de ZnSe , pela aplicação da tensão, podemos fazer correções no comprimento da cavidade alterado por agentes externos, e também, se houver necessidade, fazer leves alterações no comprimento da cavidade. Para uma determinada linha de emissão do CO_2 podemos obter o "Free Spectral Range", isto é, modificar o comprimento da cavidade de tal modo a obter dois modos longitudinais consecutivos. A modificação na frequência associado a modificação no comprimento da cavidade é dada por:

$$F = N \frac{c}{2\ell}$$

$N = 0, 1, 2, \dots$

$\ell =$ comprimento de cavidade

$c =$ velocidade da luz no vácuo.

Para o CO_2 , o "Free Spectral Range" é 75 MHz correspondente a uma tensão de 650 V aplicadas no PZT. Um exemplo é a linha de emissão $118 \mu\text{m}$ do CH_3OH situada 25 MHz acima da linha de emissão 9P(36) do laser CO_2 . Para fazer coincidir as emissões aplicamos uma tensão de aproximadamente 220V no PZT.

2.3.1 - Fonte de Alimentação do Laser CO_2

A fonte de alimentação, mostrada esquematicamente na figura (2.3) tem como características alta tensão e baixa corrente. Ela constitui-se de um circuito de retificação de corrente alternada. O "variac" serve para regular a tensão de entrada no primário do transformador. No primário do transformador entra uma tensão máxima de 110 V e fornece no secundário uma tensão máxima de 15 KV. A ponte de diodos faz a retificação de onda completa. Um capacitor de $0,5 \mu\text{F}$ reduz o "ripple" na tensão de saída. O "Shunt" ligado em série com o voltímetro

tro subdivide a tensão dentro de uma escala prê-determinada para que essa possa ser mensurável pelo voltímetro. A corrente normalmente utilizada é de 30 mA a 40 mA, isto é, 15 mA ou 20 mA para cada "braço" do laser CO_2 .

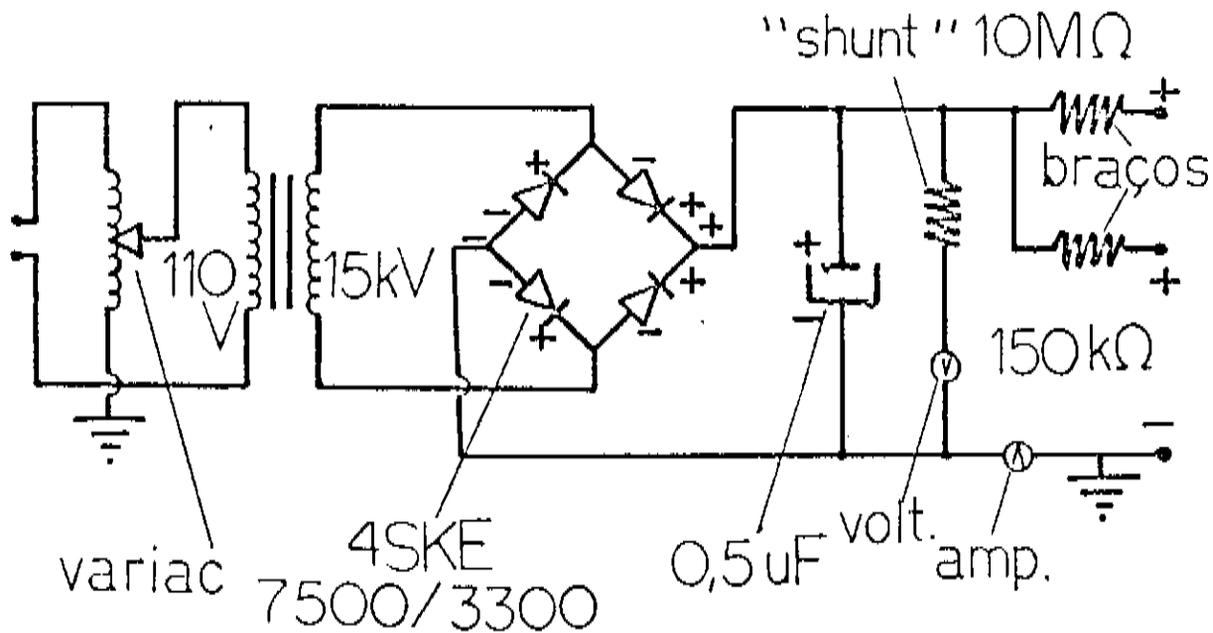


Fig. (2.3) - Esquema Elétrico da Fonte de Tensão do Laser CO_2 .

2.3.2 - Alinhamento

É bastante crítico o alinhamento do sistema. Cuidado especial deve ser tomado no alinhamento dos espelhos da cavidade ressonante do laser IVL. A radiação óticamente excitadora do laser -CO_2 é conduzida para a cavidade ressonante do laser IVL com a ajuda de um laser de HeNe com o feixe de radiação convenientemente montado. Um esquema de montagem é feito na figura (2.4).

Utilizando os espelhos E_5 e E_6 fazemos o feixe HeNe coincidir com o feixe do laser CO_2 . Por meio dos espelhos E_1 , E_2 , E_3 e E_4 fazemos o alinhamento do laser de HeNe (e portanto do CO_2) com a cavidade do laser IVL.

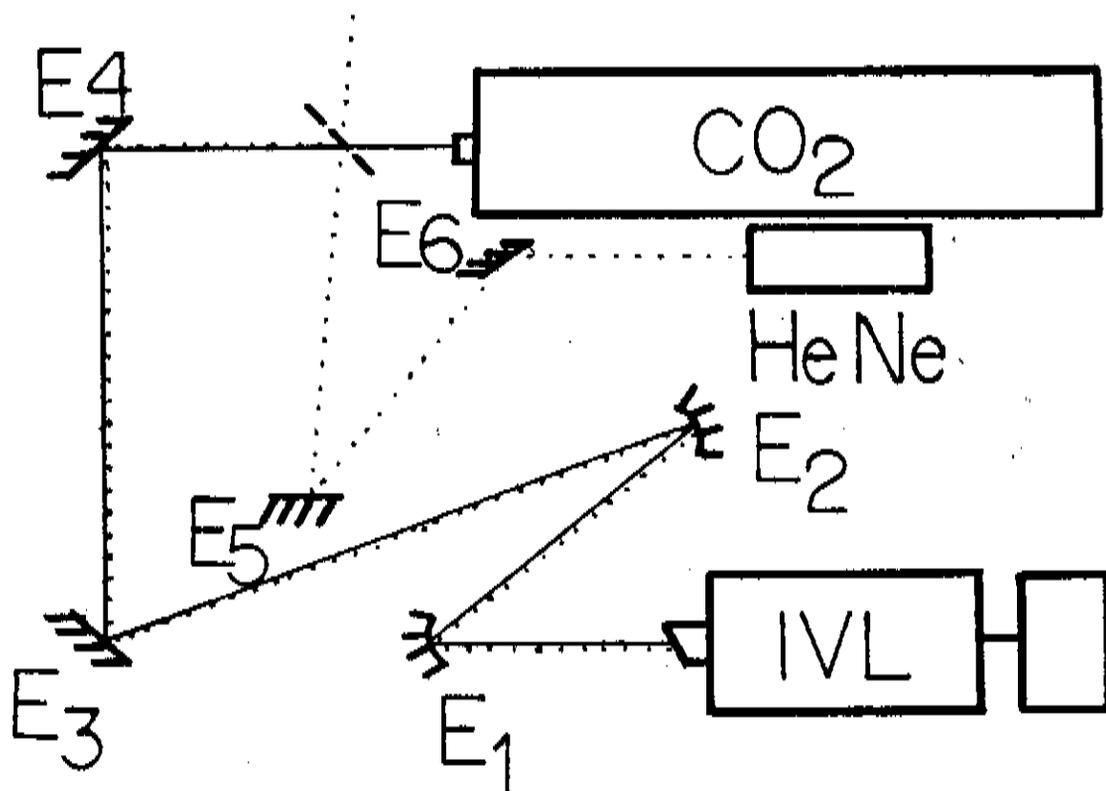


Fig. (2.4) - Sistema de Alinhamento do Laser IVL

2.4 - Detecção da Radiação IVL

Existem vários tipos de detectores na região do infra-vermelho longinquo do espectro eletromagnético. Nós aqui descreveremos três destes detectores, um dos quais utilizamos na detecção das linhas IVL ativas observadas.

2.4.1 - Bolômetro

O bolômetro, cujo o sinal de saída é um sinal elétrico, funciona na temperatura do Hélio líquido [5]. A radiação incidente é absorvida e causa um aumento de temperatura que muda a resistência elétrica interna do bolômetro, a qual, dá uma diferença de potencial, por meio de uma bateria e de um resistor de carga conectados em série com o bolômetro.

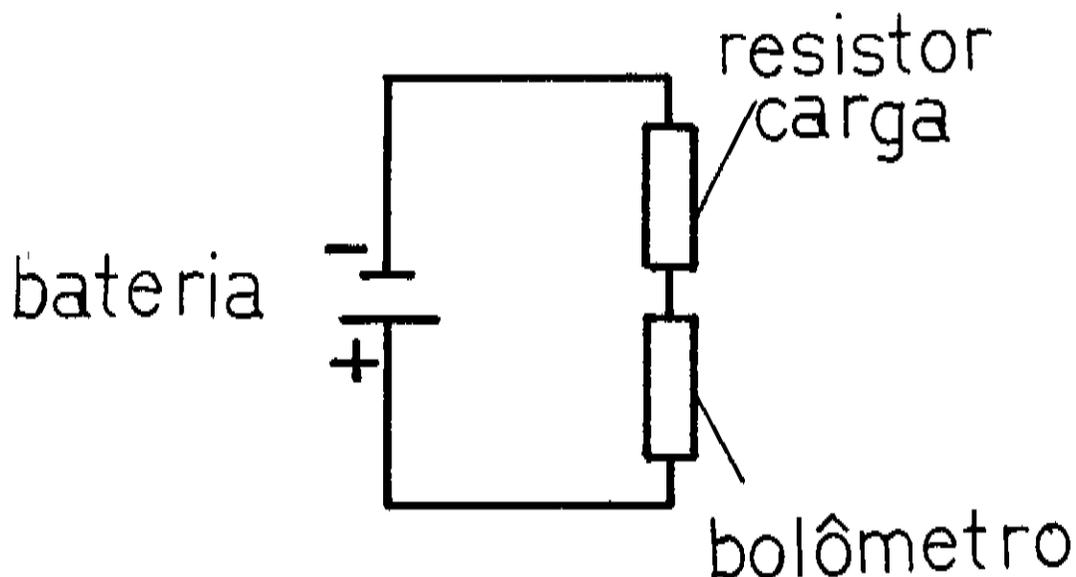


Fig. (2.5) - Circuito Básico Empregado em um Bolômetro.

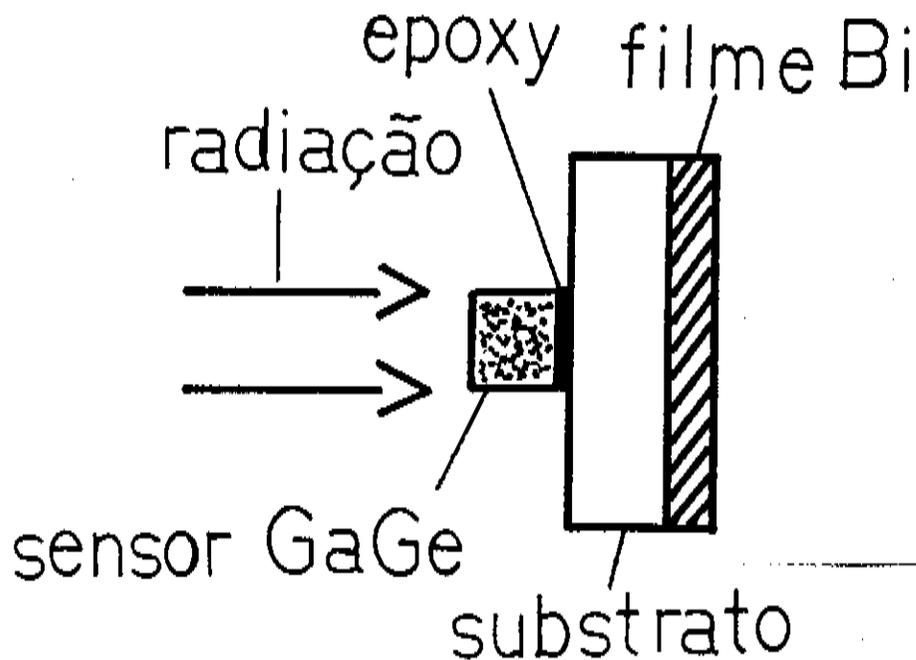


Fig. (2.6) - Estrutura do Bolômetro.

Na figura (2.6) [6] temos a estrutura básica de um tipo de bolômetro: O metal absorvedor (bismuto), o substrato (quartzo) e o termômetro (sensor GaGe) ligado ao substrato. A radiação deve incidir primeiro sobre o dielétrico pois este aumenta a eficiência de absorção por parte do absorvedor metálico. Ao absorver a radiação, o metal aumenta sua temperatura a qual é detectada pelo sensor GaGe. Este aumento de temperatura modifica a resistência elétrica do sensor o que ocasionará uma variação da tensão aplicada ao circuito. O substrato tem tam

bém a função de isolar o sensor do filme metálico. Resfriado à temperatura do hélio líquido, toda a radiação infra-vermelha (IV) com comprimento de onda menor do que $200 \mu\text{m}$ é observada com 100% de eficiência. Para comprimentos de onda maiores do que $200 \mu\text{m}$ a absorção no GaGe torna-se crescente em importância e a eficiência dependerá do tipo do detector. O gráfico resposta pela frequência é mostrado na figura (2.7).

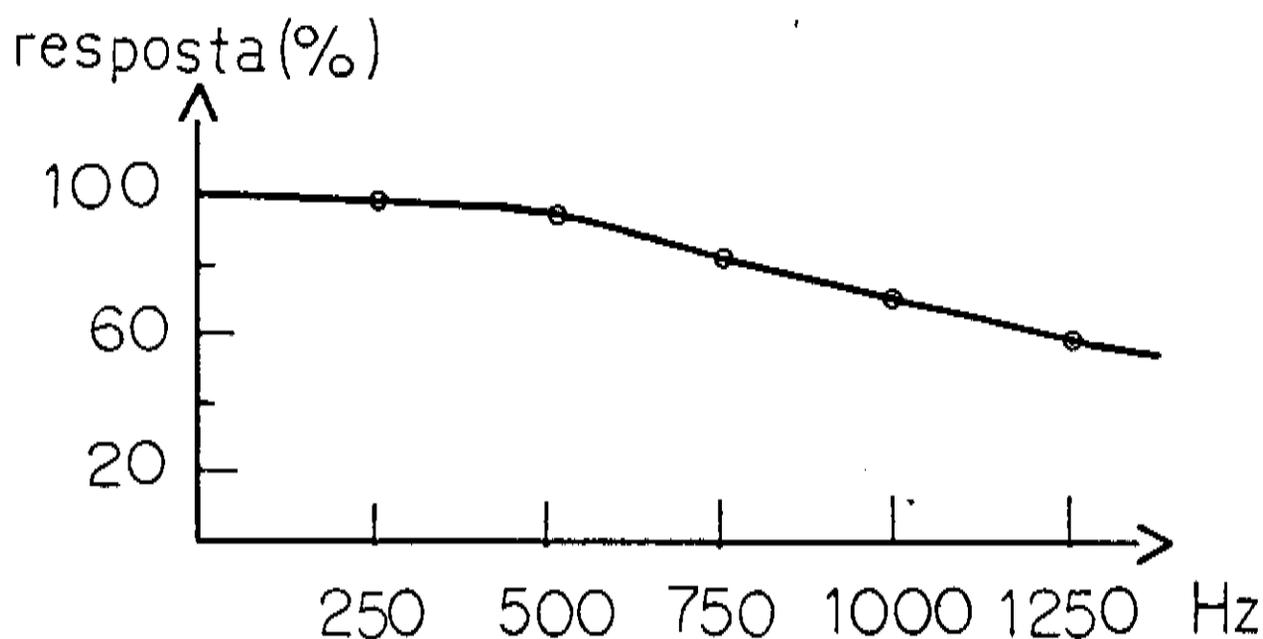


Fig. (2.7) - Gráfico da Resposta pela Frequência do Bolômetro.

2.4.2 - Diodo Metal-Isolante-Metal (MIM)

Os diodos de metal-isolante-metal foram estudados nos últimos 15 anos [7] e servem como detectores de radiação no IV, IVL e no visível. O diodo MIM consiste de um filamento metálico com sua ponta ligeiramente em contacto com uma base de um poste metálico. Este filamento funciona como uma antena acoplado ao diodo as radiações dos campos incidentes a serem detectados como mostra a figura (2.8).

Normalmente o filamento é de tungstênio e o poste de níquel, no qual em sua base, forma óxido de níquel. O filamento de tungstênio converte a radiação laser IVL em pulsos de tensão na mesma frequência de modulação da radiação.

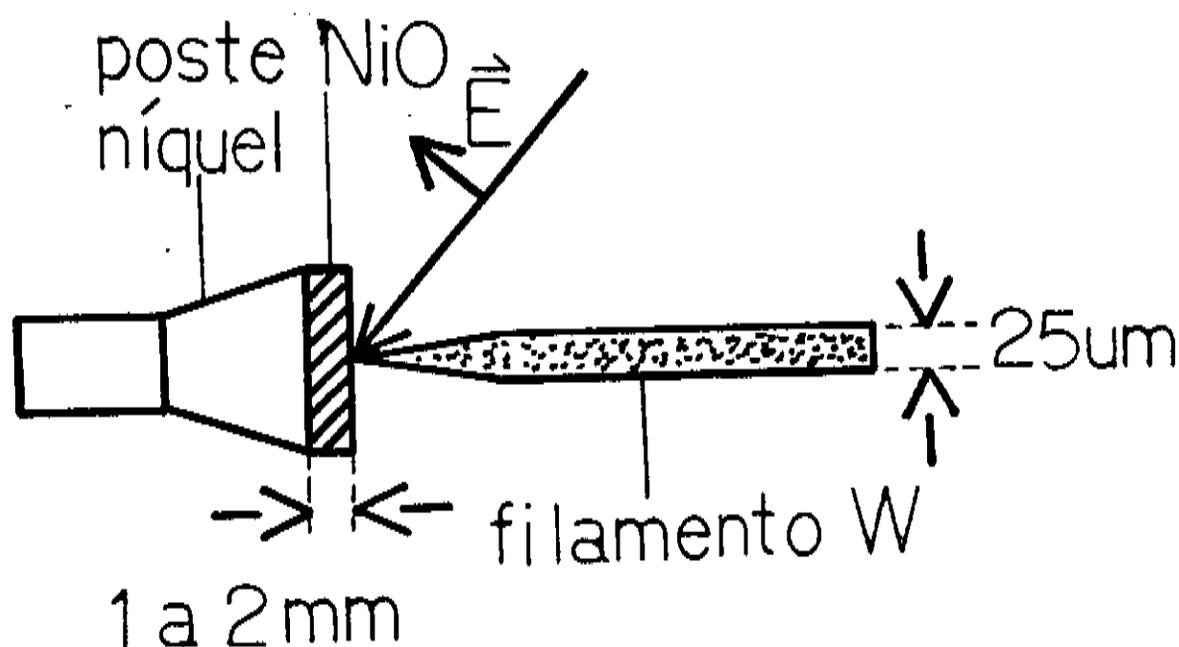


Fig. (2.8) - Esquema de Detecção do Diodo MIM.

