

# ESPECTROSCOPIA À TRANSFORMADA DE FOURIER E BOMBEAMENTO ÓPTICO DO ISÓTOPO DE METANOL $\text{CH}_3\text{OD}$

Leverson Farias Lamonier Costa  
Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira

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

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de  
Mestrado, defendida pelo aluno Leverson Farias Lamonier Costa,  
e aprovada pela Comissão Julgadora.  
Campinas 18 de Março de 2003 - Daniel Pereira*

- Julho de 2003 -

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE      | IFGW                                |
| Nº CHAMADA   |                                     |
| + / UNICATIP |                                     |
| C823e        |                                     |
| V            | EX                                  |
| TOMBO BC/    | 64130                               |
| PROC.        | 16-0-00086-05                       |
| C            | <input type="checkbox"/>            |
| D            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO        | 11,00                               |
| DATA         | 01/06/05                            |
| Nº CPD       |                                     |

IF 388

BIBID - 351055

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

C823e

Costa, Leverson Farias Lamonier

Espectroscopia à Transformada de Fourier e  
Bombeamento óptico do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  /  
Leverson Farias Lamonier Costa. — Campinas, SP :  
[s.n.], 2003.

Orientador: Daniel Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Fourier, Espectroscopia à Transformada de.
2. Metanol – Isótopos. 3. Bombeamento óptico.
4. Lasers infravermelhos longinquos. I. Pereira,  
Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

BIBLIOTECA  
UNICAMP



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE LEVERSON FARIAS LAMONIER COSTA – R.A. 007139 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/07/2003.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Daniel Pereira (Orientador do Candidato) – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Schwab – IEAv – CTA – São José dos Campos - SP

Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho – DEQ/IFGW/UNICAMP



## Agradecimentos

Durante toda a realização deste trabalho algumas pessoas foram extremamente importantes para alcançarmos nossos objetivos. Gostaria de fazer um agradecimento especial a todas elas:

- Ao professor Daniel Pereira pela oportunidade, pela confiança e principalmente pela dedicação e amizade.
- Ao professor Artemio Scalabrin pela atenção, amizade e apoio durante o desenrolar deste trabalho.
- Ao professor João Carlos Silos Moraes (Joca), pela colaboração, atenção, dedicação e principalmente amizade.
- Ao professor Ronaldo Celso Viscovini pelos momentos de discussões e também pela amizade.
- Ao professor Flávio Caldas da Cruz pela amizade e atenção nos momentos importantes.
- Ao Wictor, Reinaldo, Davi Ortega, Davi Figueira, Daniela, Luciana, Geovana pela grande amizade construída.
- Aos meus amigos técnicos de laboratório: Jorge (Jorjão), ao grande Joãzinho, Zé Aparecido, Júlio (São Paulino sofredor), jacaré, Polaquini e o Maurício.
- Aos professores: José Nicodemos, Basílio Baseia, Marco Antonio, Fernando Pellegrini, Gilberto e todos outros professores da Universidade Federal de Goiás (UFG).
- Aos funcionários dos setores de apoio: Maria Ignêz, Armando, Alessandra, Regina, Marta, Mioko.
- Aos meus amigos de velhas e novas datas: Luciano Fonseca, Ricardo Avelino, Paulo Silva Melo, Manoel Deudeste, Siuvá, Emerson, Whanderson, Arlen, Ardiley, Henrique, Fabio Ribeiro, Jetro, Renato, Rogério Gelamo, Rodrigo Rubo, Tércio, Manoel, Pedro Rosa, Giba, George, Lázaro Padilha, Lázaro, Edílson, Félix, Dracena, Narciso, Jéferson Alterofen, Alex Corinthiano, Manaus, Tiago, Rodrigo (Digão), Chico Paulo, Pablo Munhoz, Pablo Paredes, Márcio Muller, Renato do Vôlei, Marcos Bonança, Vitor aos peruanos, chilenos e toda moçada de apgf..
- A todos os meus familiares.
- A CAPES, FAPESP, CEPoF pelo apoio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho realizamos, pela primeira vez, o bombeamento óptico da molécula de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  utilizando um laser guia de ondas de  $\text{CO}_2$  de grande sintonizabilidade (290MHz). Utilizamos as bandas de emissão 9P e 9R deste laser.

Os dados relativos a espectroscopia à Transformada de Fourier (F.T), espectros contínuos do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , para a região em torno de  $1000\text{cm}^{-1}$ , com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ , foram apresentados. Destes espectros foi possível determinarmos: a boa coincidência com o espectro de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ ; o valor do número quântico J dos multipletos principais dos ramos P e R de absorção do modo de estiramento CO. Com uma cavidade Fabry-Perot aberta, foi possível obter dados de espectroscopia fotoacústica de alta resolução e identificação de 19 novas linhas IVL, entre  $72.9\mu\text{m}$  -  $446.2\mu\text{m}$ . Outras 4 emissões IVL já conhecidas previamente, foram observadas para determinar o off-set de absorção.

## Abstract

In this work we did, for the first time, the optical pumping of the molecule of methanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  using a  $\text{CO}_2$  waveguide laser with large tuning range (290MHz). We used the 9P and 9R emission bands of this laser.

The data concerning the Fourier Transform Spectroscopy (F.T), spectra continue of methanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  isotopes for region around  $1000\text{ cm}^{-1}$  with  $0.12\text{cm}^{-1}$  of resolution was reported. From these spectra was possible to determine: the good coincidence with the spectral emission of the  $\text{CO}_2$  laser; the value of the quantum number J of the principal multiplets of the branches P and R of absorption CO stretching mode. With Fabry-Perot cavity opened it was possible to obtain spectroscopy photoacoustic data with high resolution and identification of 19 new far-infrared lines between  $72.9\mu\text{m}$  –  $446.2\mu\text{m}$ . Other 4 far-infrared emissions already known were observed to determine the off-set of absorption.

# Índice

## *Capítulo I – INTRODUÇÃO - 02*

## *Capítulo II – ASPECTOS TEÓRICOS REFERENTES À MOLÉCULA DE METANOL E A TÉCNICA DE BOMBEAMENTO ÓPTICO*

### **2 – Introdução - 08**

2.1 - Espectroscopia à Transformada de Fourier - 07

2.2 – Bombeamento Óptico - 09

2.2.1 – Espectroscopia Fotoacústica - 13

2.3 – Molécula de Metanol - 15

2.4 – Modelo de Vibração e Rotação - 18

2.5 – Modelo Vibro-Roto-Torcional - 24

2.6 – Regras de Seleção para Transição de Dipolo Elétrico - 29

2.7 – Polarização - 32

## *Capítulo III – TÉCNICA E ARRANJOS EXPERIMENTAIS*

### **3 – Introdução - 38**

3.1 – Espectro Contínuo à Transformada de Fourier - 37

3.2 – Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD - 39

3.3 – Fonte de Bombeamento - 41

3.4 – Cavidade Fabry-Perot - 45

3.5 – Montagem Experimental - 47

3.6 – Linhas Laser Moleculares no IVL: Geração, Caracterização e Características - 51

## *Capítulo IV – RESULTADOS*

### **4 – Introdução - 58**

4.1 – Espectros dos Modos Vibracionais - 57

4.2 – Espectro Rotacional - 61

4.3 – Espectro Fotoacústico - 66

4.4 – Novas Emissões Laser IVL - 68

## *Capítulo V - CONCLUSÃO*

### **5 – Conclusão - 80**

## *Apêndices*

A – Banda Hot e Sequencial do Laser de CO<sub>2</sub> - 83

B – Espectroscopia Infravermelho - 94

C - Artigos Publicados

# **Capítulo I**

## **\* Introdução**

## 1 Introdução

Foi com o surgimento dos lasers moleculares bombeados opticamente, que a região do Infravermelho Longínquo (IVL) do espectro eletromagnético, compreendidos entre  $20\mu\text{m}$  e  $3\text{mm}$ , passou de fato a ser coberta por radiação coerente. O desenvolvimento de fontes emitindo no IVL, teve início com a invenção do laser de He-Ne em 1961, e as primeiras transições laser no IVL foram observadas em meios gasosos excitados por descargas elétricas tais como: Ne ( $85$  e  $133\mu\text{m}$ );  $\text{H}_2\text{O}$  ( $78\mu\text{m}$ );  $\text{D}_2\text{O}$  ( $72\mu\text{m}$ ) e HCN ( $337\mu\text{m}$ ) [1].

No entanto o grande salto tecnológico dos lasers no IVL foi inicializado em 1970, por Chang e Bridges. Nesta oportunidade, eles observaram emissões estimuladas em  $452$ ,  $496$  e  $521\mu\text{m}$  utilizando o  $\text{CH}_3\text{F}$  (Fluoreto de Metil) como meio ativo, excitado opticamente por um laser de  $\text{CO}_2$ .

O funcionamento de um laser molecular bombeado opticamente e emitindo no IVL se dá da seguinte forma: tem-se um meio gasoso contido num ressonador óptico, onde sofre uma inversão de população pela excitação seletiva de uma transição vibracional-rotacional, obtida por uma coincidência acidental entre a linha de bombeio do laser de  $\text{CO}_2$  e a de absorção da molécula polar. A emissão estimulada de radiação ocorre entre níveis rotacionais do estado vibracional excitado.