Em geral a ponta de tungstênio tem um raio de curvatura de $50 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$ que se apóia sobre a base natural de óxido de níquel (1 a 2 mm de espessura). O filamento de tungstênio é mais usado devido as suas boas propriedades elétricas e mecânicas. Suas vantagens são o seu baixo custo de fabricação e o funcionamento a temperatura ambiente.

Apesar das vantagens deste tipo de detector ainda não foi possível estabelecer uma explicação física satisfatória ao mecanismo de funcionamento deste diodo. Até agora dois modelos teóricos foram desenvolvidos, um para a região visível de detecção e outro para a região do infra-vermelho longínquo (IVL) [7]. Na região do visível, o modelo aceito é o do efeito termoiônico, como consequência da imersão do filamento no feixe laser, provocando uma condução por emissão induzida de elétrons, dependendo da temperatura da antena. Na região do IVL, devido a espessura da barreira e o funcionamento a temperatura ambiente do diodo, teríamos um resultado quântico, o efeito de túnel, ocorrendo na junção metal-óxido-metal.

2.4.3 - Célula Golay

A célula golay foi o tipo de detector utilizado nas medi-
das desta tese. A célula golay é um detector no IV do tipo fo-
topneumático. Ela é constituída de duas partes distintas e aco-
pladas: uma câmara de gás pneumática e um sistema de detecção
ótica [8] mostrados na figura (2.9).

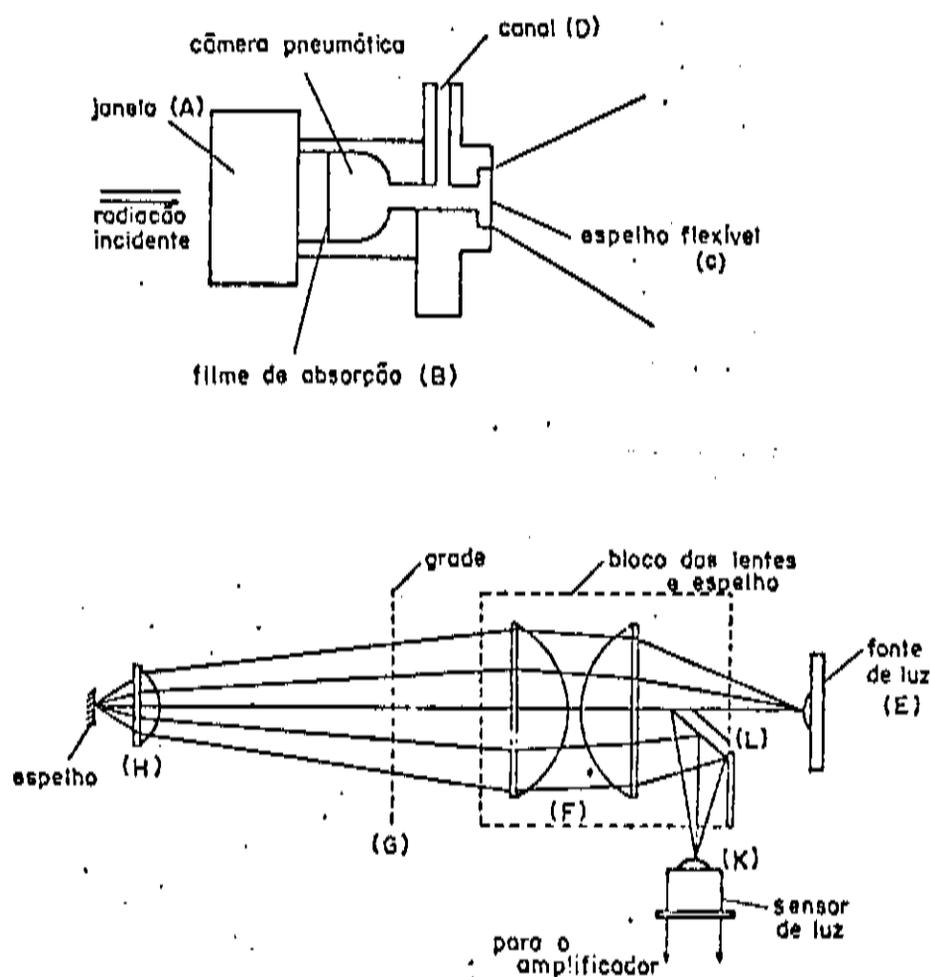


Fig.(2.9) - Esquema da Célula Golay.

Na câmara de gás a radiação incidente penetra pela jane-
la selada A e atinge o filme de absorção B. Este ao absorver
a radiação, se aquece e transmite calor às moléculas de gás
próximas à sua superfície que por sua vez transmitem o calor
para as moléculas seguintes. Esta propagação de calor se trans-
forma em energia cinética (pressão) que se transmite para a
membrana M, sobre a qual está acoplado um espelho. Como na au

sência de radiação as pressões são iguais, nada acontece. Porém, na presença de radiação unidimensional modulada, a membrana M se deforma na mesma frequência de modulação da radiação.

No sistema ótico, uma fonte de luz E atravessa um conjunto de lentes F e posteriormente uma grade de difração G, concentrando-se sobre o espelho C. Entre a rede e o espelho existe uma lente H, que focaliza o feixe, de maneira que a imagem da grade, incida sobre sua parte opaca quando a membrana não está deformada. Quando incide radiação sobre A, a membrana M deforma-se e a luz retorna pelas fendas da grade, refletindo-se no espelho h e atingindo o sensor de luz K. A deformação da membrana M dita a variação da intensidade de luz que atinge K.

A utilização deste detector é mais eficaz para frequências de modulação entre 5 e 15 Hz [8] conforme mostra o gráfico na figura (2.10).

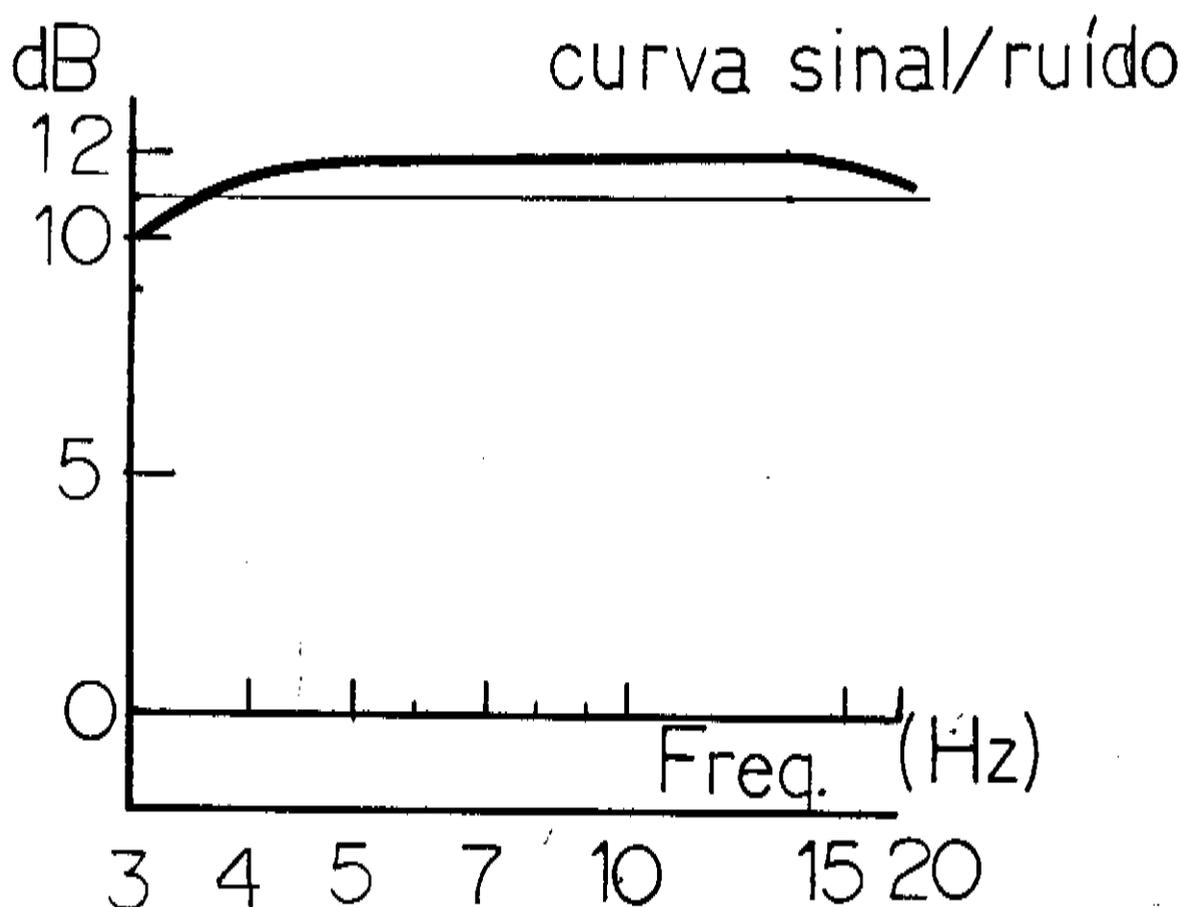


Fig. (2.10) - Gráfico Sinal/Ruído em Função da Frequência de Modulação.

A sensibilidade da célula golay é da ordem de $2 \times 10^5 \frac{V}{W}$.

A célula golay utilizada é o modelo SP50 da UNICAM INSTRUMENTS LIMITED e é alimentada por duas fontes de tensão, uma de 4,3V para a fonte luminosa e outra de 90V que alimenta a válvula sensora K.

2.5 - Aparelhagem Acessória

A aparelhagem acessória é o sistema de registro do sinal IVL, figura (2.11).

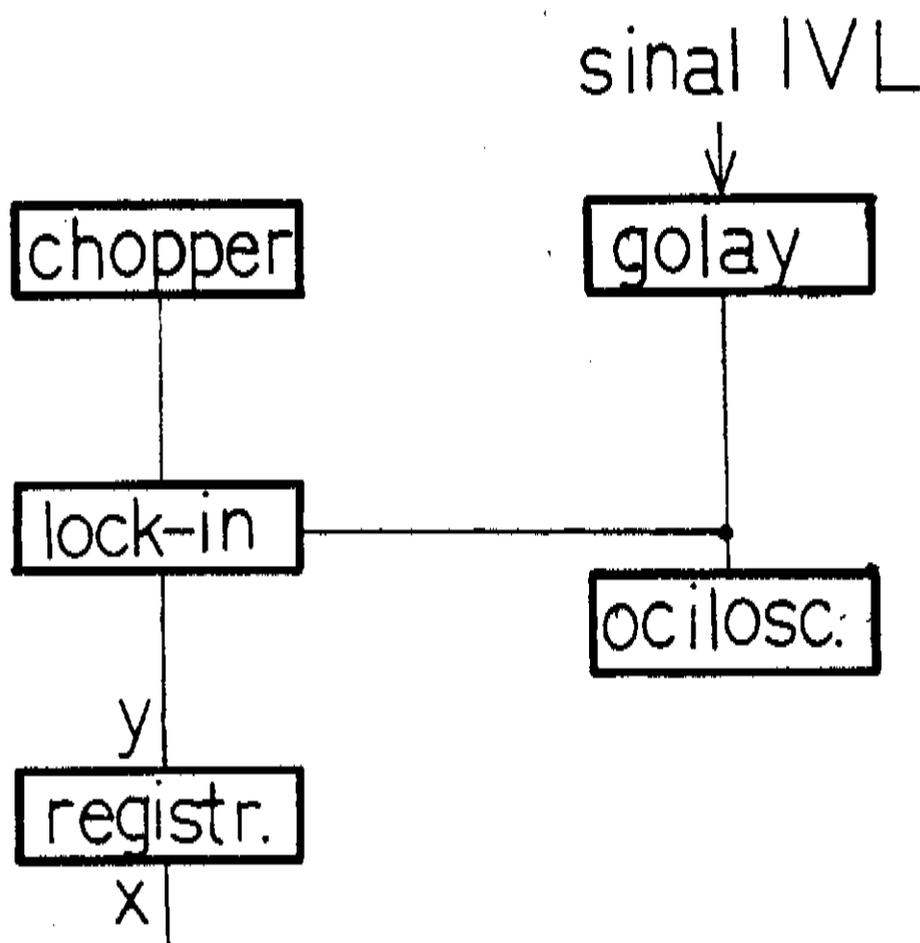


Fig.(2.11) - Sistema de Registro do Sinal.

2.5.1 - Chopper

O Chopper tem a função de modular o feixe do laser de CO_2 que incide sobre o laser IVL. O modelo utilizado é o 192

da Princeton Applied Research com intervalo de velocidade de 2,5 rps até 100 rps.

2.5.2 - Osciloscópio

A detecção da ressonância na cavidade do laser IVL é nitidamente acompanhada pelo osciloscópio e também nos fornece uma medida relativa de intensidade da linha em questão. O osciloscópio utilizado é o modelo D₄₄ Dual Beam da Tektronix.

2.5.3 - Lock-In

O Lock-in permite que sinais periódicos de intensidades mínimas sejam amplificadas e possam ser detectados. Ele toma o sinal do Chopper como referência e amplifica sinais que tenham sinais idênticos ou muito próximos a este. No caso o sinal a ser amplificado é o detectado pela célula golay. O modelo aqui utilizado é o 5101 Lock-in Amplifier da Princeton Applied Research e trabalha no intervalo de frequências de 5 Hz a 100 KHz.

2.5.4 - Registrador

Este registrador é um graficador bidimensional. Segundo o eixo dos x, o sinal fornecido é a leitura direta do comprimento de onda, que é fornecido por meio de um motor de 0 - 9V ligado por um sistema de engrenagem ao micrômetro. Quando o micrômetro se desloca, o motor fornece um sinal que varia de 0V a 9V, que provoca o deslocamento do registrador segundo x.

Segundo o eixo y o sinal é fornecido pelo Lock-in que recebe o sinal do golay e portanto nos fornece a intensidade da linha de emissão IVL. O modelo de registrador utilizado é o 7046B X-Y Recorder de Hewlett - Packard.

2.6 - Novas Linhas de Emissão IVL para a Molécula CHD₂OH.

Para a molécula de CHD₂OH obteve-se um total de 83 novas linhas laser IVL - ativas, onde medimos o comprimento de onda IVL para cada linha, a polarização da radiação IVL, a pressão na cavidade IVL para cada linha e a potência relativa das linhas IVL. A potência relativa é obtida atribuindo-se um valor 100 para a linha 118 μ m do CH₃OH e dividindo-se a potência de cada linha de emissão do CHD₂OH pela potência desta linha do CH₃OH.

Após a tabela, mostramos um gráfico com o comprimento de onda IVL pela potência relativa. Observa-se que a maioria das linhas situam-se entre 100 e 300 μ m. De todas as linhas, 15 delas possuem uma potência relativa com 25% ou mais da intensidade da linha 118 μ m do CH₃OH.

CO ₂ Bom beamento	CHD ₂ OH Linhas Laser λ (μ m)	Polar. Relat.	Laser CO ₂ Potência Bombeio (W)	CHD ₂ OH, Int. Relat.	Pressão (mTorr)
9R (38)	109,3	\perp	8,5	12,9	140
	111,4	\perp	8,5	6,4	140
	117,3	\perp	8,5	8,5	140
	172,4		8,5	1,3	120
9R(34)	279,0		12	0,3	70
	290,2		12	0,4	70
9R(32)	145,3	\perp	14	5,4	110
	179,8		14	5,2	120
9R(30)	120,9		15	12,1	180
	132,2	\perp	15	3,0	100

9R(26)	135,0	⊥	15	1,2	110
	144,8	⊥	15	0,6	110
	202,6		15	3,0	110
9R(24)	164,4		15	4,8	90
9R(20)	249,6		17	0,7	80
9R(16)	217,9		16	52,1	160
9R(14)	280,8		15	18,1	140
	317,0		16	36,2	120
	598,3		16	11,3	120
9R(10)	221,2		13	0,4	140
9R(04)	165,1		12	21,1	110
9P(04)	246,8		8	34,0	110
	512,8		8	11,3	120
9P(06)	482,9		8	24,9	110
9P(08)	196,8		9	6,0	120
9P(16)	226,8		10	2,0	120
9P(18)	104,6		11	9,9	120
9P(20)	246,1		10	1,4	110
	254,3		12	90,6	100
	501,9		10	0,9	100
9P(22)	484,4		12	1,5	100
9P(24)	203,1		12	6,6	180
9P(26)	128,5	⊥	13	5,6	120
	204,7		14,5	3,8	160
	255,3	⊥	13	1,7	70

	437,4		10	2,5	80
9P(28)	404,6		10	10,5	80
9P(30)	385,4		10	63,4	100
9P(34)	137,0		10	9,1	80
	606,7	⊥	10	6,3	100
	607,3		10	5,1	80
9P(36)	249,7		11	1,7	110
9P(38)	123,9	⊥	10	19,9	120
	187,5		11	6,6	110
10R(40)	111,6		9	16,1	60
	80,0	⊥	10	3,6	120
10R(36)	278,4		13	2,8	160
10R(34)	111,9		12	9,0	120
10R(32)	83,9	⊥	14	1,3	80
	93,0		14,5	2,5	110
10R(28)	227,5		17	1,1	110
10R(26)	41,8	⊥	11	0,5	80
	45,1		11	1,8	80
	136,2		13	4,2	90
10R(24)	107,4		12,5	0,6	140
10R(22)	288,3		11	2,5	140
10R(20)	172,1		18	4,0	180
10R(18)	55,6		18	20,1	110
	127,4		17	22,4	160
	259,9		15	7,7	160

10R(14)	83,7	⊥	17	3,7	190
10R(10)	228,7		17	10,7	120
	270,0		17	0,5	100
10R(08)	305,6		15	27,8	120
	452,5		17,5	33,1	160
10R(06)	105,0		16	2,8	200
10R(04)	74,1		12	0,3	120
10R(02)	344,9		8	0,9	80
10P(04)	57,9	⊥	13	4,5	110
10P(08)	123,8		15	19,3	90
	152,6	⊥	15	30,2	110
10P(10)	517,8		16,5	1,2	90
10P(12)	171,1		17	42,7	100
10P(14)	103,0	⊥	17	66,1	190
10P(16)	103,0		17	85,3	200
10P(18)	212,9	⊥	17	102,0	160
10P(20)	291,3		18	45,3	110
	427,1		18	40,3	110
10P(28)	74,8	⊥	18	1,2	110
	124,4	⊥	18	6,0	110
	558,8	⊥	18	10,1	120
10P(40)	125,4		10	2,7	120
	142,9	⊥	10	2,7	120

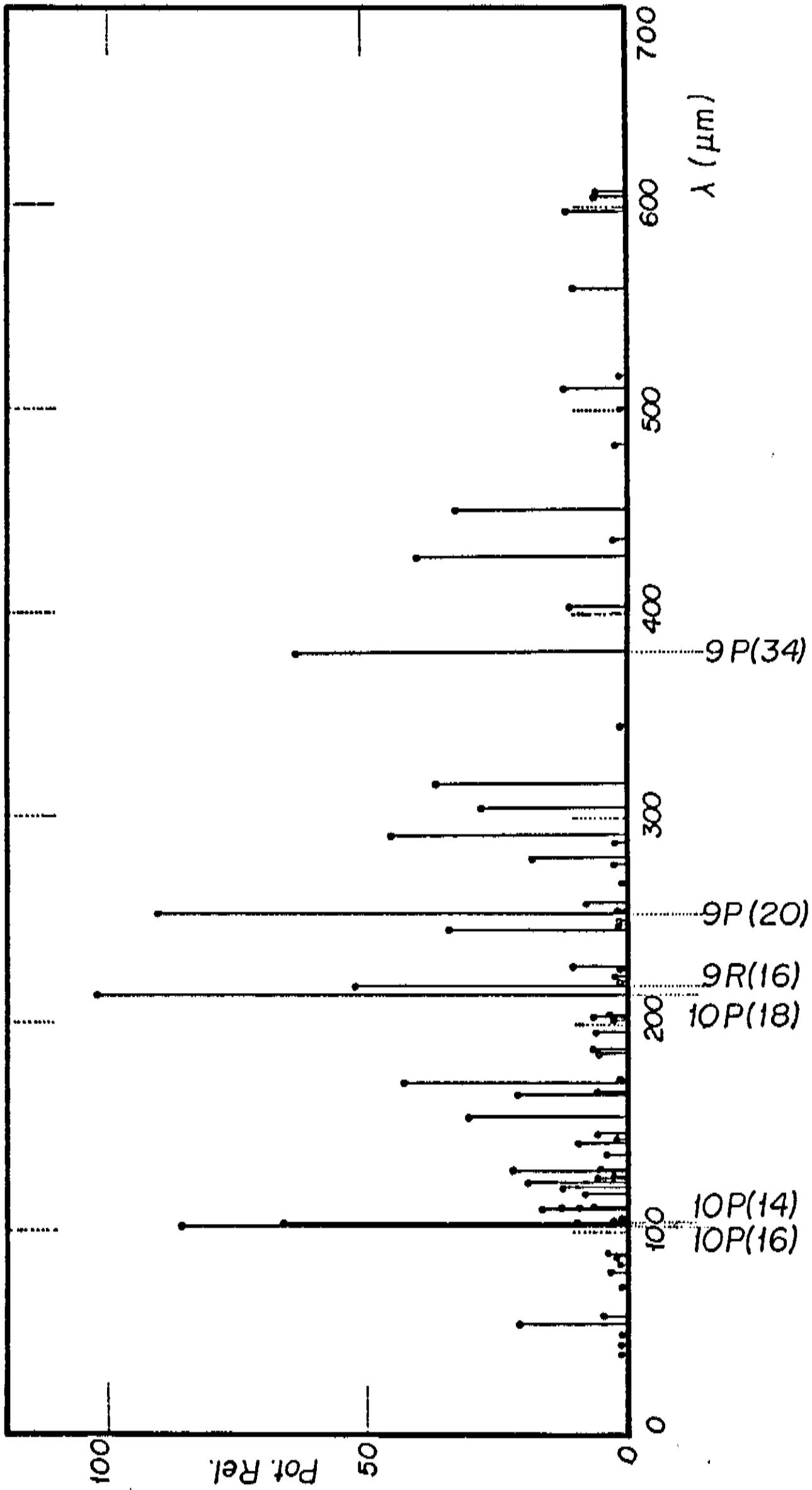


Fig. (2.12) - Gráfico da Potência Relativa pelo Comprimento de Onda da Radiação IVL.

CAPÍTULO III - COMPORTAMENTO DO MEIO ATIVO DO LASER IVL

3.1 - Introdução

Faremos inicialmente, neste capítulo, uma abordagem a respeito da teoria para cavidades ressonantes do tipo Fabry Perot, pois tanto a cavidade do laser CO₂, quanto a cavidade do laser IVL, obedecem as características deste tipo de cavidade, com a qual obtivemos medidas de comprimento de onda IVL.

No final do capítulo II, apresentamos uma tabela com todas as linhas de emissão no infra-vermelho longínquo (IVL), que obtivemos usando a molécula CHD₂OH como meio ativo. Nesta tabela consta dados a respeito do comprimento de onda das linhas IVL e CO₂, a respeito da polarização da radiação IVL, da potência relativa da radiação IVL e da pressão no interior da cavidade do laser IVL. Esses dados são de suma importância. Como exemplo disso observamos que linhas de emissão IVL muito próximas podem ser confundidas. As vezes, devido a polarização distinta entre essas linhas, elas são facilmente identificadas. Citamos os casos das linhas 606 μm e 607 μm da linha de bombeio 9 P(34), das linhas 41 μm e 45 μm da linha de bombeio 10R(26) e ainda das linhas 103 μm da 10 P(14) e 103 μm da 10 P(16), que de duas a duas possuem polarizações diferentes entre si. Também observamos que dados de pressão estão relacionados a taxas de relaxação das moléculas excitadas. Neste capítulo abordaremos o comportamento do meio ativo do laser IVL, tentando compreender a polarização desta radiação, os processos de relaxação da molécula CHD₂OH, bem como as regras de seleção a que estão sujeitas as moléculas deste tipo.

3.2 - Modos de Propagação em um Meio Homogêneo de Índice Refração n

A cavidade do laser IVL é do tipo Fabry - Perot, onde a radiação eletromagnética, gerada pela emissão estimulada do meio ativo, se propaga livremente no interior da cavidade, a qual é caracterizada pelas constantes de propagação e pela distribuição espacial da radiação. A distribuição da intensidade de radiação no plano normal, a direção de propagação, é do tipo gaussiana, para o modo TEM_{00} . Para um meio livre, isotópico, as soluções são obtidas resolvendo-se a equação da onda homogênea de Maxwell [9]:

$$\nabla^2 \vec{E} + K^2(\vec{r}) \vec{E} = 0 \quad (3.1)$$

e tem a forma

$$E(x, y, z) = E \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-i \left(Kz - \eta(z) - r^2 \left(\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{iK}{2R(z)} \right) \right) \right], \quad (3.2)$$

onde

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right)^2 \right] = \omega_0^2 \left(1 + z^2/z_0^2 \right),$$

é a distância na qual o campo elétrico decresce de um fator $1/e$ comparado com o seu valor sobre o eixo z ("spot size"); é

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right)$$

é o raio de curvatura da onda esférica que cruza em z ; e

$$n(z) = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right) = \operatorname{tg}^{-1} (z/z_0),$$

é a fase do sistema (modo transversal fundamental) com $z_0 = \pi \omega_0^2 n / \lambda$ e onde $2\omega_0$ é a cintura do feixe ("beam waist"). Para a solução do modo fundamental, considera-se apenas a dependência transversal em $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ devido a simetria cilíndrica. A forma do feixe gaussiano é mostrado na figura (3.1).

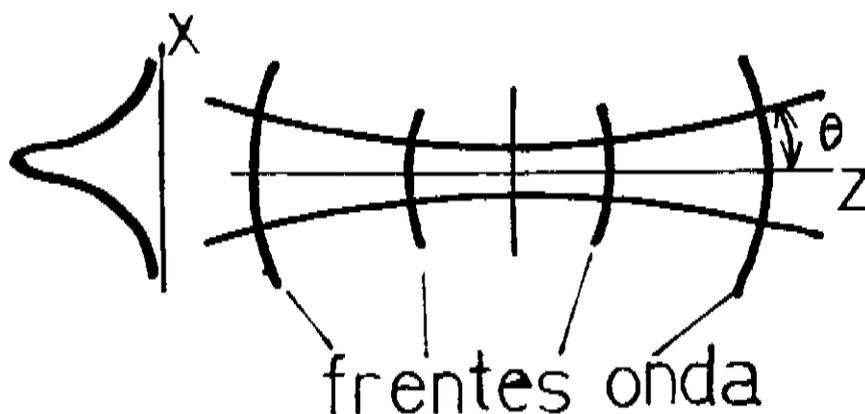


Fig. (3.1) - Propagação do Feixe Gaussiano.

Observa-se pela figura (3.1) que a tangente em um ponto da hipérbole nos fornece o fluxo local de energia. Essas hipérboles são a intersecção dos planos que incluem z e as hiperbolóides $x^2 + y^2 = \text{cte } \omega^2(z)$. Para grandes valores de z, as hiperbolóides são assíntotas do cone

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2} \frac{\lambda}{\pi \omega_0 n} \cdot z \quad ,$$

onde

$$\frac{\lambda}{\pi \omega_0 n} \cong \text{tg}^{-1} \frac{\lambda}{\pi \omega_0 n} = \theta_{\text{beam}} \quad .$$

Vê-se pela figura (3.1) que $2 \theta_{\text{beam}}$ nos fornece a di

vergência do feixe gaussiano.

Para modos de ordens superiores, a dependência da equação (3.1) passa também a ser azimutal e a solução da equação de onda passa a ter a forma:

$$E_{\ell, m}(x, y, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_{\ell} \left(\sqrt{2} \frac{x}{\omega(z)} \right) H_m \left(\sqrt{2} \frac{y}{\omega(z)} \right) \cdot \exp \left[- \frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)} - ik \left(\frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right) - ikz + i \underset{\uparrow}{(\ell + m + 1)\eta} \right] \quad (3.3),$$

onde, H_{ℓ} , é o polinômio de Hermite de ordem ℓ . As equações para $\omega^2(z)$ e $R(z)$ permanecem as mesmas do modo fundamental, porém $\eta(z)$ será dado por:

$$\eta(z) = (\ell + m + 1) \operatorname{tg}^{-1} (z/z_0)$$

onde

$$\theta = Kz - (\ell + m + 1) \cdot \eta(z), \text{ é a diferença de fase.}$$

Colocando-se, convenientemente, espelhos em dois pontos distintos sobre o eixo z , por exemplo, z_1 e z_2 , de tal forma que as ondas se propaguem na região entre elas e perpendicularmente as suas superfícies, estas ondas então retornarão sobre si próprias. Se a diferença de fase entre os dois espelhos for múltiplo de 2π , a configuração resultante será a de um campo estável de ondas estacionárias e que se auto-reproduzirão. Define-se assim uma cavidade ressonante de Fabry-Perot.

A esta cavidade deve-se também levar em conta os fatores de perdas de energia. No caso de um laser tendo gás como meio ativo, tem-se dois tipos de perdas mais comuns:

- 1) devido a reflexão imperfeita nos espelhos;
- 2) difração.

No caso da difração as perdas das frentes de ondas ocorrem nas bordas dos espelhos. Considerando que o volume do modo é dado por [10],

$$V_{m, \ell} = \frac{\pi \omega^2 d}{2} d(\ell! m! 2^{\ell+m}) \quad (3.4)$$

onde d é a distância focal dos espelhos.

Vê-se que quanto maior o modo, maior é o seu volume (o seu "beam waist") e portanto maiores serão as perdas por difração. Assim o modo fundamental é o de menor perda de energia.

3.3 - Princípio Básico das Transições no Meio Ativo do Laser

IVL

A figura (3.2) representa um diagrama parcial dos níveis de energia de uma molécula poliatômica típica, onde o nível inferior vibracional é tido como fundamental e o nível vibracional superior é o excitado

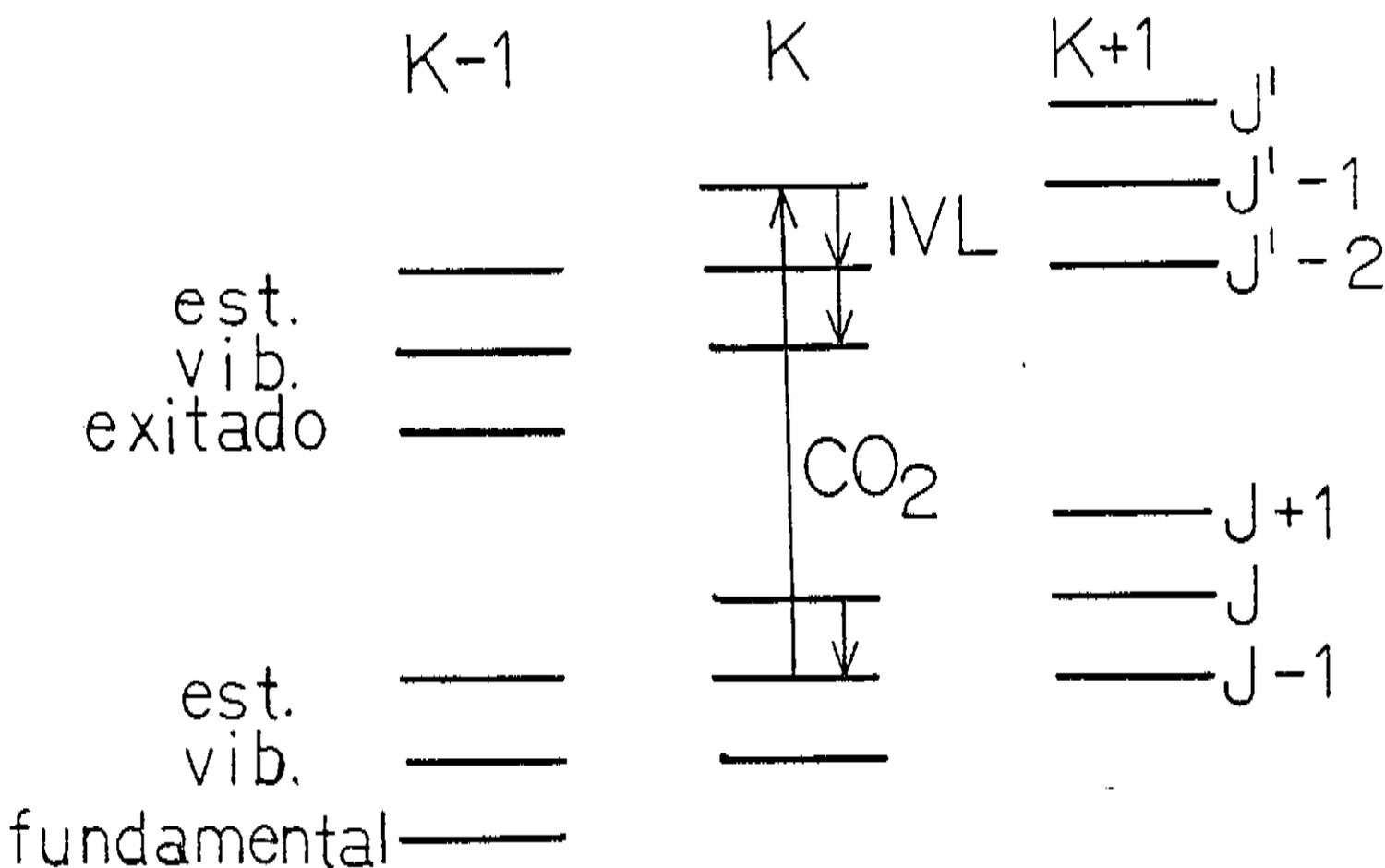


Fig. (3.2) - Diagrama Parcial dos Níveis de Energia de uma Molécula Poliatômica.

Sejam, J o número quântico do momento angular total e K o número quântico relacionado com a projeção de J sobre o eixo de simetria da molécula. Ao serem excitadas as moléculas passam do nível rotacional (J, K) do estado vibracional fundamental para o nível (J', K) do nível vibracional excitado. Se a separação entre os níveis vibracionais for da ordem de $5KT$ [11], onde T é a temperatura e K a constante de Boltzmann, a relação entre o número de partículas dos dois estados quânticos é dado pela equação:

$$\frac{n(\epsilon_{ex})}{n(\epsilon_f)} = e^{-(\epsilon_{ex} - \epsilon_f)/KT}, \quad \text{onde} \quad (3.4)$$

ϵ_{ex} - energia estado excitado, e

ϵ_f - energia estado fundamental;

e observa-se que a população térmica do estado vibracional superior é desprezível. Desse modo, pode ocorrer uma inversão de população entre os dois níveis vibracionais e entre os níveis rotacionais do nível vibracional superior. A emissão estimulada pode então ocorrer na transição do nível rotacional (J', K) para um nível rotacional inferior $(J'-1, K)$ satisfazendo as regras de seleção ($\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$). Pode ainda ocorrer inversão de população entre níveis rotacionais do estado vibracional fundamental $(J+1, K) \rightarrow (J, K)$ ou as chamadas transições cascatas entre níveis rotacionais do estado vibracional excitado $(J'-1, K) \rightarrow (J'-2, K)$.

Para que o meio ativo do laser IVL seja excitado pelo laser de bombeio (laser de CO_2) duas condições básicas devem ser satisfeitas:

- 1) o meio ativo IVL deve ser constituído por moléculas polares, isto é, moléculas com momento de dipólo elétrico permanente;

2) energia das linhas de emissão do laser de bombeio deve coincidir com a diferença de energia entre pelo menos dois níveis vibracionais da molécula do meio ativo IVL.

3.4 - Processos de Relaxação

Na seção anterior considera-se que exista inversão de população tanto entre níveis rotacionais como entre níveis vibracionais. Nos interessa os decaimentos estimulados entre níveis rotacionais. Para níveis vibracionais ocorrem outros processos de relaxação [11]. Consideremos a figura (3.3).

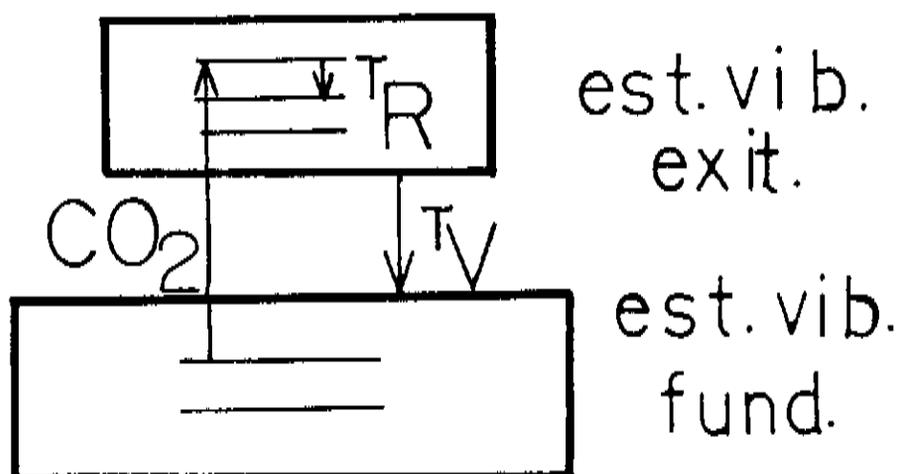


Fig. (3.3) - Processo de Relaxação da Molécula do Meio Ativo IVL

O nível superior é bombeado ópticamente com laser de CO_2 com frequência ν_{CO_2} . As relaxações entre níveis vibracionais acontecem a uma razão τ_v^{-1} e podem ocorrer de duas maneiras: por colisões com as paredes da cavidade IVL, cuja a taxa de decaimento é τ_{DIF}^{-1} , ou por colisões com outras moléculas do meio

ativo IVL, cuja taxa de decaimento é $\tau_{V-T/R}^{-1}$. As relaxações entre níveis rotacionais ocorrem a uma taxa τ_R^{-1} com a consequente emissão IVL. As taxas de relaxação são da ordem:

$$\tau_R^{-1} \sim 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ TORR}^{-1}$$

$$\tau_V^{-1} = \tau_{DIF}^{-1} \quad \text{ou} \quad \tau_{V-T/R}^{-1} \quad \text{com}$$

$$\tau_{DIF}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ TORR}^{-1} \text{ cm}^2$$

$$\tau_{V-T/R}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ TORR}^{-1}$$

Em cavidades de grande diâmetro o processo que domina na taxa de decaimento vibracional τ_V^{-1} é o processo de $\tau_{V-T/R}^{-1}$. Para cavidades de diâmetro pequeno dominam os processos de colisões com as paredes τ_{DIF}^{-1} [11].