O fato dessa região não ser amplamente coberta por fontes alternativas de radiação coerente, faz os lasers moleculares possuírem um grande número de aplicações em vários campos da Física básica e aplicada. Podemos citar

alguns exemplos: Espectroscopia Atômica e Molecular, onde, por exemplo, medidas Stark possibilitam obter informações determinantes para os “assignments” (identificações dos números quânticos envolvidos numa transição) dos níveis envolvidos na ação laser IVL; Astrofísica, onde emissões IVL têm sido utilizadas como oscilador local para detecção heteródina de espécies atômicas e moleculares no espaço interestelar; etc.

Com o crescimento do número de novas fontes coerentes no IVL, desenvolvimentos também ocorreram de novas técnicas de espectroscopia molecular à alta resolução, tais como: espectroscopia à Transformada de Fourier, espectroscopia sub-Doppler de transições IVL (“Lamb-Dip”), espectroscopia fotoacústica e Stark. A técnica de bombeamento óptico possibilitou o emprego de várias formas de aquisição de dados à alta resolução, associadas a transições de absorção infravermelho (IV) e de emissão IVL.

A análise destes dados à alta resolução, tem proporcionado um melhor entendimento dos processos físicos que envolvem o laser IVL, melhorando o conhecimento da estrutura roto-vibracional das moléculas usadas como meio ativo.

As moléculas do tipo metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e suas espécies isotópicas são as mais importantes para a geração de radiação coerente no IVL, quando bombeadas opticamente. São responsáveis por este fato, os complexos espectros roto-vibracional, consequência de uma grande liberdade de rotação interna, e principalmente, a forte coincidência de transições de absorção infravermelho do modo vibracional de estiramento CO destas moléculas com as linhas de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . Uma grande motivação nos direcionou a trabalhar com radiação no IVL usando a espécie isotópica do metanol ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ), como meio ativo. A preferência por esta molécula deu-se

pelo fato de a mesma possuir fortes absorções para banda 9P e 9R do laser de  $\text{CO}_2$ , região compreendida entre  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  e poucos trabalhos terem sido realizados com esta molécula, devido ao fato da mesma apresentar grande instabilidade, causada pela troca do deutério pelo hidrogênio. Este isótopo já fora bombeado anteriormente com um laser convencional de  $\text{CO}_2$  com sintonizabilidade em torno de  $60\text{MHz}$  [2-17]. No nosso caso utilizaremos, pela primeira vez, um laser guia de onda de  $\text{CO}_2$  que apresenta sintonizabilidade de  $290\text{MHz}$  para bombear o  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Portanto, resolvemos fazer uma investigação sistemática com a molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$  utilizando técnicas de espectroscopia à média resolução.

Por meio da análise de dados do espectro de absorção à Transformada de Fourier com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ , determinamos os 12 modos vibracionais da molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Estivemos interessados somente no modo vibracional de estiramento C-O devido a forte coincidência entre as linhas de absorção da molécula mencionada e as linhas de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . Juntamente com estes dados, o modelo de rotação-vibração foi utilizado para determinar os valores do número quântico  $J$  dos multipletos principais ( $n = 0$ ) dos ramos  $P(J)$ ,  $Q$  e  $R(J)$  do modo de estiramento C-O. Levando-se em conta os resultados destes estudos, utilizamos a técnica de bombeamento óptico em  $\text{CH}_3\text{OD}$ , numa cavidade óptica ressonante, para procura de novas linhas laser no IVL. Esta cavidade permitiu obter dados de espectroscopia fotoacústica de alta resolução para cada linha de bombeamento. Esse espectro serviu de guia para pesquisa de novas linhas laser IVL.

Para isso usamos um laser Guia de Onda de  $\text{CO}_2$  com faixa espectral livre de  $290\text{MHz}$  para bombear a molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Tal laser, desenvolvido e fabricado no laboratório do grupo de Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP, possibilitou assim a excitação de transições longe do centro da

curva de ganho dos lasers convencionais. Como consequência, pudemos observar 19 novas emissões laser IVL e caracterizar 4 linhas já conhecidas. Para todas elas, a determinação precisa do offset (dessintonia entre a frequência central das linhas laser do CO<sub>2</sub> e da linha de absorção da molécula) da transição de absorção foram realizadas através da técnica de Lamb-Dip Transferido (L.D.T)[18].

## Referências

- [1] – P. D. Coleman., *IEEE J. Quantum Eletron.*, **9**, 130(1973).
- [2] – E. C. C. Vasconcellos, S. C. Zerbetto, L.R. Zink, K. M. Evenson., *Int. J. Mill. Waves.*, **21**(5): 731(2000).
- [3] – S. F. Dyubko, V. A. Svich, L. D. Fesenko., *Sov. Phys. Tech. Phys* **18**(8), 1121 (1974).
- [4] – S. kon, T. Yano, E. Hagiwara, H. Hirose., *Japan J. Appl. Phys.*, **14** (11), 1861 (1975).
- [5] – B. L. Bean, S. Perkowitz., *Optics Letters.*, **1** (6), 202 (1977).
- [6] – H. E. Radford, F. R. Peterson, D. A. Jennings, J. A. Mucha., *IEEE J. Quantum Eletronics.*, **92** (1977).
- [7] – T. G. Blaney, D. J. E. Knight, Murray Lloyd., *Optics Comm.* **25** (2), 176 (1978).
- [8] – H. Herman, B. E. Prewer., *Appl. Phys.* **19**, 241 (1978).
- [9] – M. W. Lund, J. A. Davis., *IEEE J. Quantum Eletronics QE-15*, n<sup>o</sup> .7, 537 (1979).

- [10] – H. J. A. Bluyssen, A. F. Van Etteger, J. C. Maan, P. Wyder., *IEEE J. Quantum Eletronics QE-16*, n<sup>o</sup>.12, 1347(1980).
- [11] – Y. C. Ni., J. Heppner., *Optics Comm.*, **32**(3), 459 (1980).
- [12] – B. M. Landsberg., *IEEE J. Quantum Eletronics QE-16*, 704 (1980).
- [13] - C. Gastaud, A. Sentz, M. Redon, M. Fourier., *IEEE J. Quantum Eletronics QE-16.*, n<sup>o</sup>. 12, 1285 (1980).
- [14] – B. W. Davis, A. Vass, C. R. Pidgeon, G. R. Allan., *Optics Comm.*, **37** (4), 303 (1981).
- [15] – T. Yashida, T. Yoshihara, K. Sakai, S. Fujita., *Infr. Phys.*, **22**, 283 (1982).
- [16] – S. Huant, M. A. Hopkins, K. Karrai, G. Dampne, R. J. Nicholas, L. C. Brunel., *Revue Phys. Appl.*, **22**, 205 (1987).
- [17] – H. E. Radford, K. M. Evenson, F. Matushima, L. R. Zink, G. P. Galvão, T. J. Sears., *Int. J. Infr. MM Waves* **12**, n<sup>o</sup>. 10, 1161 (1991).
- [18] – M. Inguscio, A Moretti, F. Strumia., *Opt. Commun.*, **30** (3), 355 (1979).

## **Capítulo II**

### **Aspectos Teóricos Referentes à Molécula de Metanol e a Técnica de Bombeamento Óptico**

- \* Introdução
- \* Espectroscopia à Transformada de Fourier
  - \* Bombeamento Óptico
  - \* Espectroscopia Fotoacústica
    - \* Molécula de Metanol
  - \* Modelo de Vibração e Rotação
  - \* Modelo Vibro-Roto-Torcional
- \* Regras de Seleção para Transição de Dipolo Elétrico
  - \* Polarização

## ***2 - Introdução***

Neste capítulo, retrataremos os conceitos fundamentais para o entendimento e desenvolvimento deste trabalho. Começaremos abordando a técnica de espectroscopia à Transformada de Fourier. Em seguida, apresentaremos as técnicas de bombeamento óptico e de espectroscopia fotoacústica. Depois, apresentaremos informações sobre a molécula do tipo metanol. Ressaltaremos o modelo para vibração e rotação de molécula tipo pião simétrico. Este modelo será utilizado, juntamente a um espectro à Transformada de Fourier de média resolução ( $0.12\text{ cm}^{-1}$ ) do  $\text{CH}_3\text{OD}$ , para determinação do número quântico de momento angular  $J$ , dos multipletos principais ( $n = 0$ ) dos ramos P e R do modo estiramento CO. Em seguida, apresentaremos uma breve discussão do modelo vibro-roto-torcional, para conhecimento. Ele não será utilizado neste trabalho devido à falta de parâmetros moleculares envolvidos. Finalmente relataremos as regras de seleção e polarização para emissão IVL.