O processo de relaxação entre níveis rotacionais também pode estar ligado à pressão no interior da cavidade. Para pressões muito altas, a probabilidade das moléculas decaírem por transferência de energia rotacional devido a colisões cresce muito e desse modo diminui a emissão IVL comprometendo fortemente o funcionamento do laser. No sentido inverso, se a pressão for muito baixa, tem-se poucas moléculas absorvendo a radição de bombeio e conseqüentemente o laser não terá potência. Desse modo existe um intervalo de pressão no qual o laser IVL funciona. Para a molécula utilizada neste trabalho o intervalo correspondente é de 60 mT a 220 mT aproximadamente.

3.5 - Polarização da Radiação IVL

Uma interessante característica desse tipo de laser é que quando a radiação de bombeio é linearmente polarizada a radiação IVL também o é. O plano de polarização tem uma orientação definida para cada transição IVL e é paralela ou perpendicular ao plano de polarização da radiação de bombeio [11]. Isto ocorre devido ao fato de que o momento de dipólo de qualquer transição, vibracional-rotacional ou puramente rotacional, está orientado perpendicular ou paralelamente ao momento angular total da molécula. Moléculas que por acaso tem seus momentos angulares totais orientados em relação ao campo de bombeio, na direção de máxima absorção da radiação de bombeio, absorvem e emitem mais intensamente do que moléculas orientadas ao longo de outras direções. Como resultado o meio exibe um modelo de ganho polarizado e o laser oscila com o seu campo elétrico polarizado em uma direção preferencial.

Chang [11] qualitativamente e Gibson [12] quantitativamente demonstraram que a polarização da radiação IVL em relação a radiação de bombeio obedece a seguinte regra:

$$\Sigma \Delta J = \Delta J_b + \Delta J_{IVL} = \begin{cases} \text{ímpar} \rightarrow E_{IVL} \perp E_b \\ \text{par} \rightarrow E_{IVL} \parallel E_b \end{cases} \quad (3.5)$$

onde

ΔJ_b é a variação do momento angular relativo a transição de absorção do meio ativo IVL, e

ΔJ_{IVL} é a variação do momento angular relativo a transição de emissão do meio ativo IVL. Podemos ainda associar a variação do momento angular na absorção aos três ramos de absorção do meio ativo IVL que são: ramos Q, P e R, sendo

Q está relacionado a transição $\Delta J_b = 0$,

P a $\Delta J_b = +1$, e

R a $\Delta J_b = -1$.

A regra é válida tanto para moléculas simétricas quanto assimétricas [13].

Na figura (3.4), abaixo, vemos a curva de absorção da molécula CH_3OH superposta a curva de emissão do laser de CO_2 .

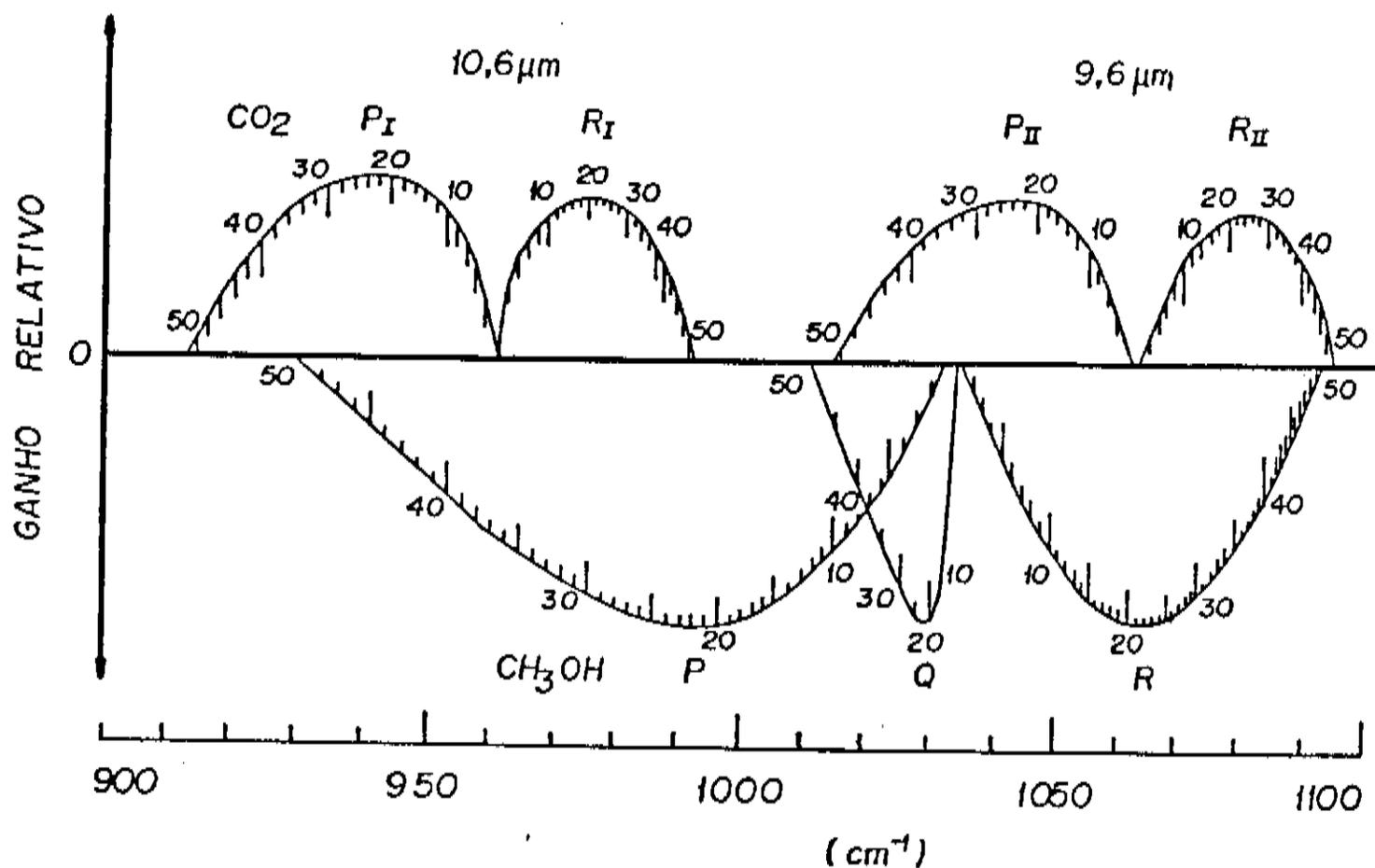


Fig. (3.4) - Superposição do Espectro de Emissão do Laser de CO_2 com o de Absorção do Modo de Estiramento CO do Metanol.

Vemos na figura (3.4), a boa coincidência entre os dois espectros.

CAPÍTULO IV - TRATAMENTO TEÓRICO PARA A MOLÉCULA CHD_2OH 4.1 - Introdução

Estudaremos neste capítulo a teoria existente para a molécula CH_3OH , álcool metílico, a qual foi elaborada ao longo de várias décadas. Após o que, sugeriremos algumas modificações nesta teoria para que sirva como diretriz para uma teoria para a molécula CHD_2OH , um isótopo deuterado do álcool metílico, para a qual até o momento presente nenhum formalismo existe.

A teoria da molécula de CH_3OH explica de maneira satisfatória muitas transições de emissão e absorção [14,15]. Muitos trabalhos [14-21] foram feitos na tentativa de se compreender o comportamento resultante da interação entre a rotação total e a rotação interna do CH_3OH , molécula esta que possui uma pequena assimetria, mas que com um tratamento aproximativo adequado, obteve-se um "assignment", isto é, pôde-se fazer atribuições, de energias absorvidas e emitidas pela molécula, que obedecem a certas regras de seleção de transição.

Para a molécula de CHD_2OH ainda não existe qualquer espécie de teoria que venha a explicar as transições de absorção e emissão. O único trabalho teórico sobre a molécula restringe-se a fornecer uma possível forma do potencial interno da molécula [22,23], o qual inclui algumas medidas quantitativas a respeito. Um formalismo completamente genérico, existe ainda para o tratamento da equação de onda para a energia de rotação interna para uma molécula assimétrica [24-26]. A dificuldade na apresentação de uma teoria consistente para o CHD_2OH , advém do fato de não se ter disponível dados sobre a molécula, tais como, constantes rotacionais, constantes de distorção cen

trífuga, constantes semi-empíricas de Kirtman e de parâmetros moleculares relacionados a esta molécula, como distâncias interatômicas e momentos de inércia. Estes dados são fundamentais e sem eles tem se tornado impossível qualquer tentativa de fazer o "assignment" para esta molécula.

4.2 - Tratamento Teórico para a Molécula CH₃OH

A molécula de álcool metílico, figura (4.1), possui 12 modos vibracionais fundamentais [17] como podemos observar pela figura (4.2) e todos na região do infravermelho no intervalo de energia entre 270 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} [27].

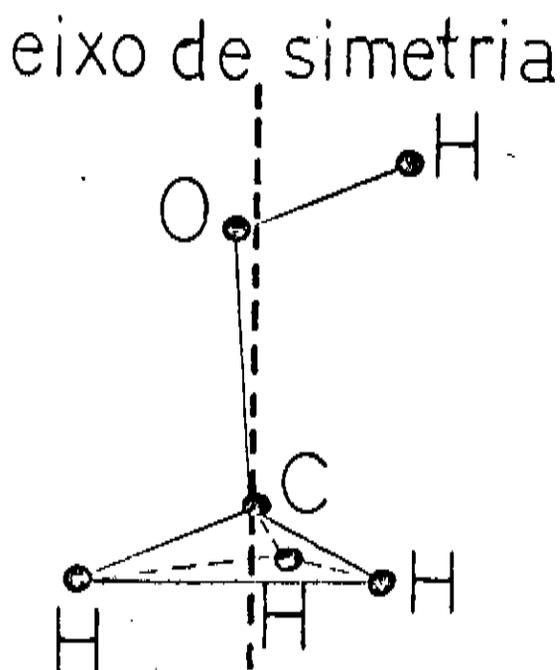


Fig. (4.1) - Estrutura Geral do Alcool Metílico

De todos os modos vibracionais o mais importante é o modo de estiramento C - O, pois a energia correspondente, coincide quase com o centro da banda 9 PII de emissão do laser de CO₂, figura (4.3).

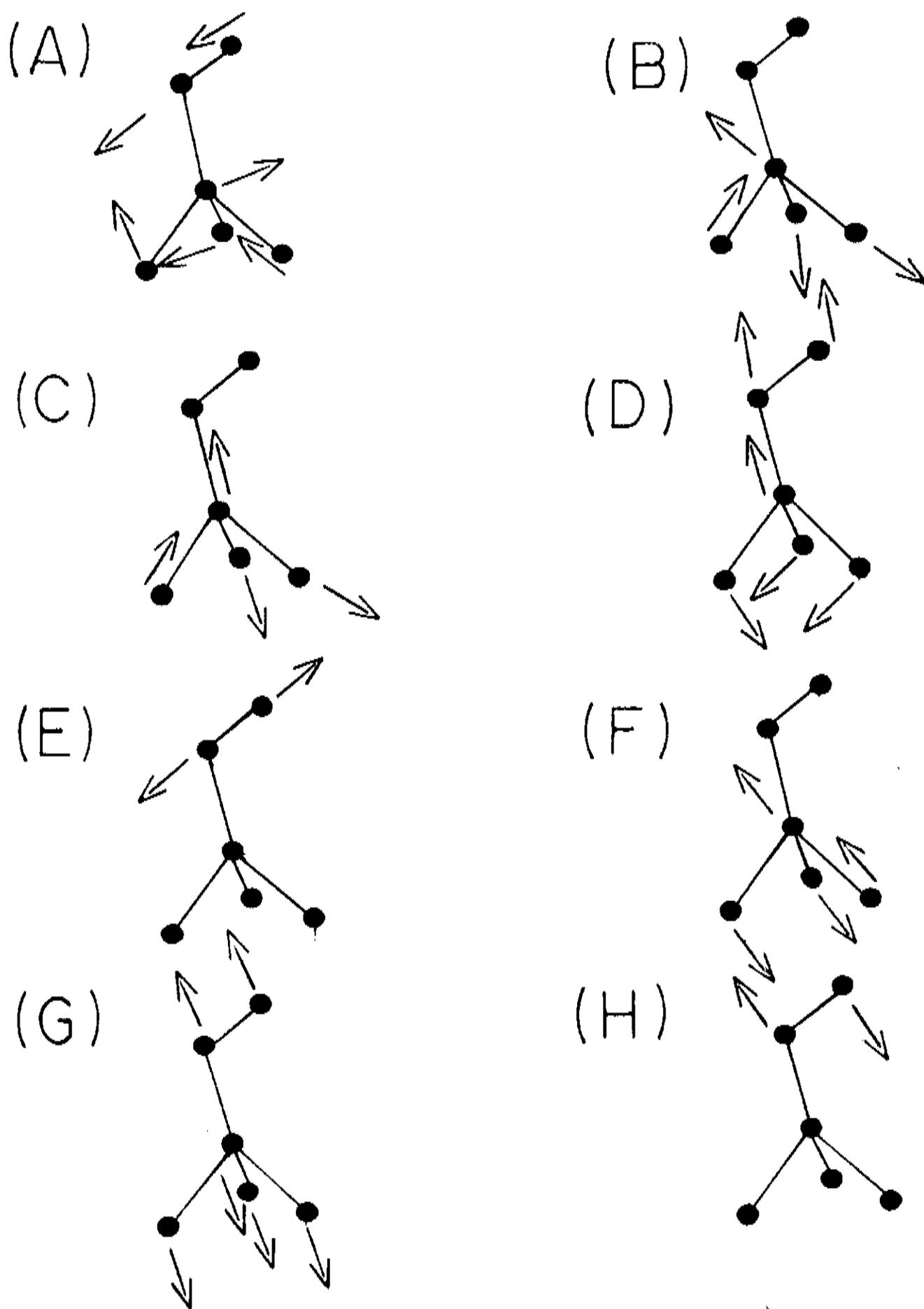


Fig. (4.2) - Modos Normais de Vibração do Metanol na Fase de Vapor. (Somente Modos no Plano). (Henningsen, (13)).

		<u>E (cm⁻¹)</u>
(A)	1 - Balanço Radical CH ₃ a'	1145±4
	2 - Balanço Radical CH ₃ a''	1074,5
(B)	3 - Estiramento Assimétrico do CH ₃ a'	2999
	4 - Estiramento Assimétrico do CH ₃ a''	2970±4
(C)	5 - Estiramento Simétrico do CH ₃	2884.2
(D)	6 - Deformação Simétrica do CH ₃	1454.5
(E)	7 - Estiramento O -H	3681,5
(F)	8 - Deformação Assimétrica do CH ₃ a'	1479,5
	9 - Deformação Assimétrica do CH ₃ a''	1465±3
(G)	10 - Estiramento C - O	1033.5
(H)	11 - Torção OH	1339,5
	12 - Rotação Interna OH	271,5

- 1) Desvios de primeira ordem a partir de um potencial senoidal $\frac{1}{2} H_6 (1 - \cos 6\gamma)$, onde γ é o ângulo de rotação interna entre os grupos CH_3 e OH , H_6 é a altura do potencial relativo a este desvio;
- 2) Termos de distorção centrífuga que são valores esperados dos vários momentos angulares;
- 3) O efeito de distorção centrífuga sobre a altura efetiva da barreira de potencial.

Todos esses termos serão descritos mais adiante.

Kwan e Dennison [15], ainda considerando a molécula como um rotor rígido, simétrico e constituída por dois grupos, OH e CH_3 , que podem girar um em relação ao outro, sujeitos ao triplo potencial de impedimento, definem o Hamiltoniano separado em duas partes:

$$H^0 = H_{R \text{ SIM}}^0 + H_T^0 \quad (1)$$

onde

$H_{R \text{ SIM}}^0$, é o Hamiltoniano de um peão simétrico com momentos de inércia efetivos a serem definidos, e H_T^0 , é o Hamiltoniano que descreve a rotação impedida entre os dois grupos que formam a molécula.

As funções de onda associadas a $H_{R \text{ SIM}}^0$ são as de um rotor simétrico e são expressas em termos dos ângulos modificados de Euler. Tem-se então:

$$U_R^0 = \frac{1}{2\pi} \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{ik\phi} \quad (2)$$

onde

J, momento angular total

K, Projeção de J sobre o eixo de simetria

M, projeção de J ao longo de um eixo fixo no espaço.

eixo de simetria

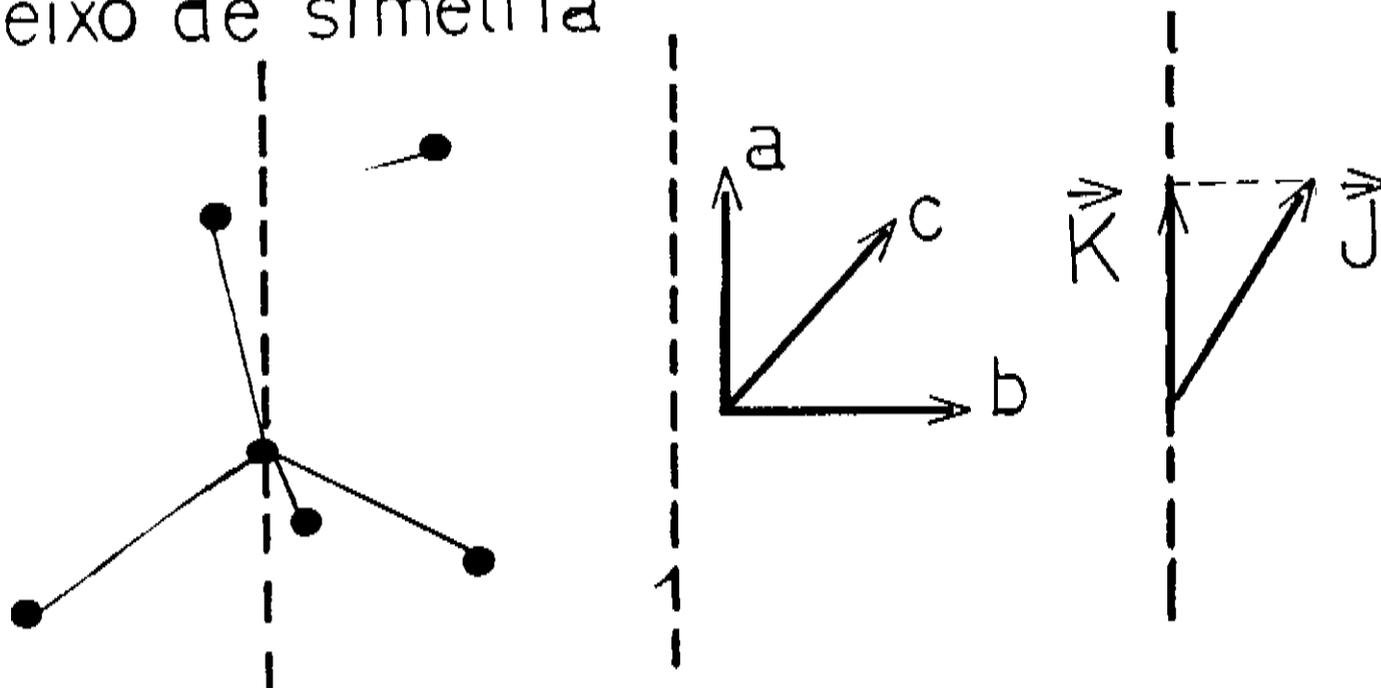


Fig. (4.4) - Momentos e Produto de Inércia da Molécula CH_3OH . O Eixo a é paralelo ao Eixo de Simetria

I_a - momento de inércia segundo o eixo a

I_b - momento de inércia segundo o eixo b

I_c - momento de inércia segundo o eixo c

Define-se: $I_a = I_{a1} + I_{a2}$

I_{a2} - momento de inércia do grupo metil segundo o eixo a

I_{ab} - produto de inércia sobre os eixos a e b

onde o grupo OH situa-se no plano ab.

O elemento de matriz diagonal de $H_R \text{ SIM}$ é:

$$\frac{E_R}{hc} = \frac{1}{2} (B+C) (J^2+J) + \left[A - \frac{1}{2} (B+C) \right] K^2. \quad (3)$$

$$A = [(I_a + I_b)/(I_a I_b - I_{ab}^2) - I_b/(I_b^2 + I_{ab}^2)] \hbar/4\pi c$$

$$B = [I_b/(I_b^2 + I_{ab}^2)] \hbar/4\pi c$$

$$C = (1/I_c) \hbar/4\pi c$$

$$D_{ab} = [I_{ab}(I_b^2 + I_{ab}^2)] \hbar/4\pi c$$

$$F = [(I_a I_b - I_{ab}^2)/(I_{a_1} I_{a_2} I_b - I_{a_2} I_{ab}^2)] \hbar/4\pi c$$

Sabemos que, quando o grupo OH gira em torno do eixo de simetria, o átomo de H do grupo hidroxil está sujeito a um triplo potencial de impedimento devido aos átomos de H do grupo metil. Como a altura efetiva da barreira de potencial depende do nível vibracional, pequenas mudanças podem ocorrer quando o estado vibracional é modificado [19]. O potencial geral é então dado por Woods [30]:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_{N=1}^{\infty} H_{3N} (1 - \cos 3N\gamma) \quad (4)$$

onde

H_{3N} , altura da barreira de potencial

γ , ângulo de rotação interna.

A razão, $\frac{H_6}{H_3}$, foi estimada por Lees e Baker [14] teoricamente, e obtiveram o valor igual a -0,0017. Logo, para uma aproximação de ordem zero, sem perturbação, pode-se considerar somente o termo H_3 e assim o potencial é dado por:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} H_3 (1 - \cos 3\gamma) . \quad (5)$$

Considerando o potencial de impedimento dado na equação (5), a energia de rotação do grupo OH em relação ao grupo CH_3 , pode se comportar de três maneiras distintas:

- 1) Energia de rotação do grupo OH muito maior do que a altura da barreira de potencial. Tem-se o caso de um rotor livre, que "não sente" a presença da barreira de potencial;
- 2) Barreira de potencial muito maior do que a energia do grupo OH. Tem-se o caso do grupo OH oscilando entre duas barreiras na região de potencial mínimo, com níveis de energia do tipo oscilador harmônico;
- 3) Energia do grupo OH um pouco menor do que a altura da barreira de potencial. Então o grupo OH permanece oscilando entre duas barreiras, a chamada oscilação de torção, podendo ocorrer o tunelamento deste grupo através das barreiras. A energia de torção, devido ao movimento de torção do grupo OH entre as barreiras, é caracterizado pelo número quântico n , que está relacionado com os diversos níveis de energia do grupo OH. Como as três barreiras são iguais, figura (4.5), n é triplamente degenerado [3]. Para relacionar as três diferentes posições do grupo OH em relação aos três mínimos do potencial, utilizamos o número quântico τ que pode assumir os valores 1,2,3.

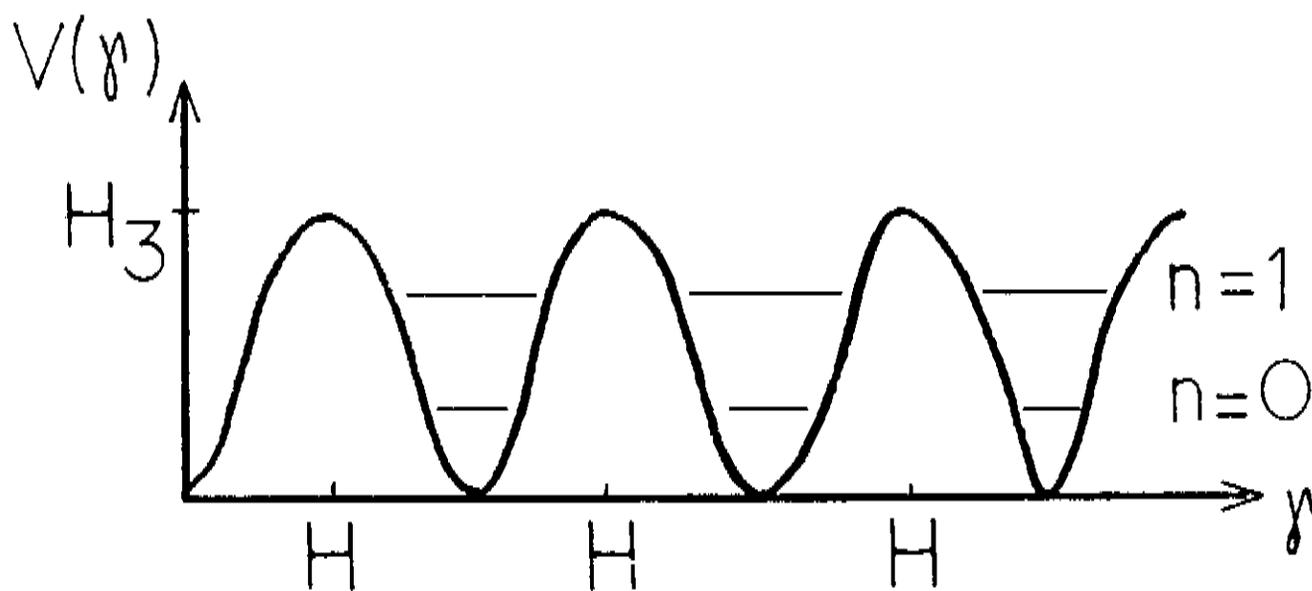


Fig. (4.5) - Triplo Potencial de Impedimento da Molécula CH_3OH .

No terceiro caso, a equação devido a rotação total da molécula, equação (3), não pode descrever adequadamente os níveis de energia da molécula, considerando-se apenas os números quânticos \vec{J} e \vec{K} . Deve-se portanto considerar a rotação interna, que inclui os números quânticos n e τ , que deverão acrescentar termos devido a interação entre a rotação total e a rotação interna.

A parte do Hamiltoniano, ligado a energia de rotação interna não perturbada, é H_T^0 e é dado por:

$$\frac{H_T^0}{hc} = F P_\gamma^2 + \frac{1}{2} H_3 (1 - \cos 3\gamma) \quad (6)$$

onde F foi dado anteriormente,

$P(\gamma)$ é o momento canônico associado ao ângulo de rotação interna γ (momento angular de torção).

As auto funções para o Hamiltoniano H_T^0 possuem a forma:

$$U_{n\tau k}^0(\gamma) = \exp(i\rho k\gamma) P_{n\tau k} \quad (7)$$

onde:

$$\rho = [I_a^2 (I_b^2 + I_a^2) / (I_a I_b - I_a^2)] - 1$$

e

$$P_{n\tau k} = (2\pi)^{-1/2} \sum_m a_{n\tau km} \exp(im\gamma)$$

onde para efeitos de normalização de $U_{n\tau k}^0$

$$\sum_m a_{n\tau km}^2 = 1$$

e onde m pode assumir três valores diferentes associados a cada valor do número quântico τ , para cada ℓ :

$$m = 3\ell \rightarrow \tau = 1,$$

$$m = 3\ell - 1 \rightarrow \tau = 2,$$

$$m = 3\ell + 1 \rightarrow \tau = 3,$$

com $\ell =$ inteiro qualquer.

Devido a tripla simetria do grupo metil pode-se associar o número quântico τ ao grupo de rotação C_3 . Considerando cada configuração dessas, como independente uma das outras, os níveis de energia serão triplamente degenerados. Porém, devido ao efeito de tunelamento, análogo ao caso da amônia, os níveis de energia de rotação interna separam-se em: subníveis não degenerados (espécie A do grupo de simetria C_3) e subníveis degenerados (espécie E do grupo de simetria C_3). Os subníveis são distinguidos pelo índice τ , onde $\tau = 0$ para a espécie A, $\tau = \pm 1$ para a espécie E (com $\tau = +1 \rightarrow E_1$ e $\tau = -1 \rightarrow E_2$) [3]. τ está relacionado às espécies simétricas por:

K

τ	0	1	2	...
1	A	E_2	E_1	...
2	E_2	E_1	A	...
3	E_1	A	E_2	...

E os autovalores de energia não perturbados para o termo de rotação interna é dado por:

$$E_T = F \langle P_\gamma \rangle^2 + \frac{1}{2} H_3 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle$$

onde o primeiro termo é o valor esperado da energia cinética interna; e o segundo termo é o valor esperado da energia potencial de rotação interna.

A figura (4.6) nos fornece os níveis de energia de rotação interna para $\tau = 1, 2, 3$ e $n = 0, 1, 2$, bem como a altura da barreira de potencial (pontilhada), em função de $\frac{I_{a1}}{I_a} K$ [21]. Observamos que a medida que n cresce, maior é a separação entre os níveis de rotação interna.

Para $n = 0$ a variação dessa energia é da ordem de 10cm^{-1} , o que significa que a energia de tunelamento é baixa. Para termos idéia, comparamos com a energia KT à temperatura ambiente que é da ordem de 200cm^{-1} . Essa pequena energia introduz pequenas modificações nos níveis de rotação total da molécula.

Os números quânticos τ e n também estão sujeitos às regras de seleções da mesma maneira que J e K . Considerando-se a componente de momento de dipolo elétrico paralela ao eixo de simetria teremos: $\Delta J = \pm 1$; $\Delta K = 0$; $\Delta n = 0$ e $\tau \rightarrow \tau$. E para a componente do momento de dipolo elétrico do grupo hidroxílico perpendicular ao eixo de simetria teremos:

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &= \pm 1, 0; \Delta K = -1 \rightarrow \tau \rightarrow 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1 \\ \Delta K &= +1 \rightarrow \tau \rightarrow 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3 \end{aligned} \right\} \Delta n \text{ qualquer} \quad [17]$$

Usando agora as autofunções de base não perturbadas pode-se calcular os vários termos de perturbação de 1ª ordem.

O primeiro termo de perturbação da expressão (8) fornece o desvio do potencial de impedimento de sua forma senoidal e é igual a $\frac{1}{2} H_6 (1 - \cos 6\gamma)$. A perturbação de primeira ordem fornece:

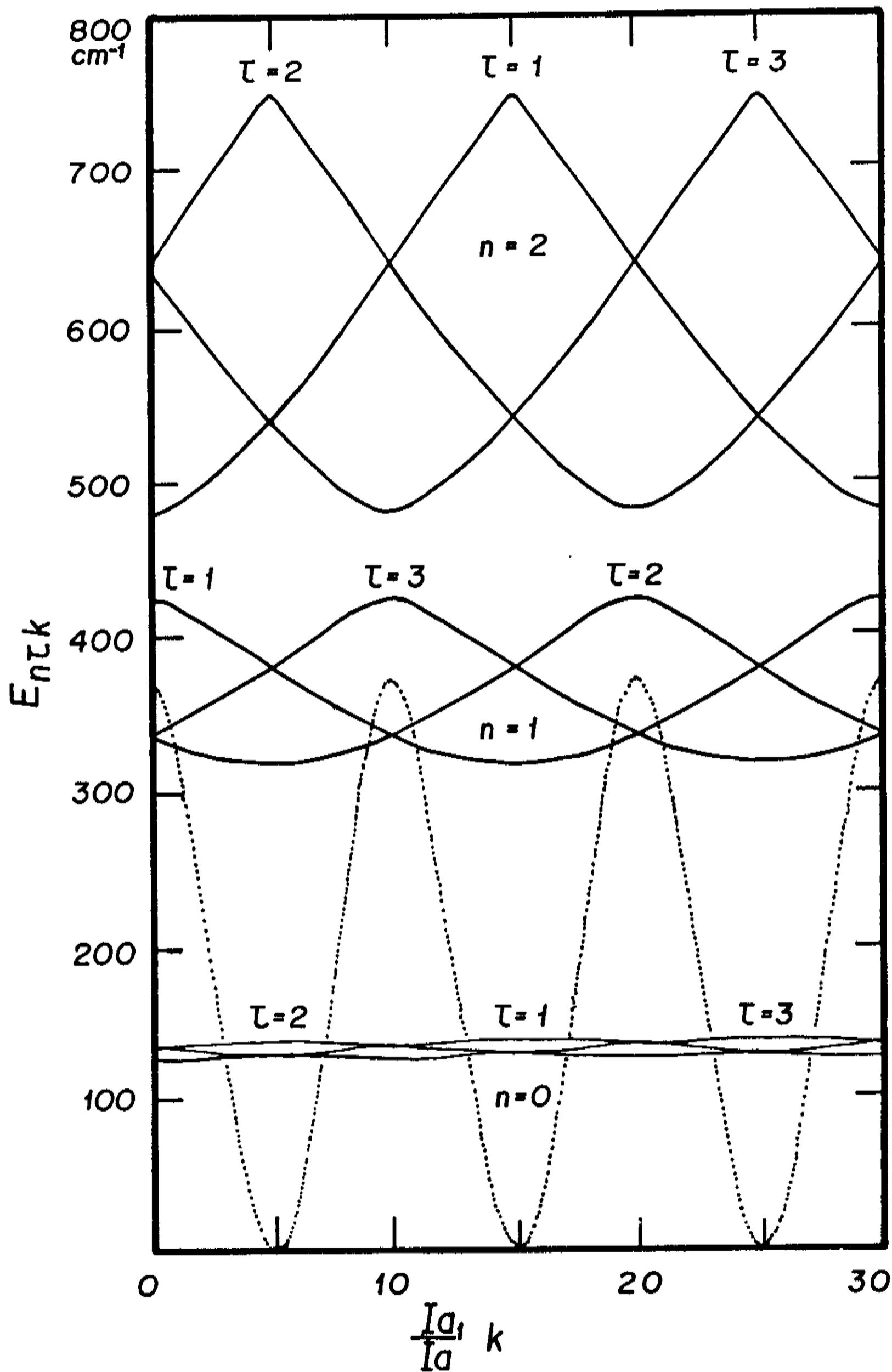


Fig. (4.6) - Níveis de Rotação Interna do Alcool Metílico.

$$\frac{1}{2} H_6 \langle (1 - \cos 6\gamma) \rangle$$

como contribuição para o termo de energia onde as autofunções de H_T^0 são usadas no cálculo de valor médio de $(1 - \cos 6\gamma)$. Este termo é função n, τ e k mas não de J .

O segundo termo de perturbação da expressão (8) é na realidade em conjunto de termos que representa as distorções centrífuga associadas à rotação interna (independem de J) e mais três termos associados a distorção centrífuga de um rotor simétrico:

$$\begin{aligned} G_V (J^2 + J) \langle P_Y^2 \rangle + L_V (J^2 + J) K \langle P_Y \rangle - D_{JJ} (J^2 + J)^2 - \\ D_{JK} (J^2 + J) K^2 - D_{KK} K^4 + K_1 K^3 \langle P_Y \rangle + K_2 K^2 \langle P_Y^2 \rangle + \\ K_3 K \langle P_Y^3 \rangle + K_4 \langle P_Y^4 \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

onde

$\langle \rangle$ são os valores esperados no estado de rotação interna $|n, \tau, K\rangle$ e G_V, L_V são constantes de força elástica; D_{JJ}, D_{JK}, D_{KK} são as constantes de distorção centrífuga para um rotor simétrico sem rotação interna. Os valores médios, $\langle \rangle$, de P_Y dependem de n, K mas não de J , onde P é dado por:

$$\langle P_Y^s \rangle = \sum_m (m + \rho K)^s a_{n\tau km}^2, \quad s = \text{inteiro positivo}$$

onde K_1, K_2, K_3 e K_4 são as constantes de Kirtman [29].

Uma série final de termos descreve o efeito da distorção centrífuga sobre a altura efetiva da barreira de potencial:

$$F_V (J^2 + J) \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + K_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + K_6 K \langle P_\gamma (1 - \cos 3\gamma) \rangle + K_7 \langle P_\gamma^2 (1 - \cos 3\gamma) \rangle \quad (10)$$

onde F_V é uma constante de força elástica e

K_5 , K_6 , K_7 são constantes de Kirtman.

Assim o termo de energia total torna-se:

$$(3) + (8) + (9) + (10)$$

$$E(v, n, \tau, K, J) = F \langle P_\gamma^2 \rangle + \frac{H_3}{2} \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2 -$$

$$D_{KK} K^4 + K_1 K^3 \langle P_\gamma \rangle + K^2 K^2 \langle P_\gamma^2 \rangle +$$

$$K_3 K \langle P_\gamma^3 \rangle + K_4 \langle P_\gamma^4 \rangle + K_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle +$$

$$K_6 K \langle P_\gamma (1 - \cos 3\gamma) \rangle + K_7 \langle P_\gamma^2 (1 - \cos 3\gamma) \rangle +$$

$$\left[\frac{B+C}{2} + G_V \langle P_\gamma^2 \rangle + L_V K \langle P \rangle - D_{JK} K^2 + \right.$$

$$\left. F_V \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle \right] J(J+1) + [-D_{JJ}] (J(J+1))^2 +$$

termos de assimetria (11)

Os termos de assimetria são devidos à pequena assimetria de molécula CH_3OH (assimetria do grupo OH), e podem ser calculados como teoria de perturbação de 2ª ordem.