### ***2.1 Espectroscopia à Transformada de Fourier***

Com o desenvolvimento da computação, várias técnicas de obtenção de dados de alta resolução foram desenvolvidas. A espectroscopia à Transformada de Fourier (T.F) no infravermelho (IV) passou a ser uma técnica muito potente de aquisição de dados, análise da radiação espectral, sendo aplicada em diversas áreas do conhecimento. A função básica da Transformada de Fourier é decompor ou separar um sinal de diferentes

freqüências, com suas respectivas amplitudes. O dispositivo fundamental num espectrômetro à Transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson. Ele tem a função de analisar as freqüências presentes num sinal composto. O interferômetro de Michelson opera pela separação do feixe original em duas partes e pela introdução de uma diferença de caminho ótico. Quando os dois feixes se recombinaem, há uma diferença de fase entre eles e a interferência é construtiva ou destrutiva conforme a diferença de percurso. Esta variação de intensidade como função da diferença de caminho fornecerá a informação espectral num espectrômetro à Transformada de Fourier. Um sinal real é constituído por grande número de componentes com vários números de ondas, e a intensidade total, é a soma das contribuições de todos os números de ondas presente no sinal (Ver Apêndice B).

Para se obter o espectro de absorção de uma dada amostra, obtém-se o interferograma (intensidade em função da diferença de caminho) da fonte, sem a amostra. Em seguida, coloca-se a amostra no caminho do feixe e obtem-se outro interferograma. A diferença entre os dois interferogramas resulta num interferograma devido apenas à amostra [1]. A transformada de Fourier deste interferograma fornece o espectro de absorção desta amostra. A grande vantagem do procedimento pela transformada de Fourier é o monitoramento contínuo de toda à amostra.

A resolução a que se pode chegar está determinada pela diferença máxima de percurso,  $p_{max}$  que se pode ter no interferômetro:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2p_{max}}$$

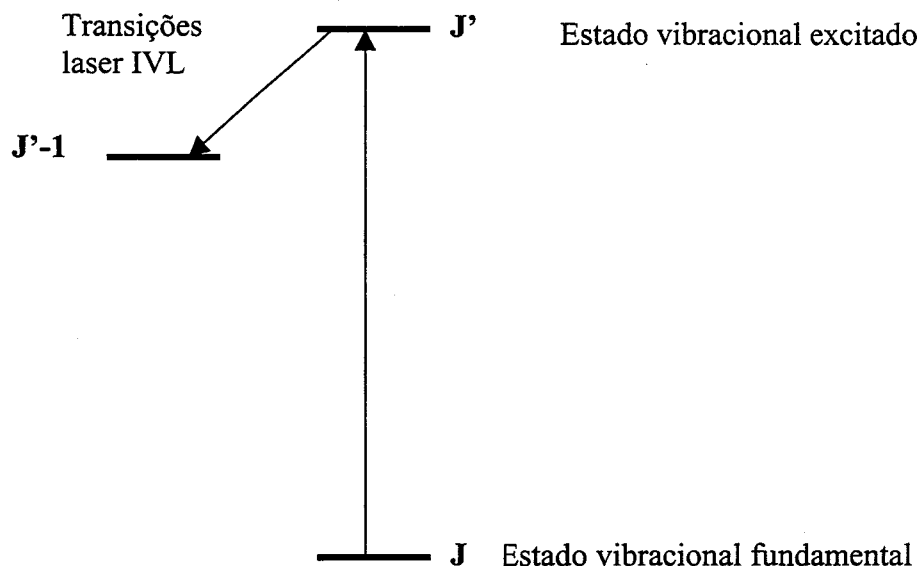
Para se ter uma resolução de  $0.1\text{cm}^{-1}$ , a diferença máxima de percurso deve ser de 5cm.

Portanto, fizemos o uso desta técnica para obter dados do espectro de absorção do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Os espectros anteriores deste isótopo foram obtidos em matrizes de Argônio [2]. Neste trabalho obtemos os espectros na fase gasosa. Foram obtidos dados por absorção de todos os modos vibracionais, mas estaremos particularmente interessado na análise do modo de estiramento C-O da molécula mencionada acima.

## ***2.2 Bombeamento Óptico***

O bombeamento óptico em moléculas polares, para geração de radiação coerente no infravermelho longínquo (IVL), consiste em excitar transições entre seus níveis roto-vibracionais sob ação de radiação eletromagnética, coincidente com a diferença de energia entre esses níveis. Esta técnica foi introduzida pela primeira vez por Chang-Bridges em 1970. Eles observaram que a radiação do laser de  $\text{CO}_2$  era fortemente absorvida por moléculas de Fluoreto de Metil ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) [3]. Usando uma cavidade ressonante adequada, conseguiram observar emissão estimulada em transições puramente rotacionais e operar o primeiro laser infravermelho longínquo (IVL) por meio de bombeamento óptico.

Neste processo, o gás molecular usado como meio ativo, é excitado de um nível rotacional do estado vibracional fundamental para o nível rotacional do estado vibracional superior (figura 2.1), pela absorção da radiação de um laser de bombeamento. A transição laser IVL acontece entre os níveis rotacionais do estado vibracional excitado [4].



**Figura 2.1:** Esquema de níveis rotacionais e vibracionais de energia envolvidos em transições.

Esta técnica é altamente seletiva, onde permite popular individualmente um nível rotacional do estado vibracional excitado. A inversão de população é possível porque a população térmica do estado vibracional superior é desprezível, e a energia de bombeamento é maior que  $KT$  ( $\sim 5KT$ ) quando o laser de  $\text{CO}_2$  é empregado como fonte de bombeio. Esta energia é suficiente para popular termicamente os estados vibracionais superiores. Assim, o meio pode apresentar inversão de população necessária para iniciar a transição laser IVL. Nesta técnica é fundamental que o espectro de emissão da fonte de bombeio coincida com o de absorção da molécula do meio ativo.

Para o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), o bombeamento óptico é bastante interessante, uma vez que a molécula apresenta um momento de dipolo grande, tanto paralelo ( $\mu_{//}$ ) quanto perpendicular ( $\mu_{\perp}$ ) ao eixo de quase simetria da molécula. Isto a torna um eficiente meio laser ativo, visto que a

probabilidade de transição de dipolo elétrico para os níveis rotacionais é proporcional a  $\mu_0^2$ .

Alguns modos vibracionais do metanol apresentam frequências na faixa de  $1000\text{cm}^{-1}$ , possibilitando o uso do laser de  $\text{CO}_2$  como fonte adequada para o bombeio. Vale ressaltar, que a limitação desta técnica de bombeamento óptico na geração de novas linhas laser no IVL é a sintonizabilidade em frequência deste laser, ou a coincidência acidental entre a frequência de absorção da molécula e de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . Porém, com o passar dos anos, diferentes tipos de lasers de  $\text{CO}_2$  foram desenvolvidos para minimizar esta deficiência. Os lasers existentes hoje podem emitir em centenas de linhas (bandas regulares, sequenciais e “hot”), aumentando assim a chance de superposição com linhas de absorção desta molécula. Com o uso do guia de onda de  $\text{CO}_2$  que apresenta sintonia de ( $\sim 300\text{MHz}$ ) (contra os  $60\text{MHz}$  típicos para lasers convencionais), permitiu-se uma maior abrangência de frequências para o bombeio.

Como já mencionamos, existem outras razões que fazem do metanol uma excelente fonte geradora de radiações no infravermelho longínquo: entre elas a superposição existente entre uma forte banda de absorção da molécula (estiramento C-O) e o espectro de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ , a complexidade do espectro rotacional, causado pelo grau de liberdade interno (torção ou rotação interna); e as grandes componentes de momento de dipolo elétrico permanente, tanto perpendicular como paralelo ao eixo de quase simetria, fazendo com que as regras de seleção se tornem menos restritivas.

Além do próprio metanol, outras variedades isotópicas são excelentes fontes geradoras de radiação no IVL. A troca do hidrogênio pelo deutério ( $\text{H} \rightarrow \text{D}$ ), do carbono 12 pelo carbono 13 ( $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ) ou do oxigênio 16

pelo oxigênio 18 ( $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ ), não provocará mudanças substanciais na estrutura molecular, nos momentos de dipolo elétrico e nas energias dos modos vibracionais [5]. O interesse pelas espécies isotópicas do metanol como meio ativo se deve principalmente por serem fontes lasers disponíveis na região entre 2-8 THz (38-150 $\mu\text{m}$ ). Esta faixa de frequência possui grandes aplicações em vários campos da Física básica e aplicada. Podemos utilizá-la em medidas Stark, onde possibilita obter informações importantes, algumas vezes fundamentais para “assignments” (identificações dos números quânticos envolvidos numa transição) dos níveis envolvidos na ação laser IVL, ou utilizá-las como oscilador local na identificação de elementos químicos em meios interestelares. Podemos, também, utilizá-la em metrologia, onde radiações IVL na região THz são usadas na síntese de frequências ligando a região do microondas ao visível, e em espectroscopia na caracterização do próprio meio ativo, em particular na caracterização dos estados vibracionais.

Além desta técnica, existem outras para aquisição de dados experimentais: espectroscopia fotoacústica e Stark, onde podemos caracterizar transições associadas à ação laser IV, e a técnica de espectroscopia à Transformada de Fourier, onde podemos obter dados de absorção no infravermelho (IV) e IVL, que associados ao já mencionado acima, formam um conjunto rico de informações espectroscópicas do meio ativo laser IVL.

Por todas essas considerações, segue uma forte motivação para estender a investigação experimental de espectroscopia vibro-rotacional e de descoberta de novas linhas laser IVL para a molécula isotópica de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , haja vista que um número relativamente pequeno de trabalhos

foram realizados com esta molécula. Além disso, nunca foi utilizado um laser guia de onda para descoberta de linhas laser IVL de grande dessintonia com este isótopo.

### **2.2.1      *Espectroscopia Fotoacústica***

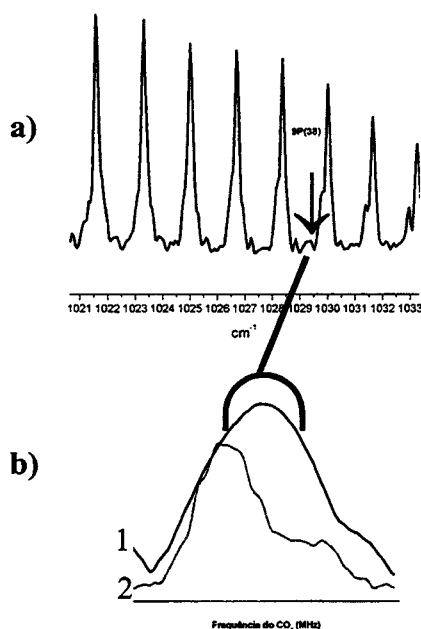
A geração de um sinal acústico num gás devido à absorção de radiação modulada por uma amostra, contida em uma célula fechada, é o princípio do efeito fotoacústico. Quando a amostra absorve a radiação, os seus níveis internos de energia são excitados, e o decaimento na forma não radioativa causa aquecimento local, que é transmitido ao gás ao redor da amostra através de uma onda térmica. A camada de gás sofre um aquecimento e se expande, gerando ondas acústicas no interior da célula [6].

Por meio do bombeamento óptico aumentamos a população de alguns níveis vibracionais excitados. Estas populações tendem a decair para os níveis menos excitados por processo radioativos (emissão espontânea ou estimulada) e, principalmente, por processo não radioativos ocasionando assim aumento da energia térmica do meio. Esta alteração térmica causada pelo bombeamento de radiação óptico é chamada efeito Fototérmico.

Na pesquisa de novas linhas IVL os espectros fotoacústicos servirão de orientação para localização das transições de absorção que, bombeadas opticamente, podem gerar estas linhas. Embora a espectroscopia fotoacústica seja limitada a sintonizabilidade do laser de CO<sub>2</sub> em torno de cada linha de emissão, este espectro apresenta uma maior resolução e uma razão sinal/ruído (S/N) melhor que os espectros à Transformada de Fourier. A baixa razão sinal/ruído (S/N) dos espectrômetros à T.F dificultam a

observação das transições de baixa intensidade. Além disso, linhas de absorção muito próximas, não são observadas devido ao alargamento Doppler das moléculas e as condições limitadas de resolução do espectrômetro. Os espectros obtidos à T.F para resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$  é da ordem de (3GHz). Os espectros fotoacústicos têm largura Doppler da ordem de 60MHz, uma precisão de 10MHz e o laser de  $\text{CO}_2$  possui resolução da ordem de MHz. Isto nos permite utilizar o espectro fotoacústico como guia para localização das transições de absorção que, bombeados opticamente, podem gerar laser IVL.

O sinal fotoacústico possui uma dependência inversa com o volume. Isto poderia acarretar em um problema devido ao volume do ressonador Fabry-Perot ser relativamente grande ( $\sim 2.10^4\text{cm}^3$ )[7]. Em nosso caso, a utilização da cavidade laser IVL a ser usada como cela fotoacústica faz com que tenhamos uma cavidade de múltiplas passagens para radiação de bombeio e, com isso, obtem-se uma melhoria na razão sinal/ruído. Isto permite, com auxílio de um lock-in, obtermos resultados melhores que os obtidos em células menores. A figura 2.2 ilustra bem a melhor resolução e sinal/ruído da espectroscopia fotoacústica.

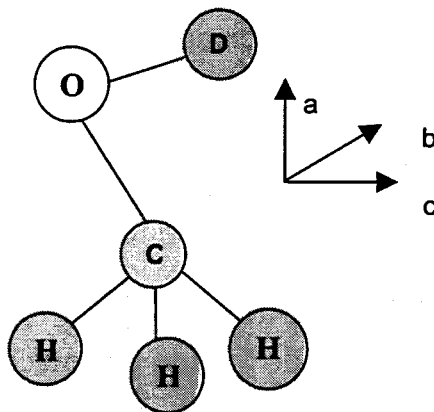


**Figura 2.2:** a) Parte do espectro a T. F com resolução ( $0.12\text{ cm}^{-1}$ ) em torno da linha 9P(38); b) Traço 1 é a curva de ganho do laser de CO<sub>2</sub> com 290 MHz de sintonizabilidade. Traço 2 Espectro Fotoacústico.

## 2.3 Molécula de Metanol

A molécula de metanol é ligeiramente assimétrica e sua estrutura de equilíbrio é mostrada na figura 2.3. Essa espécie isotópica CH<sub>3</sub>OD fornece importantes sinais de como é a evolução química dentro das regiões de formação estelares. Em comparação com CH<sub>3</sub>OH, a deuterização em CH<sub>3</sub>OD aumenta levemente a assimetria dentro da estrutura molecular. A alteração é causada pelo aumento da massa do deutério, tendo como consequência uma mudança no momento de inércia da molécula e diminuição na frequência vibracional.

Além desta molécula isotópica de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , os outros isótopos oferecem um sistema crítico para testar várias teorias que representa os níveis de energia de rotação interna da molécula [8].



*Figura 2.3: Estrutura Molecular de Equilíbrio do Metanol*

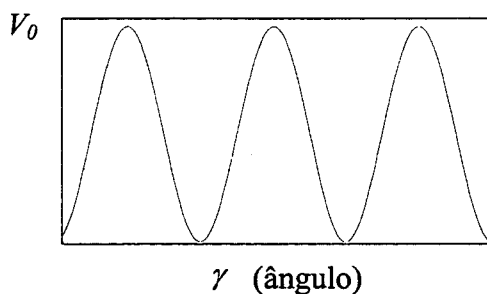
A estrutura da molécula de metanol é composta por seis átomos, no qual a molécula pode ser dividida em duas partes: o grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ) e o grupo hidroxila ( $\text{OD}$ ). As distâncias moleculares são:  $\text{CH} = 1.108 \text{ \AA}$ ,  $\text{CO} = 1.43 \text{ \AA}$  e  $\text{OD} = 0.95 \text{ \AA}$  [9].

O ângulo entre  $\text{HCH}$  é de  $109^{\circ}28'$  e do  $\text{COD} \sim 104^{\circ}36'$ . Esta molécula apresenta 12 modos de vibração fundamentais, e pelos vários experimentos realizados com a mesma, constata-se que todos são infravermelhos ativos e estão entre  $200$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ .

A leve assimetria da molécula é devida ao átomo de deutério no modo de torção  $\text{OD}$ . Essa disparidade produz pequena diferença no momento angular rotacional, fazendo com que o metanol seja considerado praticamente simétrico e os números quânticos  $J$  e  $K$  permanecem sendo bons números quânticos. Dentre os 12 modos vibracionais, dois são de maior

interesse: 1- modo de estiramento C-O e 2- modo de torção O-D. O primeiro vem do fato que o centro da banda de absorção está em  $1030.039\text{cm}^{-1}$ , caindo dentro da banda de emissão do laser de  $\text{CO}_2$ . O segundo, que é o modo de rotação interna, constitui na mais importante característica da molécula de metanol, ou seja, responsável pela maioria das transições com energia no IVL. Este último está associado a um grau de liberdade interno, que tem três posições de igual energia com respeito ao grupo metílico. Os dois grupos não rodam livremente, um com relação ao outro, mas, em vez disso, estão sujeitos a uma barreira de potencial, triplamente degenerada no estado vibracional fundamental, como podemos ver na figura 2.4. Esta figura apresenta o potencial  $V_0$  em função do ângulo de rotação interno  $\gamma$ .

Isto, associado às outras características desse modo, como o momento de dipolo elétrico ocorrer tanto ao longo do eixo de quase simetria da molécula como perpendicular ao mesmo, faz com que as transições IVL, estejam quase todas relacionadas a esse modo de rotação interna.



**Figura 2.4: Barreira de Potencial**

A altura da barreira é de aproximadamente  $V_0 = 380\text{cm}^{-1}$ . O Potencial de impedimento surge devido à interação entre átomos de hidrogênio do grupo metílico e o hidrogênio do grupo hidroxílico. Entretanto, dependendo da separação entre os átomos que, por sua vez, depende do nível vibracional,

Bombeamento Óptico

pode ocorrer mudança na altura da barreira. Essa alteração é esperada quando a molécula está no estado fundamental de vibração e no primeiro estado de estiramento C-O.