4.3 - A Molécula CHD₂OH

A molécula de CHD₂OH, devido a introdução de dois deutérios no lugar de dois hidrogênios no grupo CH₃ da molécula CH₃OH, passa a ter uma assimetria maior, figura (4.7), onde agora, não mais temos um eixo de simetria, mas sim um eixo de rotação mútua, onde os centros de massas dos dois grupos estão deslocados desse eixo.

eixo de rotação mútua

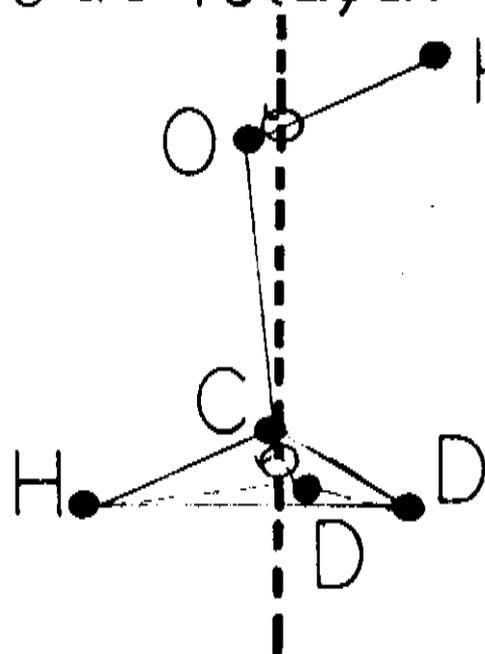


Fig. (4.7) - Molécula CHD₂OH. Os centros de Massas dos dois grupos, metil e hidroxil, giram em torno de um eixo comum.

4.3.1 - Potencial de Impedimento

Quando modificamos a simetria do grupo metil pela substituição de um ou dois hidrogênios H por deutérios D, termos adicionais de menor simetria são introduzidos no potencial efetivo $V(\gamma)$, da molécula CH₃OH, equação (5), devido à dependência em γ dos modos restantes de vibração [18]. Considerando os termos de menor ordem na expressão (4) para $V(\gamma)$, que é uma expansão em série de Fourier do potencial efetivo, obtém-se:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} [V_1 (1 - \cos \gamma) + V_2 (1 - \cos 2\gamma) + V_3 (1 - \cos 3\gamma)] \quad [12]$$

Para o caso particular da molécula CHD_2OH temos [18]:

$$V_3 \sim 374 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_1 \sim -11,79 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_2 \sim -0,08 \text{ cm}^{-1}$$

A altura da barreira de potencial está relacionada com a distância interatômica. Uma vez que a molécula de CHD_2OH é mais massiva do que o CH_3OH , então a força de coriolis devido a rotação total da molécula, deve ser mais intensa e deve provocar uma distorção maior na molécula CHD_2OH . Isto pode acarretar uma mudança na altura da barreira de potencial e talvez até uma modificação na sua largura. Podemos pensar em uma barreira na forma dada na figura (4.8):

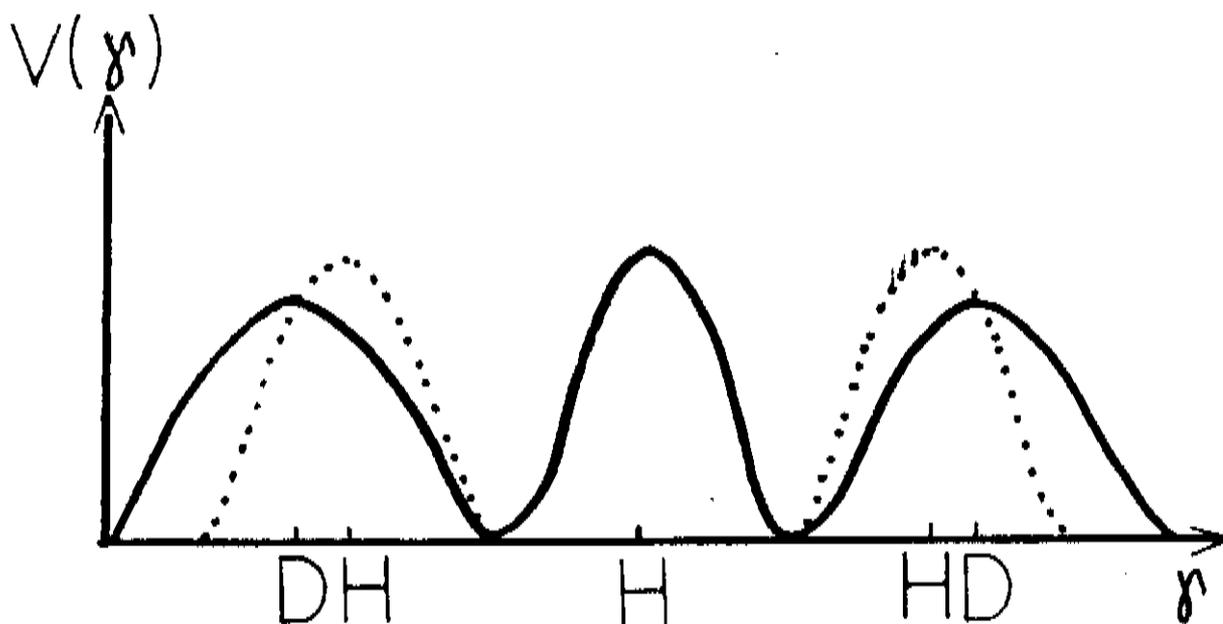


Fig. (4.8) - Possível Forma da Barreira de Impedimento do CHD_2OH comparada à barreira do CH_3OH (linha pontilhada)

Poderia, neste caso, ocorrer um deslocamento dos átomos devido a presença dos deutérios, figura (4.9).

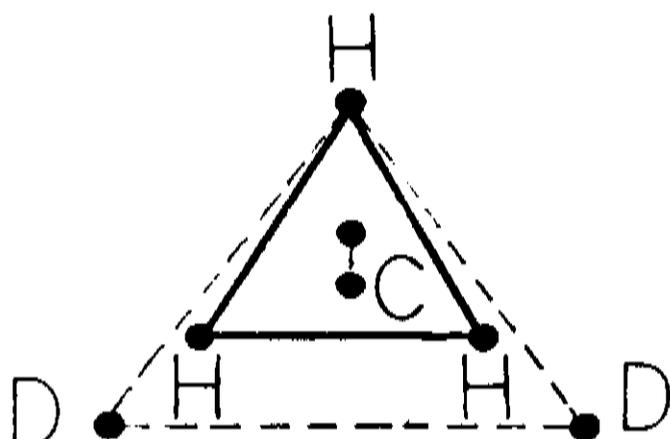


Fig. (4.9) - Possível Deslocamento Atômico no Grupo CHD_2 devido a efeitos de distorção centrífuga mais intensos.

4.3.2 - Momentos de Inércia

Observa-se que tanto a energia que está relacionada ao Hamiltoniano que representa um rotor simétrico, expressão (3), quanto a energia relacionada ao Hamiltoniano de rotação impedida, expressão (8), ambas não perturbadas, são funções dos momentos e produto de inércia da molécula CH_3OH , onde esses momentos e produto de inércia são calculados em relação ao eixo de simetria da molécula.

No caso da molécula CHD_2OH não existe um eixo de simetria, mas sim um eixo de rotação mútua. Neste caso os momentos de inércia certamente serão diferentes, devido a nova localização dos centros de massa do grupo em relação ao eixo de rotação mútua, e podem ainda aparecer novos produtos de inércia. Todas essas alterações levam a supor possíveis modificações tanto nos níveis de rotação total, quanto nos níveis de rotação interna. Isto por fim pode tornar o termo de assime

tria da molécula CHD_2OH mais relevante e não mais ser tratado como teoria de perturbação de 2ª ordem.

Uma possível modificação nos momentos de inércia e na forma de barreira de potencial pode provocar uma alteração nos níveis de energia da molécula e pode levar a um tratamento diferente para os números quânticos n e τ do que foi dado anteriormente para a molécula CH_3OH . Contudo, acreditamos que a teoria para a molécula CHD_2OH , pode partir de modificações na teoria existente para o CH_3OH , onde os pontos cruciais a serem considerados são: a forma da barreira de potencial de impedimento e os momentos de inércia da molécula CHD_2OH .

CAPÍTULO V - NOVO MÉTODO DE MEDIÇÃO DE λ_{IVL}

5.1 - Introdução

Sempre que efetuamos medidas em um sistema experimental, desejamos obter dados suficientemente precisos para testar uma teoria proposta, ou por outro lado, para propor uma teoria.

Neste trabalho medimos comprimentos de onda de emissão da molécula CHD_2OH , que estão relacionados com transições rotacionais da molécula. No momento de fazer o "assignment" da molécula, i. é., fazer as atribuições das energias de emissão e absorção às respectivas transições de emissão e absorção da molécula, devemos ter os dados experimentais com suficiente precisão a fim de identificarmos todos os tipos de interações relevantes na molécula, tais como por exemplo, interações entre rotação total e rotação interna, interações entre rotação interna e barreiras de potencial de impedimento. Tendo as frequências das transições medidas com determinada precisão, podemos então conjecturar quais as interações relevantes e assim criar modelos teóricos para explicar tais transições. Os sistemas atualmente disponíveis, expostos na seção 5.2, nos permitem obter uma medida do comprimento de onda, λ , com erro de $0,5\mu\text{m}$, visto que utilizam um micrômetro para isto. Da relação $\lambda\nu = c$, obtemos para a frequência, um valor pouco preciso. Teorias para algumas moléculas exigem maior precisão para serem testadas. Ainda, alguns experimentos tais como ressonância magnética com laser (LMR), efeito fotoacústico em gases, para apenas mencionar alguns, exigem grande precisão do valor da frequência. Atualmente, o que se faz é medir o comprimento de onda λ , com a montagem adiante exposta, e, de posse destes da

dos, medir pelo método heterodino [4], a frequência ν , que terá um valor muito mais preciso que o obtido de $\lambda\nu=c$, pelo valor medido do comprimento de onda λ . Este comprimento de onda medido diretamente por um micrômetro ligado ao espelho móvel da cavidade ressonante do laser IVL, tem precisão de ordem de 10^{-4} mm, enquanto que em técnicas heterodinas é da ordem de 10^{-7} mm.

Dada a limitação de medida do comprimento de onda, λ , pelo micrômetro diretamente ligado a cavidade ressonante, tentamos desenvolver um sistema de medição de comprimentos de onda capaz de aumentar a precisão das medidas. Este método utiliza-se de um interferômetro de Michelson, acoplado ao espelho móvel da cavidade ressonante do laser IVL. O deslocamento do espelho, no ajuste do comprimento da cavidade para a ressonância da radiação, leva ao deslocamento das franjas de interferência. Na seção 5.4 este método será exposto detalhadamente, e, na seção 5.3, expomos a teoria do interferômetro de Michelson.

5.2 - Método Usual de Medição de λ_{IVL}

Como mostramos anteriormente, figura (2.2), o micrômetro na extremidade do laser IVL, movimenta o espelho 2, em ambos os sentidos do eixo da cavidade do laser IVL, e isto possibilita fazer uma leitura direta do deslocamento do espelho 2. Dessa maneira, podemos obter uma medida direta do comprimento de onda da ressonante.

Desejamos medir o maior número de comprimentos de onda possível, e isto depende do intervalo de deslocamento máximo do micrômetro, que é de 4,0 mm. A velocidade de deslocamento do micrômetro, durante o processo de medição dos comprimentos de onda, é muito lenta. Devido a instabilidade do laser de CO_2 ,

não conseguimos que, ao mesmo tempo que o micrômetro percorre o intervalo de 4,0 mm aproximadamente, a linha IVL continue a oscilar na cavidade. Quanto maior o intervalo de deslocamento do espelho 2, maior é o número de comprimentos de ondas obtidas neste intervalo, o que significa dizer que, ao calcular o comprimento de onda médio, maior é a probabilidade deste valor médio ser o mais próximo do exato.

Uma maneira de obter um valor médio mais aproximado para o comprimento de onda ressonante exato é a seguinte: considere mos a figura (5.1) abaixo:

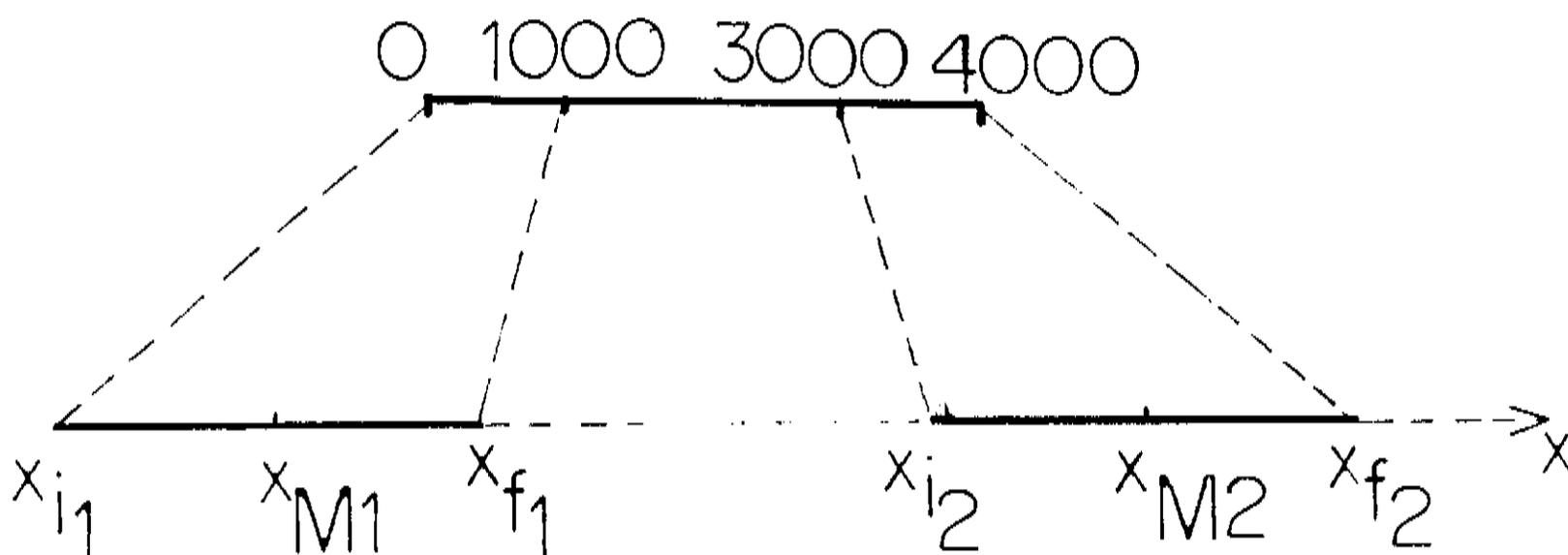


Fig. (5.1) - Subdivisão do Intervalo Total de Deslocamento do Micrômetro em Três Sub-Intervalos.

Em cada sub-intervalo deve existir um número inteiro de meio comprimento de onda para podermos fazer a média. Assim, sejam x_{i1} , x_{i2} , x_{f1} e x_{f2} os valores da leitura no micrômetro, toda vez que uma linha entra em ressonância ao longo de x .

Definimos x_{M1} e x_{M2} , como valores médios dos intervalos 1 e 2, obtidos quando uma linha IVL entra em ressonância na região média do intervalo. O intervalo de 4000 μm no micrôme

tro (leitura) corresponde ao intervalo que vai de $18.500\mu\text{m}$ até $22.500\mu\text{m}$. o intervalo acima, é a região de deslocamento do micrômetro.

Na realidade o intervalo de deslocamento do micrômetro é aproximadamente $4000\mu\text{m}$ e os valores x_{i_1} , x_{M_1} , x_{f_1} , x_{i_2} , x_{M_2} e x_{f_2} são obtidos o mais próximo possível dos valores 18.500 , 19.000 , 19.500 , 21.500 , 22.000 e 22.500 (μm) respectivamente, que podem ser lidos no micrômetro.

Sendo M_1 o número de maior comprimento de ondas do intervalo 1, M_2 o do intervalo 2, o comprimento de onda médio $\bar{\lambda}_1$ correspondente ao intervalo 1 é:

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{2} = \frac{x_{f_1} - x_{i_1}}{M_1} \quad , \quad (1)$$

e o comprimento de onda médio $\bar{\lambda}_2$ corresponde ao intervalo 2 é:

$$\frac{\lambda_2}{2} = \frac{x_{f_2} - x_{i_2}}{M_2} \quad . \quad (2)$$

Dividindo a diferença $x_{M_2} - x_{M_1}$ por $\bar{\lambda}_{1/2}$ e $\bar{\lambda}_{2/2}$, obtemos dois valores não inteiros, os quais são arredondados para o valor inteiro mais próximo. Assim obtemos:

$$M' = \frac{x_{M_2} - x_{M_1}}{\bar{\lambda}_{1/2}} \quad , \quad (3)$$

$$M'' = \frac{x_{M_2} - x_{M_1}}{\bar{\lambda}_{2/2}} \quad ,$$

onde $M' \sim M'' \sim M$ (inteiro).

O valor:

$$\frac{x_{M_2} - x_{M_1}}{M} = \frac{\bar{\lambda}}{2} \quad \text{onde} \quad (4)$$

$\frac{\bar{\lambda}}{2}$, é, muito aproximadamente, o resultado que obteríamos se calculássemos diretamente o comprimento de onda médio no intervalo $X_{M_2} - X_{M_1}$, isto é, se dividíssemos $X_{M_2} - X_{M_1}$ pelo número de meios comprimentos de onda.

Ilustramos acima, o método exposto para o cálculo do comprimento de onda médio, da linha $118\mu\text{m}$ de emissão da molécula CH_3OH . Sejam:

$$\begin{array}{ll} X_{i_1} = 18.456,4\mu\text{m} & X_{i_2} = 21.428,9\mu\text{m} \\ X_{f_1} = 19.470,1\mu\text{m} & X_{f_2} = 22.503,0\mu\text{m} \\ X_{M_1} = 18.993,2\mu\text{m} & X_{M_2} = 22.026,0\mu\text{m} \end{array}$$

$M_1 = 17$, é o número de meios comprimentos de onda entre X_{i_1} e X_{f_1} ,

$M_2 = 18$, é o número de meios comprimentos de onda entre X_{i_2} e X_{f_2} ,

$\frac{\bar{\lambda}_1}{2} \approx 59,67\mu\text{m}$ é o comprimento de onda médio no primeiro intervalo e

$\frac{\bar{\lambda}_2}{2} \approx 59,63\mu\text{m}$ é o comprimento de onda médio no segundo intervalo.

O número de meios comprimentos de onda no intervalo

$X_{M_2} - X_{M_1}$ é dado por

$$\frac{X_{M_2} - X_{M_1}}{\frac{\bar{\lambda}_1}{2}} = 50,82$$

e

$$\frac{X_{M_2} - X_{M_1}}{\frac{\bar{\lambda}_2}{2}} = 50,86$$

onde aproximamos para o inteiro mais próximo, no caso 51, logo

$$M = 51$$

que corresponde ao número de meios comprimentos de onda entre X_{M_1} e X_{M_2} , aproximadamente.

Assim, o comprimento de onda médio para este intervalo é dado por:

$$\frac{X_{M_2} - X_{M_1}}{M} = \frac{\bar{\lambda}}{2} = 59,47 \mu\text{m}$$

ou

$$\bar{\lambda} = 118,94 \mu\text{m}$$

é o comprimento de onda médio para a linha de emissão 118 da molécula CH_3OH .

5.3 - Interferômetro de Michelson

O interferômetro é uma montagem que pode ser utilizada, com grande precisão, para medidas de comprimentos, com o auxílio das franjas de interferência [32]. Abaixo, na fig. 5.2, esquematisamos um interferômetro de Michelson.