## 2.4 Modelo de Vibração e Rotação

Os espectros de emissão e absorção das moléculas são devidos às transições entre os estados de energia permitidos. Para espectros de baixa resolução ( $\sim 4.0$  a  $0.12 \text{ cm}^{-1}$ ), consideraremos em primeira aproximação, a Hamiltoniana de vibração-rotação de uma molécula tipo pião simétrico, para encontrar os autovalores de energia da molécula em questão, no caso o metanol. Os autovalores podem ser expresso pela equação

$$\frac{E_{vr}}{hc} = (\nu + \frac{1}{2})\omega + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + (A_v - B_v)K^2 - (D_{vK} J(J+1)K^2 - D_{vK} K^4) \quad (2.1)$$

O primeiro termo está relacionado à vibração pura, o segundo e quarto à rotação pura e os outros correspondem à distorção centrífuga, associados ao movimento rotacional.  $\nu$  é o número quântico vibracional e  $\omega$  a frequência de vibração da molécula. Quanto as constantes de rotação  $A_v$  e  $B_v$ , são funções dos momentos de inércia da molécula.

$$A_v = \frac{h}{8\pi^2 I_A} \quad B_v = \frac{h}{8\pi^2 I_B}$$

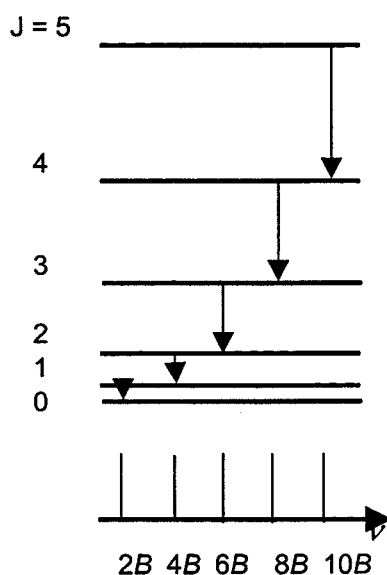
$I_A$  e  $I_B$  são os momentos de inércia ao longo dos eixos de simetria a e b. Na verdade, o momento de inércia muda de valor quando a molécula gira, devido à variação da distância internucleares [10]. O termos 2 e 4 da equação (2.1) traduzem a dependência entre os níveis de energia e os dois momentos de inércia diferentes. Quando  $K=0$  não há componente do

---

\* A definição de B em número de onda é apropriada para estudar os espectros de vibração-rotação. Para os espectros de rotação puros é mais comum definir B em frequência.

momento angular em torno do eixo principal, os níveis de energia dependem somente de  $I_B$ . Quando  $K = \pm J$ , a quase totalidade do momento angular provém da rotação em torno do eixo principal e os níveis de energia são determinados, em grande parte, por  $I_a$ . O sinal de  $K$  não afeta a energia, pois valores opostos de  $K$  correspondem a sentidos contrários de rotação e a energia não depende desse sentido. Os níveis sucessivos de rotação estão separados em energia por :

$$E_J = E_J - E_{J-1} = 2BJ \quad (2.2)$$



**Figura 2.5: Diagrama dos níveis de energia de rotação**

Os termos de distorção centrífuga ( $D_{vJ}$ ,  $D_{vJK}$ ,  $D_{vK}$ ) da energia de vibração-rotação são pequenos se comparados aos termos de rotação e vibração, e dependendo da observação considerada, podem ser desprezados. Estes fatores de correção se tornam importantes quando as moléculas estão em estados rotacionais excitados. Sua existência provém do fato de que a distância internuclear de equilíbrio ( $R_e$ ) aumenta com  $J$ , porque a ligação não é rígida, ou seja,  $B_v$  e  $R_e$  dependem do nível roto-vibracional. Portanto o

termo  $D_v J^2(J+1)^2$  corrige tal valor, fazendo com que  $B_v$  e  $R_e$  dependam apenas do nível vibracional.

Especificamente  $D_{vJ}$  resulta de estiramento devido à rotação externa da molécula e  $D_{vK}$  resulta de distorção causada por rotação sobre o eixo de simetria e  $D_{vJK}$  é resultado da interação desses dois tipos de movimento[11].

Utilizando um espectro à Transformada de Fourier com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ , consideraremos somente termos de 2º ordem em  $J(J+1)$  por serem mais significativos. Desta maneira, a equação acima pode ser aproximada:

$$\frac{E_{vr}}{hc} = E_{vibr} + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + (A_v - B_v)K^2 \quad (2.3)$$

A equação da frequência de transição que ocorre entre o nível rotacional ( $K'', J''$ ) de um estado vibracional inferior ( $\nu''$ ) e de um nível rotacional ( $K', J'$ ) de um estado vibracional superior ( $\nu'$ ) é dado por :

$$hc\nu = E'_{vr} - E''_{vr} = \Delta E_{vibr} + B_{v'} J'(J'+1) - D_{v'} J'^2(J'+1)^2 + (A_{v'} - B_{v'})K'^2 - B_{v''} J''(J''+1) + D_{v''} J''^2(J''+1)^2 - (A_{v''} - B_{v''})K''^2 \quad (2.4)$$

Para investigar o espectro de absorção IV do isótopo  $\text{CH}_3\text{OD}$ , as transições ocorrendo entre estados vibracionais fundamental e excitado (estiramento C-O) obedecem as mesmas regras de seleção de uma banda paralela do rotor simétrico. Porém, devemos fazer uma análise da troca do momento de dipolo, durante a vibração paralela e vibração perpendicular ao eixo de simetria[12].

### *Bandas paralelas:*

Neste caso, as regras de seleção são:

$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$ , onde  $\Delta J = 0$  proibido para  $K = 0$ .

As frequências de transições pertencentes aos ramos P, Q, R são dadas, substituindo as igualdades correspondentes a cada ramo na equação 2.3:

$$P: \begin{cases} K' = K'' \\ J' = J'' - 1 \\ \Delta E = h\nu \end{cases}$$

no qual  $\nu$  é o número de onda de uma transição particular. Tem-se:

$$\begin{aligned} \nu_p &= \nu_0 + B_v(J'' - 1)J'' - B_v J''(J'' + 1) + (A_v - B_v)K''^2 - K''^2 \\ \nu_p &= \nu_0 - 2B_v J'' \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde  $\nu_0$  é a origem da banda Q, e  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

$$R: \begin{cases} K' = K'' \\ J' = J'' + 1 \end{cases}$$

$J'' = 1, 2, 3, \dots$

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_v(J'' + 1) \quad (2.6)$$

$$Q: \begin{cases} K' = K'' \\ J' = J'' \end{cases}$$

$$\nu_Q = \nu_0$$

Bombeamento Óptico

Podemos observar que nestas transições  $K$  não muda. A variação de  $A_v$  e  $B_v$  de um estado vibracional para outro é muito pequena ( $\sim$  centésimo de  $\text{cm}^{-1}$ ). Os coeficientes de  $K^2$  serão ainda menores.

Bandas perpendiculares:

Para essas bandas a regra de seleção é diferente para a componente do momento angular ( $\Delta K$ ).

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ e } \Delta K = \pm 1.$$

Similarmente às bandas paralelas, podemos obter as frequências dos ramos P, Q, R para as bandas perpendiculares

$$P: \begin{cases} K' = K'' + 1 \\ J' = J'' - 1 \end{cases}$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2B_v J'' + (A_v + B_v)(2K'' + 1) \quad (2.7)$$

$$J'' = K'' + 2, K'' + 3, K'' + 4, \dots$$

$$R: \begin{cases} K' = K'' + 1 \\ J' = J'' + 1 \end{cases}$$

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_v (J'' + 1)(A_v - B_v)(2K'' + 1) \quad (2.8)$$

Ramo Q:

$$\nu_Q = \nu_0 + (A_v - B_v)(2K'' + 1) \quad (2.9)$$

Podemos notar que  $\nu_Q$  é independente de  $J$ .

Retornando a investigação do espectro de absorção no infravermelho da molécula de CH<sub>3</sub>OD, podemos notar que as transições que ocorrem entre estados vibracionais inferiores e superiores do estiramento C-O, são os mais importantes. Nestas transições da banda paralela do rotor simétrico, as regras de seleção para os ramos P, Q, R são[13– 14]:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$$

As frequências de transição dos ramos P, Q, R são por:

$$\begin{aligned} \nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})J''^2 + 2(D_{v'} + D_{v''})J''^3 \\ + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 + [(A_{v'} - A_{v''}) - (B_{v'} - B_{v''})]K''^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\nu_Q = \nu_0 \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \nu_R = \nu_0 + (2B_{v'} - 4D_{v'}) + (3B_{v'} - B_{v''} - 12D_{v'})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - 13D_{v'} + D_{v''})J''^2 \\ + (-6D_{v'} + 2D_{v''})J''^3 + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 + [(A_{v'} - A_{v''})(B_{v'} - B_{v''})]K''^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Além destas relações, o conhecimento dos vários parâmetros moleculares nos estados vibracionais fundamental e excitado, e um espectro experimental à Transformada de Fourier, nos permitem encontrar os números quânticos J e os autovalores de energia dos multipletos principais da banda de absorção de estiramento C-O [15].

## 2.5 Modelo Vibro-Roto-Torcional

Para entendermos a estrutura da molécula de metanol utilizaremos o modelo Torso-roto-vibracional. Desenvolvido por Kwan e Dennison, nele a molécula é considerada como um rotor rígido, simétrico, constituído de duas partes, uma representando o grupo metílico e outra o hidroxílico, no qual um pode rodar em relação ao outro. Podemos identificar completamente os números quânticos associados aos níveis de energia das transições de absorção infravermelho (IV) e de emissão (IVL). Para isto vamos usar a teoria da perturbação. Temos dois termos: 1) não perturbado e 2) perturbação. A hamiltoniana para as duas partes é dada por:

$$H = H^0 + H'$$

Onde que  $H^0$  é a parte não perturbada e  $H'$  o termo perturbado.

A hamiltoniana não perturbada é composta por 3 termos: o de Vibração, Rotação e de Torção. Podemos tratá-los separadamente.

A hamiltoniana de perturbação será tratada separadamente.

Os autovalores de energia da hamiltoniana total são dados por:

$$E(n \tau K, J)^v = E_{vibr}^0 + E_{Rot}^0 + E_T^0 + E'_{pert} \quad (2.13)$$

Temos:

1- **Energia Vibracional** ( $E_{vibr}^0$ ) é a energia relacionada à vibração dos núcleos dos átomos da molécula em torno da distância de equilíbrio.

Esse movimento é quantizado e dado por:

$$E_{vibr}^0 = hc(v+1/2)\nu_{vibr}$$

Na equação acima  $\nu$  é o número quântico vibracional e  $\nu_{vibr}$  é a frequência de vibração clássica  $\nu_{vibr} = (1/2\pi)\sqrt{C/\mu}$ .

Em experimentos de espectroscopia podemos observar os modos normais de vibração das moléculas. Com os parâmetros relacionados a massas atômicas, momentos de inércias, constantes de forças interatômicas e de fatores geométricos, pode-se calcular as energias vibracionais destes modos. Podemos prever as frequências de oscilações destes modos.

2 – **Energia Rotacional** ( $E_{vJK}^{Rot}$ ) é a energia de um rotor simétrico rígido em torno de seu centro de massa. Temos a hamiltoniana e sua função de onda rotacional.

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

$P_a, P_b, P_c$  são os momentos angulares em torno dos eixos a, b, c da figura 2.3  $I_a, I_b, I_c$  são os momentos de inércia.  $\Psi, \Phi$  e  $\theta$  são os ângulos modificados de Euler;  $\Theta_{JKM}$  são os harmônicos esféricos;  $J$  é o número quântico do momento angular total;  $K$  é o número quântico da projeção do momento angular total ao longo do eixo de semi – simetria;  $M$  é o momento quântico magnético [5]. Os autovalores da energia rotacional são

$$\begin{aligned} \frac{E_{JK}^0}{hc} = & \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2}\right)K^2 - D_{JJ}J^2(J+1)^2 \\ & - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_{KK}K^4 \end{aligned} \quad (2.14)$$

$A, B, C$  são constantes efetivas de rotação e são funções dos momentos e produtos de inércia da molécula. Os coeficientes  $D_{JJ}, D_{JK}, D_{KK}$  representam a distorção centrífuga.

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

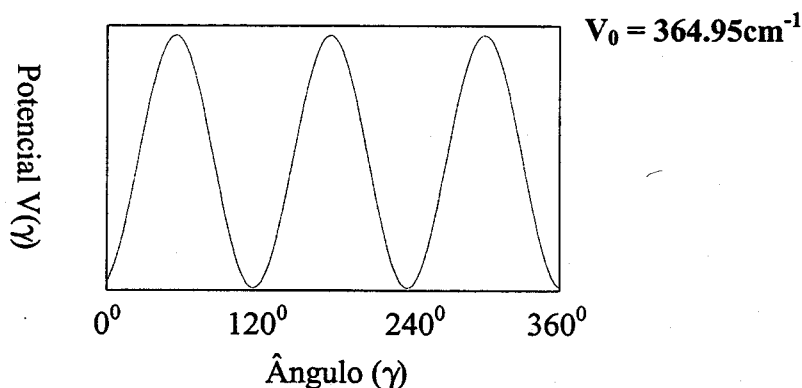
$$B = \frac{1}{4\pi c} \hbar \left( \frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} \right)$$

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

O momento de inércia em torno do eixo *a* é dividido em duas partes: o grupo hidroxílico OD ( $I_{a1}$ ) e o outro do grupo metil CH<sub>3</sub> ( $I_{a2}$ ) onde temos:

$$I_a = I_{a1} + I_{a2}$$

3 – **Energia Torcional** ( $E_{n\tau K}^T$ ) é a energia relacionada a torção, ou seja, rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico. Esta torção está submetida a um potencial de impedimento,  $V(\gamma)$ , no qual é triplamente degenerado como mostra a figura abaixo.



**Figura 2.6: Barreira de Potencial  $V(\gamma)$**

Para uma altura infinita ( $E < V_0$ ) da barreira de potencial, os estados estacionários serão níveis de rotação interno do tipo oscilador harmônico, tendo relacionado a ele os números quânticos  $n = 0, 1, \dots$  que são triplamente degenerados como citado acima. Vale ressaltar que estas degenerescências estão associadas às três posições equivalentes do grupo OD em relação ao CH<sub>3</sub>. À altura finita da barreira ( $E > V_0$ ) associa-se uma probabilidade finita de tunelamento do grupo OD pelas três posições equivalentes, quebrando assim a degenerescência. O número quântico  $\tau = 1, 2, 3$  descreve os níveis de energia relacionados a estes movimentos.

Este potencial é expresso em termos de uma expansão em série de Fourier:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_i V_{3i} [1 - \cos(3i\gamma)] \quad (2.15)$$

onde que  $\gamma$  é o ângulo de rotação interno do grupo OD em relação ao  $\text{CH}_3$ .

Os termos de maior ordem ( $V_6/V_3 \sim 10^{-3}$ ) desta expansão são menores que o termo com ( $i = 1$ ), fazendo com que esta aproximação (eq. 2.15) seja razoável para este potencial. O valor de  $V_3$  é particularmente interessante e mostra que a altura da barreira diminui sensivelmente com a deuterização da molécula ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Para a molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$  a altura da barreira vale  $V_3 = 364.95 \text{ cm}^{-1}$ .

Os autovalores da energia torcional dependem de 3 números quânticos  $n$ ,  $\tau$  e  $K$ :

- 1-  $n$  mede a torção.
- 2-  $\tau$  possui três valores (1, 2 e 3) e cada valor está relacionado a tripla simetria da barreira de potencial e a probabilidade de tunelamento.
- 3-  $K$  é a componente do momento angular rotacional em relação ao eixo  $a$ .

A energia torcional é expressa da forma

$$E_T^0 = F \langle P_\gamma^2 \rangle + \frac{1}{2} V_3 \langle 1 - 3\gamma \rangle \quad (2.16)$$

\*  $F \langle P_\gamma^2 \rangle$  indica o valor médio da energia cinética.  $F$  é a constante rotacional axial reduzida.

$$F = [(I_a I_b - I_{ab}^2) / (I_{a1} I_{a2} I_b - I_{a2} I_{ab}^2)] \hbar / 4\pi c$$

\*  $\frac{V_3}{2} \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle$  é o valor esperado da energia potencial de rotação interna.

Uma notação diferente classifica os três estados  $\tau$  de tunelamento pelas espécies  $A$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  do seu grupo de simetria  $C_3$ . O dois subscritos 1 e 2 são para diferenciar os dois possíveis estados “ $E$ ”.

$$\tau + K = 3N \rightarrow E_1$$

$$\tau + K = 3N + 1 \rightarrow A$$

$$\tau + K = 3N + 2 \rightarrow E_2$$

$N$  é um inteiro qualquer. Isto não altera a simetria torcional tanto na emissão como na absorção de radiação eletromagnética, tendo como ponto fundamental, quando formos tratar de regra de seleção.

4- **Energia de Pertubação ( $E_{vJKn\tau}$ )** é a energia relacionada aos efeitos de perturbação (a assimetria da molécula) e temos termos usuais de distorção centrífuga e constantes semi-empíricas de Kirtman [16].

$$\begin{aligned} E'_{vJKn\tau} = & \frac{1}{2} V_6 \langle 1 - \cos 6\gamma \rangle + G_v J(J+1) \langle P_\gamma^2 \rangle + L_v J(J+1) K \langle P_\gamma \rangle + \\ & k_1 K^3 \langle P_\gamma \rangle + k_2 K^2 \langle P_\gamma^2 \rangle + k_3 K \langle P_\gamma^3 \rangle + k_4 \langle P_\gamma^4 \rangle + k_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \\ & k_6 K \langle P_\gamma (1 - \cos 3\gamma) \rangle + k_7 \langle P_\gamma^2 (1 - \cos 3\gamma) \rangle + F_v J(J+1) \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \Delta E \end{aligned} \quad (2.17)$$

$k_1$  a  $k_7$  são as constantes de Kirtman.  $G_v$ ,  $L_v$  e  $F_v$  são as constantes de interação rotacional-torcional. O primeiro termo expressa o desvio da barreira de potencial de impedimento de sua forma senoidal. O último termo está relacionado com a assimetria da molécula. Essa assimetria causa quebra da dupla degenerescência dos estados com simetria torcional  $A$  ( $K \neq 0$ ),

desdobrando em  $A^+$  e  $A^-$ . Este desdobramento aumenta com  $J$  mas decresce rapidamente com  $K$  [17].