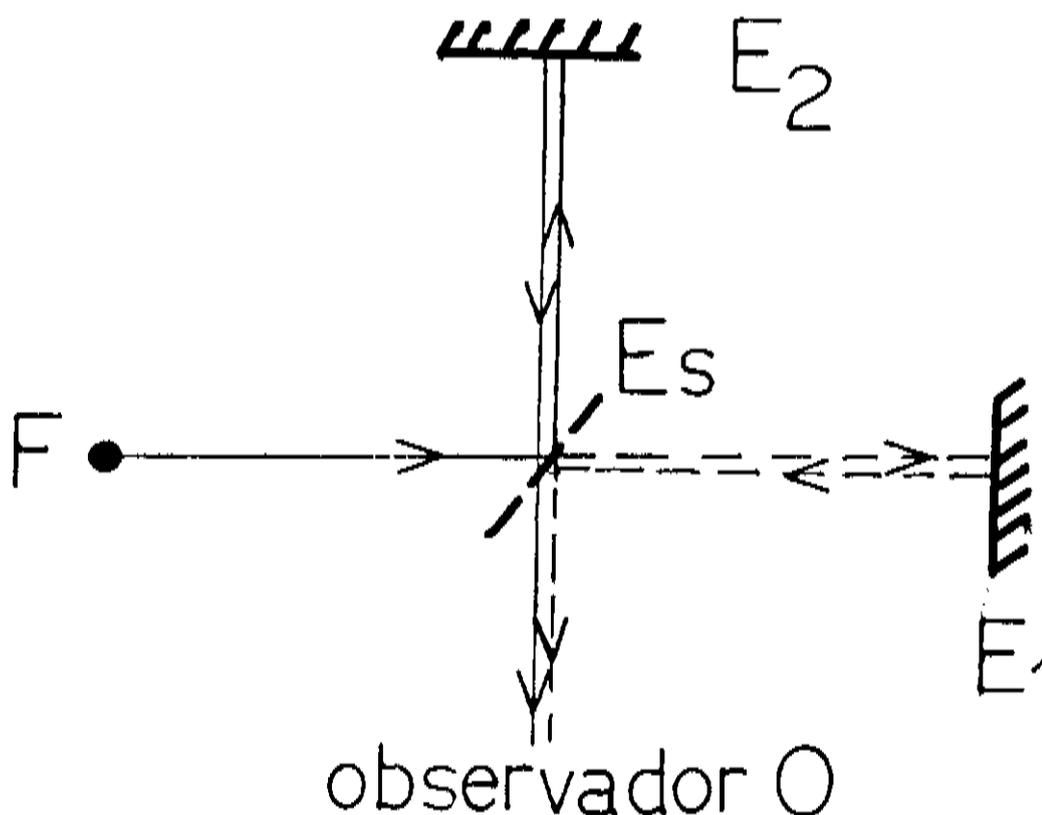


Fig. (5.2) - Interferômetro de Michelson

Sejam E_1 e E_2 espelhos com reflexão total e perpendiculares entre si, onde E_2 pode ser deslocado para frente ou para trás. E_s é um espelho semi-transparente, que transmite 50% da radiação laser e reflete os outros 50%. O feixe de luz originado em F atinge E_s , se divide em dois feixes. O primeiro desses que é transmitido por E_s , atinge E_1 , é refletido novamente em direção a E_s e então é subdividido, com um dos feixes atingindo o observador O . O segundo feixe refletido por E_s atinge E_2 , retorna, atinge novamente E_s , é subdividido, e um dos feixes atinge o observador O . Os dois feixes que atingem O são paralelos e interferem entre si.

O deslocamento do espelho E_2 equivale a alterar o caminho ótico do segundo feixe. Se a diferença de caminho ótico entre os dois feixes for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, aparecerão franjas luminosas. Se for igual a um número ímpar de comprimentos de onda, apareceram franjas "escuras". O deslocamento de E_2 de meio comprimento de onda equivale a uma mudança no percurso ótico de um comprimento de onda. Assim, quando a primeira franja da figura de interferência passa a ocupar o lugar da franja central, então E_2 foi deslocado de $\lambda/2$, onde λ é comprimento de onda da fonte. Como conhecemos λ com boa precisão, podemos determinar também com boa precisão o deslocamento do espelho E_2 . Assim, contando o número de franjas que se deslocaram,

$$n \frac{\lambda}{2} ,$$

obtemos o valor do deslocamento total de E_2 .

5.4 - Interferômetro de Michelson Acoplado ao Micrômetro do Laser IVL.

Consideremos a figura (5.3), que apresenta um esquema geral do interferômetro acoplado ao laser IVL. Nesta figura podemos observar a disposição do interferômetro sobre a mesa do laser de CO₂. Já na figura (5.4), temos uma visão de cima do interferômetro.

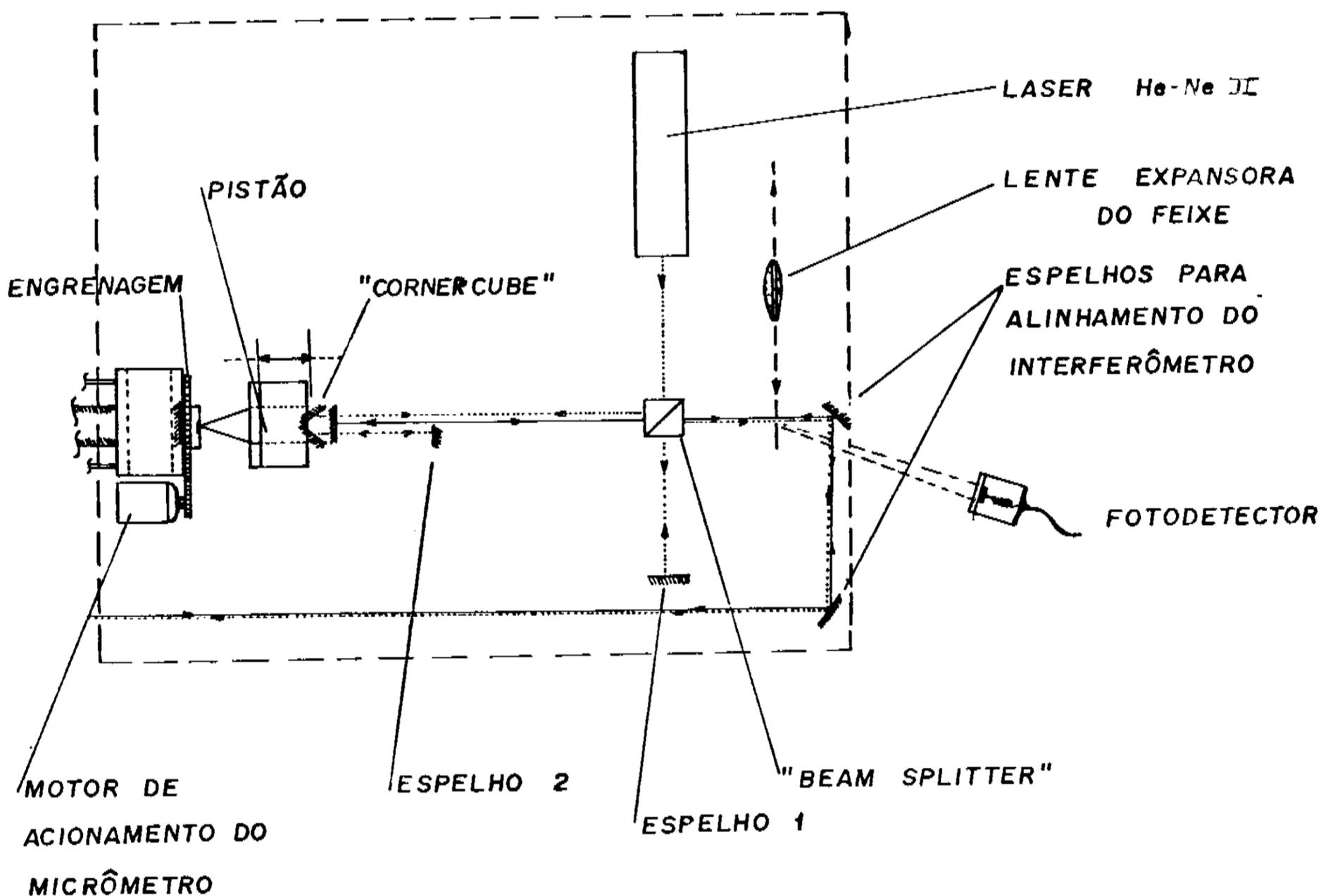


Fig. (5.4) - Vista Superior do Interferômetro de Michelson Acoplado ao Micrômetro do Laser IVL.

Nela vemos o pistão no interior do qual está o "corner cube" (o "corner cube" é um vidro com duas faces perpendiculares, dispostas de modo tal, que permitem que o raio incidente na sua

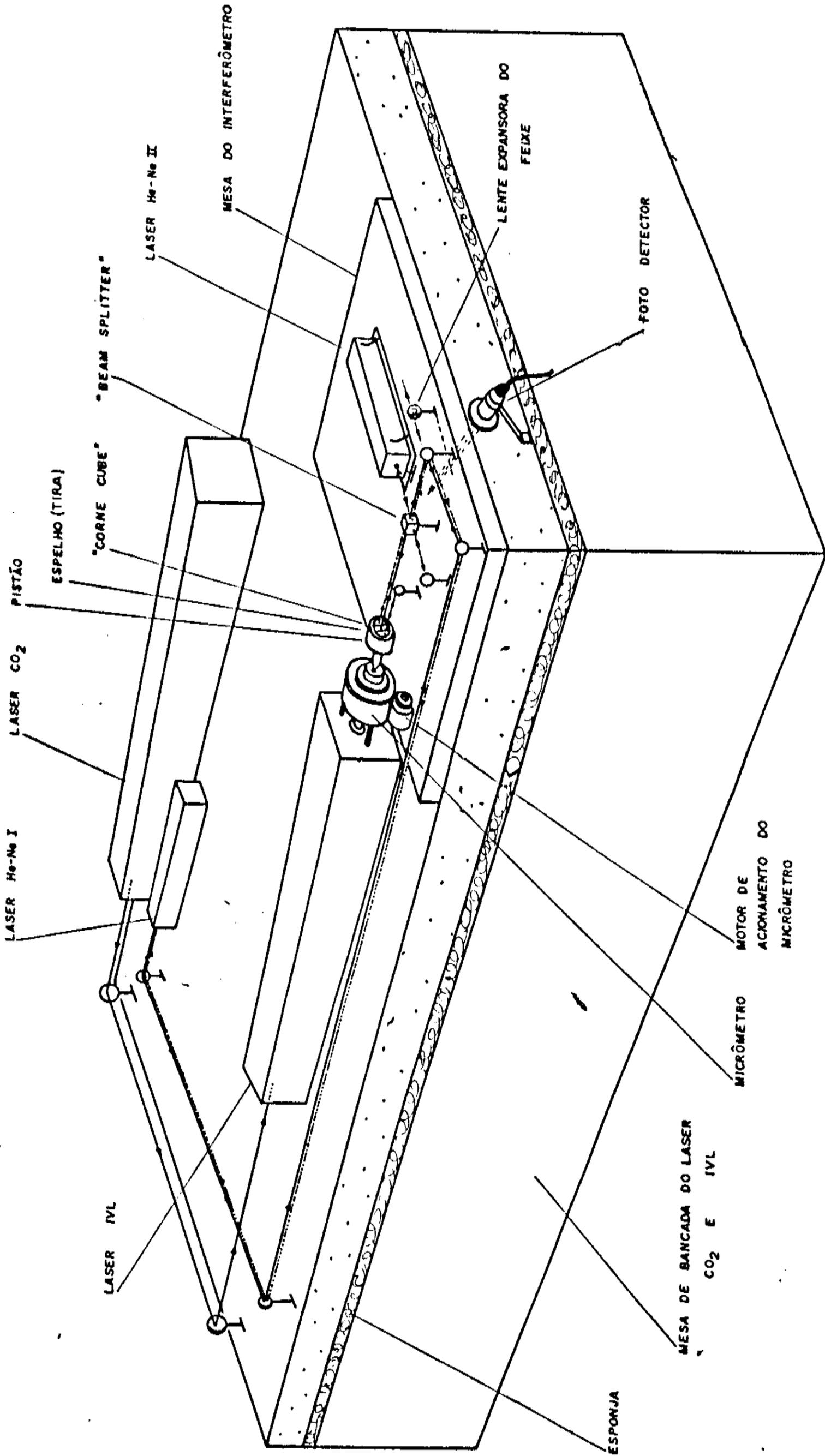


Fig. (5.3) - Interferômetro de Michelson Acoplado ao Laser IVL.

face frontal seja desviado de 180 graus), que é mostrado na figura (5.5).

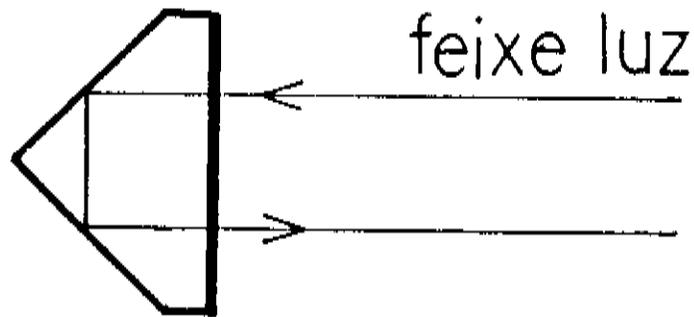


Fig. (5.5) - Detalhe do "Corne Cube"

Assim, colocando um espelho plano (E_2) na frente do raio emergente, este retorna sobre si. Vê-se ainda na figura (5.4), o "beam splitter", que serve para dividir o feixe de laser HeNe II em dois feixes, feixes estes que interferem posteriormente entre si. Também se vê a lente expansora dos feixes de interferência e o fotodetector.

Pode-se ver no detalhe da figura (5.6) o pistão em contacto com o micrômetro.

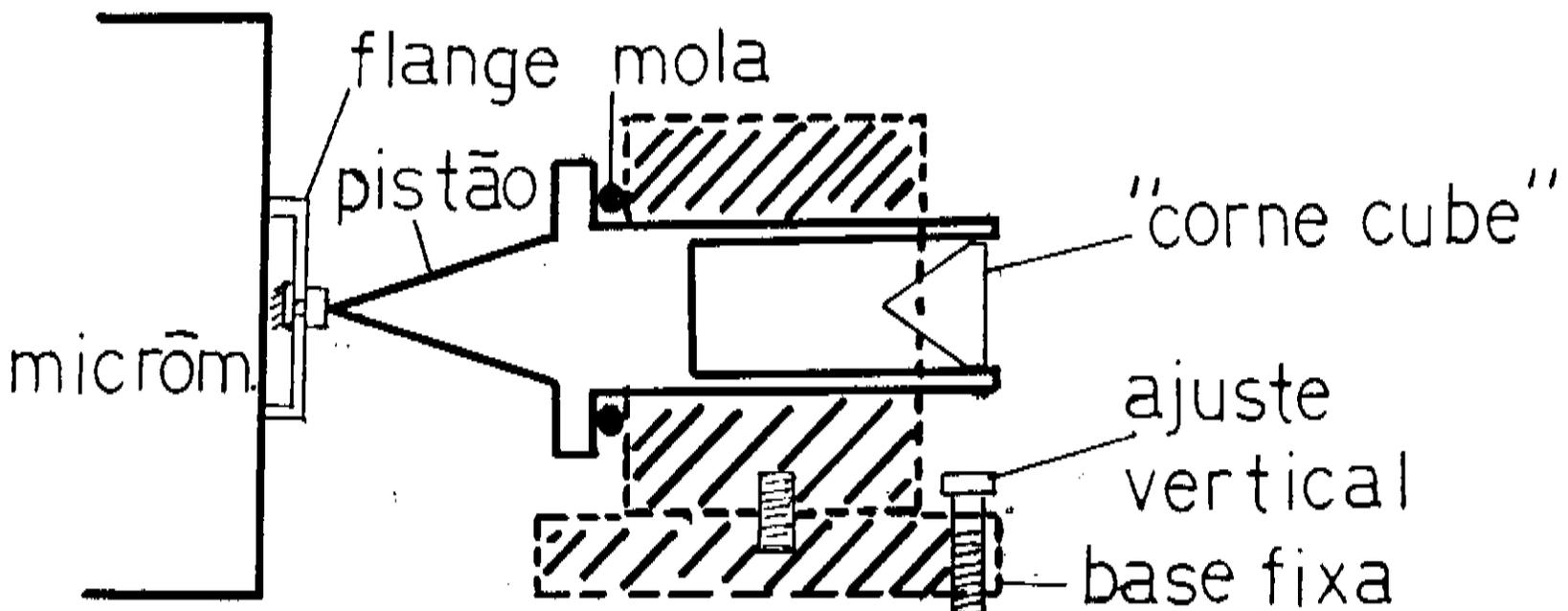


Fig. (5.6) - Detalhe do Pistão que Contém o "Corne Cube".

O "corne cube" está em contacto com o micrômetro através do pistão. Quando o micrômetro se desloca, o pistão se desloca junto, e portanto o "corne cube" também se desloca. O deslocamento do "corne cube" provoca alteração no percurso ótico do feixe 2, feixe refletido pelo espelho 2, e assim as franjas de interferência se deslocam. Cada franja deslocada é detectada pelo fotodetector e contada pelo contador de pulsos.

Durante os testes da montagem do interferômetro de Michelson, muitos artifícios foram tentados para diminuir problemas com vibrações mecânicas vindo das bombas de vácuo, usadas para os lasers de CO₂ e IVL, bem como, pelo simples movimento de pessoas no laboratório. Fez-se necessário também isolar a montagem, do meio ambiente, por uma redôma de acrílico.

A figura (5.7) mostra como o isolamento das vibrações mecânicas foi feito.

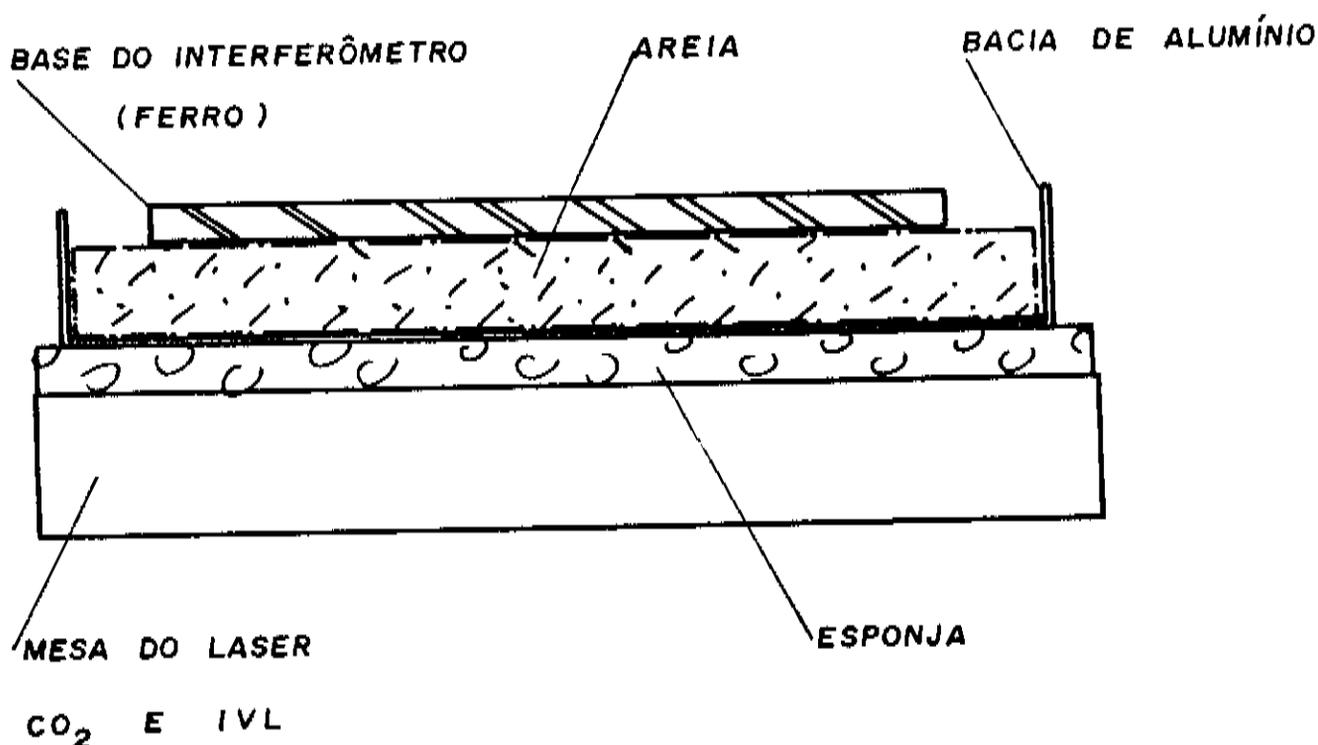


Fig. (5.7) - Isolamento das Vibrações Mecânicas para a mesa do Interferômetro.