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

Esse desdobramento é significativo para  $K \leq 6$ .  $S_K$  e  $T_K$  são coeficientes que caem rapidamente quando  $K$  aumenta. Esta degenerescência não é removida para os estados  $E_1$  e  $E_2$ .

Podemos expressar a energia total como a parcela da energia não perturbada ( $E^0_{vJKn\tau}$ ) mais o termo de perturbação ( $E'_{vJKn\tau}$ ).

$$E_{vJKn\tau} = E^0_{vJKn\tau} + E'_{vJKn\tau}$$

Este modelo não será explorado em nosso trabalho e foi apresentado somente para mostrar que o mesmo é o mais completo para cálculo da estrutura de níveis dessas moléculas. Estamos interessados somente em estudar o modelo mostrado na seção anterior onde consideramos aproximação de pião simétrico para obter os autovalores de energia de rotação para os ramos P e R(J) do estiramento CO.

## ***2.6 Regras de Seleção para Transições de Dipolo Elétrico***

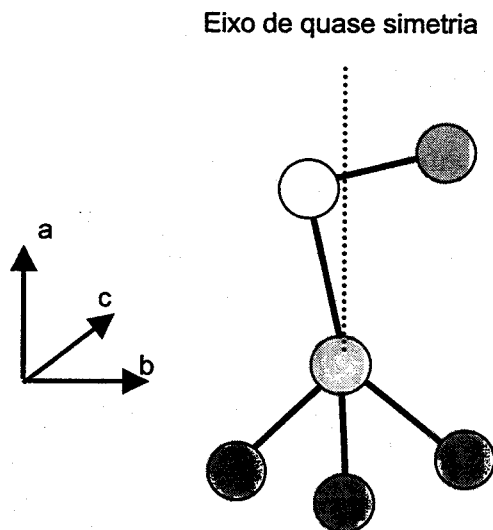
A regra de seleção geral para observação de um espectro de rotação puro é a molécula ter um momento de dipolo elétrico permanente. O dipolo permanente comporta-se como um agitador que provoca a oscilação do campo eletromagnético. Portanto, é muito importante para análise de transições e polarização. Podemos separar em dois grupos as regras de

**Bombeamento Óptico**

seleção: 1) **Absorção** de radiação infravermelha (IV). 2) **Emissão** de radiação infravermelha longínqua (IVL).

Um nível rotacional da molécula de metanol é identificado pelos números quânticos ( $\nu$ ,  $n$ ,  $\tau$ ,  $K$ ,  $J$ ), onde  $\nu$  é o número quântico associado ao estado de vibração,  $n$  representa o nível de rotação interna,  $\tau$  número quântico que toma valores de 1, 2, 3 e está associado à tripla simetria da barreira de potencial, à probabilidade finita de tunelamento através dessa barreira e, portanto, à rotação interna;  $K$  o número quântico que dá a componente do momento angular total ao longo do eixo de quase simetria da molécula ( figura 2.7) [18].

O momento de dipolo elétrico para o modo de vibração de estiramento C-O é dirigido essencialmente ao longo do eixo de quase simetria, não sendo sujeito a nenhum torque.  $K$  permanece o mesmo na transição do estado fundamental ( $\nu = 0$ ) para o primeiro estado excitado do estiramento CO ( $\nu = 1$ ).



**Figura 2.7: Eixo de quase simetria do metanol**

Baseando-se neste eixo de semi-simetria, nota-se que a molécula de metanol possui componente de momento de dipolo elétrico paralelo ( $\mu_{//} = 0.9$  Debye) e perpendicular ( $\mu_{\perp} = 1.4$  Debye) a este eixo.

1) Para absorção IV espera-se uma única banda paralela, dita do tipo a como para moléculas simétricas, com ramos P(J), Q(J), R(J) correspondendo às regras de seleção  $\Delta J = -1, 0, +1$ . Em resumo, tanto K como  $\tau$  não mudam. Temos a regra:

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

Devido ao fato do metanol ter componente de dipolo elétrico ao longo do eixo **a** e do eixo **b**, associados ao modo de rotação interna, as regras de seleção para transições rotacionais dentro de um dado estado vibracional são menos restritivas que para moléculas simétricas, existindo assim dois tipos básicos de transições rotacionais permitidas no processo de emissão IVL.

\* Transição Tipo a ( $\mu_{//}$ , é o mesmo da absorção):

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

\* Transição Tipo b ( $\mu_{\perp}$ ):

Esta transição envolve a banda perpendicular, a qual o momento de dipolo elétrico sofre mudança na direção ortogonal ao eixo de simetria da molécula, trazendo como consequência mudança em K. As regras são:

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

$\Delta \tau$  é determinado de forma tal que a simetria de rotação ( $E_1, A, E_2$ ) interna seja mantida, ou seja

$$\Delta K = +1 \quad \Delta \tau = 1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$$

$$\Delta K = -1 \quad \Delta \tau = 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1$$

para  $\Delta n$  par.  $E_1$ , A,  $E_2$  representam os três estados de tunelamento de acordo com sua simetria pelo grupo pontual  $C_3$ .

Para molécula simétrica, todos os estados são duplamente degenerados em  $K$ , mas para o caso de molécula de metanol, que é levemente assimétrica, esta pequena assimetria levanta a degenerescência dos estados de simetria A ( $K \neq 0$ ) desdobrando em  $A^+$  e  $A^-$ . Este desdobramento aumenta com  $J$ , mas decresce rapidamente com  $K$ . Quanto aos estados  $E_1$  e  $E_2$ , estes permanecerão degenerados. Os estados desdobrados, A, obedecem a regra  $\pm \rightarrow \pm$  para  $|\Delta J| = 1$  e  $\pm \rightarrow \mp$  para  $|\Delta J| = 0$ , enquanto é o contrário para  $\Delta n$  ímpar. A figura 2.8 dá todas as possíveis transições para moléculas que satisfazem estas regras mencionadas [19].