A mesa do interferômetro foi colocada sobre uma camada de areia, dentro de uma bacia, a qual foi colocada sobre uma esponja. Um esquema semelhante foi feito para as bombas de vácuo. Desse modo eliminou-se os problemas de vibrações mecânicas consideravelmente.

Após isso, foi feito uma aferição do sistema, para saber se o interferômetro estava realmente medindo o deslocamento exato do micrômetro.

5.4.1 - Método de Aferição do Interferômetro

Sabemos que uma volta completa do micrômetro em torno do seu eixo, corresponde a um deslocamento de $500\mu\text{m}$. A separação entre franjas do interferômetro corresponde a meio comprimento de onda ($\frac{\lambda}{2}$ HeNe), do feixe do laser de HeNe, onde:

$$\frac{\lambda}{2} \text{ HeNe} = 0,3164\mu\text{m}.$$

Assim,

$$1\mu\text{m} = \frac{1}{0,3164} \frac{\lambda}{2} \text{ HeNe} = 3,160 \frac{\lambda}{2} \text{ HeNe},$$

onde, $\frac{\lambda}{2}$ HeNe corresponde ao deslocamento de uma franja de interferência. Então, em $500\mu\text{m}$, deveremos ter

$$500 \cdot 3,160 \cong 1.580 \text{ franjas.}$$

Como o sinal fornecido ao contador de pulsos é senoidal, possui dois picos de tensão, um positivo e outro negativo, cada franja é contada duas vezes e equivale a dois pulsos. Logo,

500 μ m equivale a 2.1580 pulsos = 3.160 pulsos , ou de outra maneira,

1 μ m equivale a 3.160 franjas

Assim, o sistema está aferido quando para um deslocamento de 500 μ m do micrômetro, o contador de pulsos contar 3.160 pulsos.

Entretanto, em vez dos 3.160 pulsos esperados, obtinha-se em média 3.152 pulsos de tensão para 500 μ m. Tínhamos assim, um erro sistemático de medidas. Este erro foi finalmente detectado por estar relacionado ao imperfeito alinhamento dos feixes interferométricos em relação ao eixo do micrômetro. Explicamos a situação na figura (5.8) abaixo.

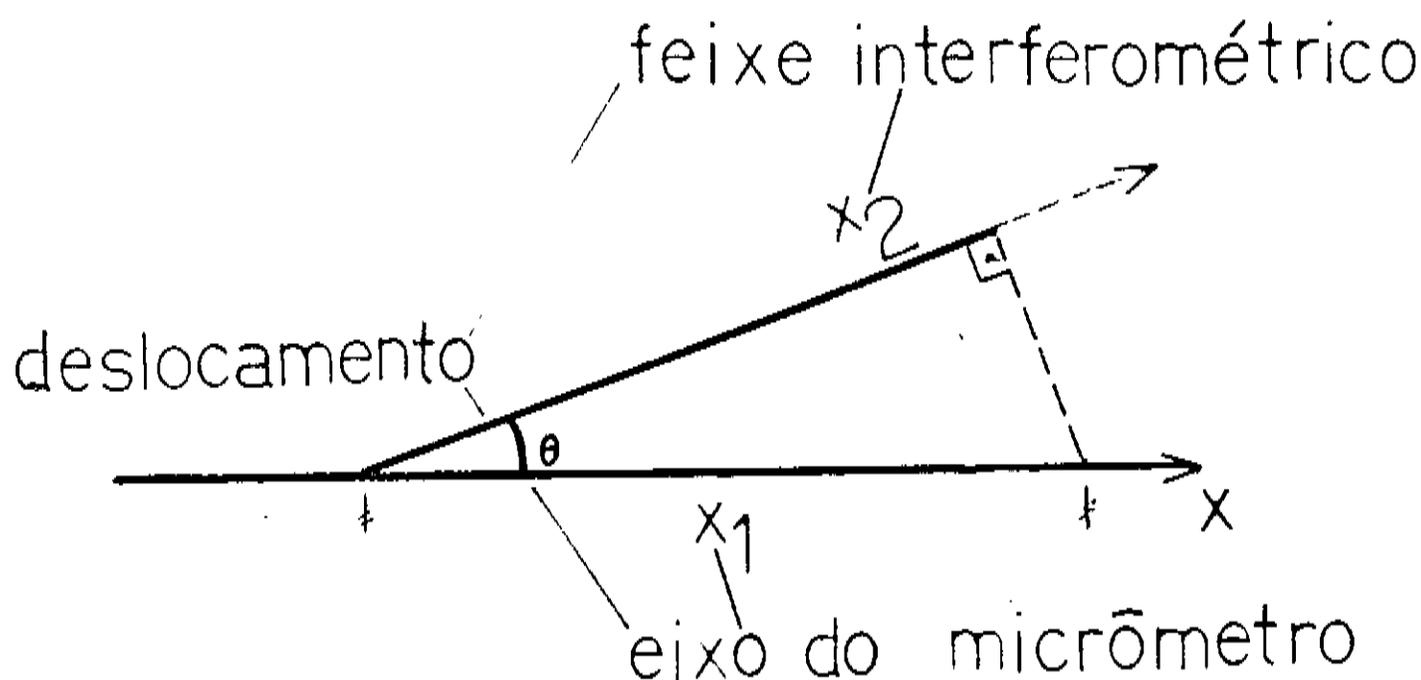


Fig. (5.8) - Direção dos Feixes Interferométricos em relação ao eixo do micrômetro.

Se o ângulo θ for igual a zero, então o feixe interferométrico estará alinhado com o eixo do micrômetro, e o deslocamento

mento do feixe 2 será igual ao do micrômetro. Porém, se $\theta \neq 0$, então o deslocamento do feixe 2 será igual a:

$$x_2 = x_1 \cos \theta,$$

onde conseqüentemente $x_2 < x_1$. Assim, o contador de pulsos registrará sempre um número menor de pulsos. Se, por exemplo, considerarmos que o deslocamento x_1 do micrômetro for de $500\mu\text{m}$, o deslocamento do feixe será:

$$x_2 = 500\mu\text{m} \cos \theta,$$

e se $\theta \neq 0$ então $x_2 < 500\mu\text{m}$.

5.4.2 - Alinhamento do Interferômetro

Na figura (5.6) vemos que sobre a face do micrômetro está ajustada uma flange, em detalhes na figura (5.8).

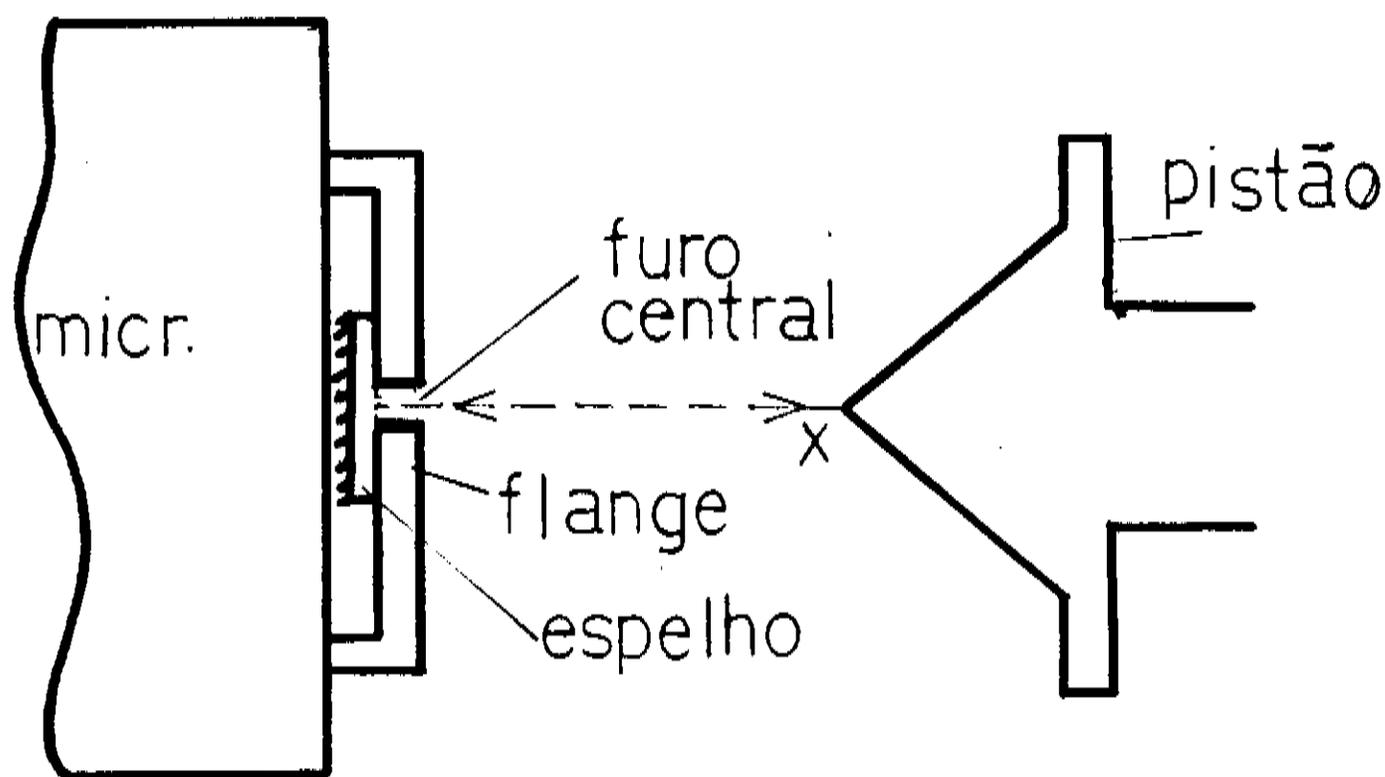


Fig. (5.9) - Detalhe da Flange Ajustada ao Micrômetro.

Um espelho plano, que permite refletir de volta o feixe de laser HeNe I, está colocado sob a flange, que possui um furo no seu centro. Desse modo, alinhamos o feixe do laser de HeNe I com o eixo do micrômetro. Após isso, colocamos o pistão com a ponta sobre a flange, como mostra a figura (5.9), e com o auxílio do espelho em tira que está colocado na frente do "corne cube", figura (5.3), fazemos o feixe do laser HeNeI retornar sobre si mesmo. O ajuste angular horizontal é feito manualmente e o ajuste angular vertical é feito com o parafuso preso na base do pistão.

Desse modo, o eixo do pistão está alinhado com o eixo do micrômetro. Este alinhamento está representado pela linha contínua na figura (5.3). Após isto, fazemos o alinhamento do feixe interferométrico com o eixo do micrômetro. Primeiramente alinhamos o feixe 2 do interferômetro o mais paralelo possível com o feixe do laser HeNe I. Depois fazemos coincidir o feixe 1 com o feixe 2 do interferômetro, linha pontilhada da figura (5.3). O feixe 1 é o feixe refletido pelo espelho 1 do interferômetro.

C O N C L U S Ã O

Este trabalho [32] coloca a disposição de pesquisas na região do infra-vermelho longínquo, mais 83 novas linhas laser ativas, através da molécula CHD_2OH , isótopo do álcool metil, CH_3OH . Para cada linha, foi determinado o comprimento de onda, λ , a polarização relativa à polarização da linha de bombeio do laser de CO_2 e a melhor pressão de trabalho para o vapor do CHD_2OH . Suas intensidades foram normalizadas com relação a intensidade relativa da linha $113,8 \mu\text{m}$ da molécula do álcool metil CH_3OH , oscilando na mesma cavidade a qual foi atribuído um valor 100.

A maior concentração de linhas em intensidade relativa significativa, encontram-se entre 100 e $400 \mu\text{m}$, abaixo de 100 μm , apenas a linha $55,6 \mu\text{m}$ (10R(18)) tem intensidade relativa significativa.

A não ser as moléculas CH_3OH [33], CD_3OH [34] e CH_3OH [35], todos os outros isótopos, em particular aquelas moléculas com o grupo metil assimétrico, não possuem qualquer formalismo teórico para seu tratamento, onde inclua a energia de estiramento do C-O, potencial de impedimento, e a rotação da molécula como um todo, o que permitiria um "assignment" confiável para todas as linhas laser-ativas medidas.

Baseados no formalismo desenvolvido para a molécula do álcool metílico, CH_3OH , fizemos algumas sugestões onde deve ser modificada esta teoria, para adaptá-la ao tratamento da molécula CHD_2OH , por nós pesquisada. Para uma teoria para a molécula CH_3OH , os pontos básicos a serem modificados referem-se ao potencial de impedimento da rotação e aos momentos de inércia, dado o fato de acontecerem mudanças na estrutura des

ta molécula quando é substituído os átomos de Hidrogênio H por deutério D, em sua estrutura. A necessidade de se obterem valores bastante precisos para as frequências das linhas laser IVL ativas, motivou-nos a pesquisar métodos alternativos de medidas do comprimento de onda para estes lasers. Usamos para isto um interferômetro de Michelson, conectando ao espelho móvel da cavidade ressonante do laser IVL o espelho móvel da montagem do interferômetro de Michelson. Com isto a unidade de medida se reduziu em quase 1/3 da unidade da montagem usual, que possui um micrômetro ligado ao espelho móvel da cavidade ressonante do laser IVL.

A grande sensibilidade deste sistema, tem nos levado a necessidade de constantes ajustes em sua montagem, e no momento, ainda se encontra em fase de testes, sem podermos ter confiabilidade total em dados obtidos por seu intermédio.

R E F E R Ê N C I A S

- [1] T.Y. Chang, T.J. Bridges. Opt. Commun. 1. 423 (1970)
- [2] C.A. Ferrari, R.J. Saykally. Revista Brasileira de Física, Vol. 15, Nº1, março 1985.
- [3] C.C. Lin, J.D. Swalen. Reviews of Modern Physics, Vol. 31, Nº 4, october (1959).
- [4] F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, J.S. Wells, K. Goto, J.J. Jimenez. IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-11, Nº 10, october (1975).
- [5] R.C. Jones. Journal of the Optical Society of América: Vol. 43, Nº 1, january 1953.
- [6] S.A. El - Atawy, P.A.R. Ade. Infrared Physics, vol.18,683, (1978).
- [7] Tese mestrado Maria C. Helmeister - Unicamp 1985.
- [8] Manual de Instruções Celula Golay SP50 Unicam Instruments Limited, York ST, Cambridge Série IVA, September 1966.
- [9] A. Yariv , Quantum Electronics, 2ª Edition, John Wiley Lens, capítulo 6.
- [10] J.T. Verdeyen, Laser e eletronicas, Prentice-Hall. capítulo 5.
- [11] T.Y. Chang, Nonlinear Infrared Generation, Springer Verlag vol. 16, 1977.
- [12] R.B. Gibson, PhD Thesis - MIT (1979).
- [13] J.O. Henningsen - Infrared and Millimeter Waves , V.5, Academic Press (1982).

- [14] R.M. Lees, J.G. Baker. The Journal of Chemical Physics. vol. 48, Nº 12 - june 1968.
- [15] Y.Y. Kwan, D.M. Dennison. Journal of Molecular Spectroscopy, 23, 291 (1972).
- [16] J.S. Koehler, D.M. Dennison. Physical Review, vol. 57 , june (1940).
- [17] D.G. Burkhard. D.M. Dennison. Physical Review, vol. 84 , nº 3, november (1951).
- [18] E.V. Ivash, D.M. Dennison. The Journal of Chemical Physics vol. 21, nº 10 october (1953).
- [19] K.T. Hech, D.M. Dennison. The Journal of Chemical Physics Vol.26, Nº 1, january (1957).
- [20] A.Borden and E.F.Barker. J. Chem. Phys. 6,553 (1938).
- [21] D.G. Burkhard, D.M. Dennison. J. of Mol. Spectroscopy 3, 299 (1959).
- [22] G.L. Walker, C.R. Quade. J.Chem. Phys. vol. 52 (1970).
- [23] T.L. Chang., C.R. Quade. J. of Molecular Spectroscopy.111 398 (1985).
- [24] D.G. Burkhard, The Journal of Chemical Physics, vol. 21 , nº 9, september (1953).
- [25] D.G. Burkhard, J.C. Irvin. The J. Of Chem. Phys. Vol.33 , Nº 8, August (1955).
- [26] J.V. Knopp, C.R. Quade. The J. Of. Chem. Phys. Vol. 48 , nº 7, abril (1968).
- [27] A. Serrallach, R. Meyer, HS.H. Günthard. J. of Molecular Spectroscopy, 52, 94 (1974).

- [28] A. Scalabrin, E.C.C. Vasconcellos, C.H. Brito Cruz, H.L. Fragnito. Springer Séries in Optical Science, Vol. 26.
- [29] B. Kirtman, J. Chem. Phys 37, 2516 (1962).
- [30] D.R. Woods, PhD Thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor (1970).
- [31] D. Halliday, R. Resnick. Física Vol. 4 - Livros Técnico e Científicos.
- [32] New Fir Laser Lines From CHD₂OH Optically Pumped BY CW CO₂ Laser: J.A. Facin, D. Pereira, A. Scalabrin, C.À.Fer_rari - A ser submetido a Appl. Phys. B, e apresentado no "11th. Int. Conf. IR_ç Millimeter Waves, 1986, Pisa, Itá_lia.
- [33] J.O. Henningsen - Int. Journ of IR_ç Millimeter Waves , vol. 7, nº 10, p. 7605 (1986).
- [34] D. Pereira and A. Scalabrin, a ser submetido ao Journ. Mol. Spect. e apresentado no "11th Int. Conf. IR_ç Millimeter Waves, 1986, Pisa, Italy. S. Kon, T. Kachi, Y. Tsunawcki and M. Yamanaka, Reviews of IR_ç Millimeter Waves, Plenun Press (1984).
- [35] J.O. Henningsen, J. C. Petersen, F.R. Petersen, D. A. Jennings and K.M. Evenson - J. Mol. Spectroscopy 77, 298 (1979).