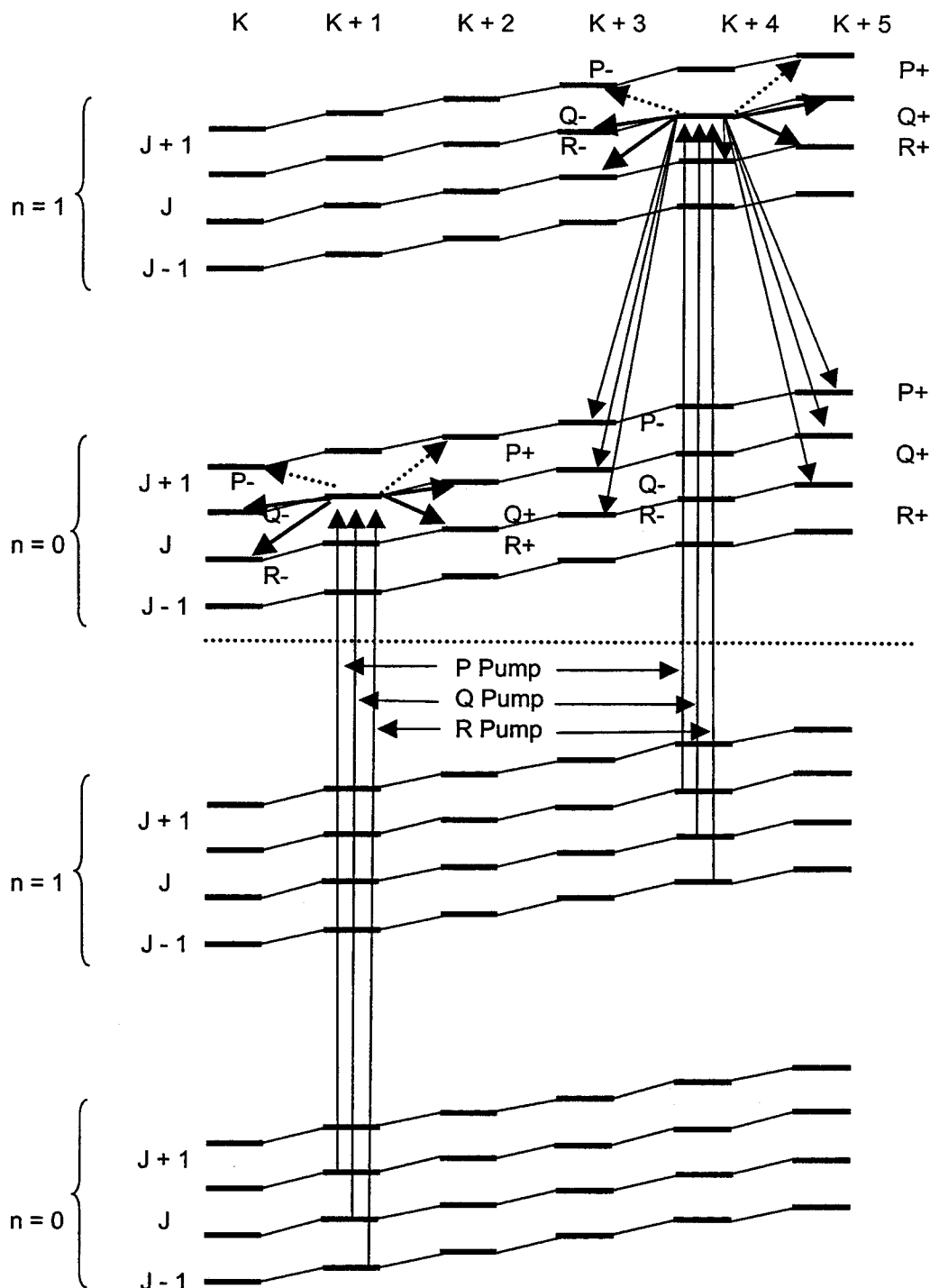
## 2.7 Polarização

Em relação à polarização, tem-se que a radiação de bombeio é linearmente polarizada, e a radiação IVL também será: perpendicular ou paralela. A polarização das transições IVL é devida ao campo elétrico da radiação de bombeio, a qual, induz momento de dipolo elétrico da molécula a irradiar tanto paralelo, quanto perpendicular ao eixo de simetria da mesma. As radiações geradas pelos dipolos induzidos da molécula serão linearmente polarizadas, devido às propriedades de simetria da molécula. (Ver figura 2.8). Estas emissões obedecem as seguintes regras obtidas através de observações empíricas:

$$\Delta J_{\text{absorção}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \text{número par} \rightarrow \text{emissão é paralela à absorção.}$$

$$\Delta J_{\text{absorção}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \text{número ímpar} \rightarrow \text{emissão perpendicular à absorção.}$$

Essas regras serão de grande valia na proposição dos níveis envolvidos na transição laser IVL, e respectivas linhas de absorção no IV [5, 12, 18, 20].



**Figura 2.8:** Possíveis transições de absorção e emissão, definidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico, em moléculas de metanol. As pontilhadas, são as menos prováveis[14].

## ***Referências***

- [1] – F.C. Cruz, *Tese de Mestrado*, IFGW. Unicamp (1990).
- [2] – A. Serrallach, R.Meyes , H. Gunthard, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 94 (1974).
- [3] – T.Y. Chang, T.J. Bridges., *Optics Communications.* **1**, 9 (1970).
- [4] – J.C.S. Moraes., *Tese de Doutorado*, IFGW. Unicamp (1992).
- [5] – R.C. Viscovini., *Tese de Doutorado*, IFGW. Unicamp (2001).
- [6] – M. Zerbetto., *Tese de Mestrado*, IFGW. Unicamp (1993).
- [7] – E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, F. Strumia., *Infr. Phys.*, **31**, 5, 415 (1991).
- [8] – I. Mukhopadhyay, Y.B.Duan, K. Takagi, *Spectrochimica Acta part A* **54**, 1325 (1998).
- [9] – J.S. Koehler, D. M. Dennison., *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940).
- [10] – G. Herzberg., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, **2**, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- [11] – Y.Y. Kwan, D.M. Dennison., *J. Chem. Phys.* **21**, 10, 1084 (1953).
- [12] – I. N. Levine., *Molecular Spectroscopy*, Wiley (1975).
- [13] – S. Walker, H. Straw., *Spectroscopy*, Chapman e Hall, London 112 (1970).
- [14] – G. M. R. S. Luís, *Tese de Mestrado*, IFGW. Unicamp

- [15] – J.C.S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Di Lonardo, L. Fusina, *Infrared Phys.* **31**, 4, 365 (1991).
- [16] – B. Kirtman., *J.Chem. Phys.* **37**,11, 2516 (1962).
- [17] – R. M. Lees, J.G. Baker., *J. Chem. Phys*, **48**, 12, 5299 (1968).
- [18] – D. Pereira, *Tese de Doutorado*, IFGW. Unicamp (1985).
- [19] – I. Mukhopadhyay, G. C. Mellau, S. Klee., *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 2211 (2000).
- [20] – T.Y. Chang, J.D. McGee., *Appl. Phys. Lett.*, **19**, (04) 103 (1971)

## **Capítulo III**

### **Técnica e Arranjos Experimentais**

- \* Introdução
- \* Espectro Contínuo à Transformada de Fourier
  - \* Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD
    - \* Fonte de Bombeamento
    - \* Cavidade Fabry-Perot
    - \* Montagem Experimental
- \* Linhas Lasers Moleculares no IVL: geração, caracterização e características.

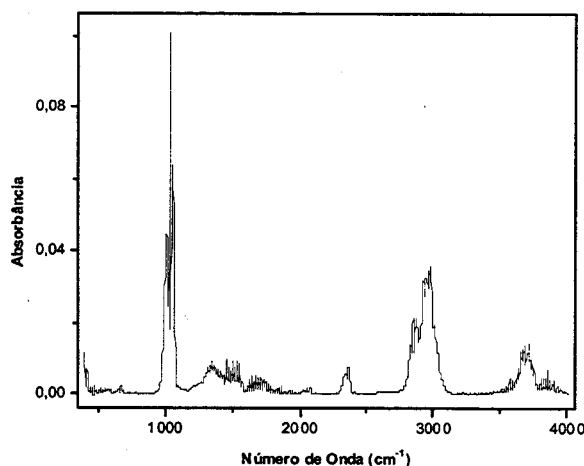
### ***3 Introdução***

O objetivo deste capítulo é descrever as técnicas, montagens e equipamentos empregados neste trabalho. Começaremos apresentando os espectros típicos obtidos a partir do espectrômetro à Transformada de Fourier. Em seguida retrataremos os aspectos relacionados ao bombeio da molécula isotópica de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , abordaremos aspectos gerais da fonte de bombeio (Laser Guia de Onda de  $\text{CO}_2$ ). Posteriormente descreveremos a cavidade IVL, usada para obter os dados de espectroscopia fotoacústica e para a geração das radiações laser infravermelho longínquo, e o aparato experimental com seus equipamentos utilizados. Finalmente, veremos o processo de Geração e Caracterização das emissões IVL.

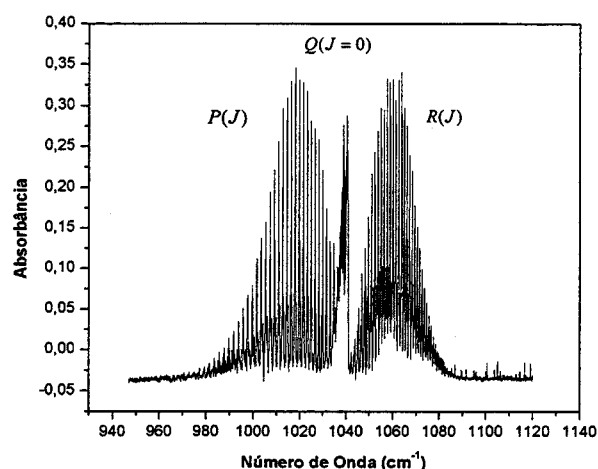
#### ***3.1 Espectro Contínuo à Transformada de Fourier***

O “coração” de um espectrômetro à Transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson, dispositivo para analisar as frequências presentes num sinal composto. O sinal da radiação proveniente é como se fosse um acorde soado num piano, e a Transformada de Fourier do sinal é equivalente a separação do acorde nas suas notas individuais, ou seja, é equivalente a determinação do espectro. O uso destes espectrômetros permite obter espectros contínuos, cobrindo regiões inteiras no IV e IVL, com resolução até de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Isto nos permite realizar um trabalho sistemático de identificação de linhas de absorção IV e IVL de moléculas do tipo metanol. Neste trabalho, fizemos o uso desta técnica para obter dados de absorção do modo vibracional de estiramento CO do isótopo  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Com

esses dados, e também com os obtidos através da técnica de bombeamento óptico da molécula, poderemos fazer uma análise mais detalhada desta banda de absorção. A molécula comercial  $\text{CH}_3\text{OD}$  de alta pureza 99%, da Merck Sharp & Dohme foi usada para obtenção do espectro. Usamos para isso um espectrômetro de média resolução  $0.12\text{cm}^{-1}$  NICOLET – NEXUS do Departamento de Física e Química – UNESP de Ilha Solteira, para obter o espectros dos modos de vibracionais na região de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e o espectro de absorção IV na região de  $960$  a  $1120\text{cm}^{-1}$  a uma pressão do gás de  $\sim 1$  Torr (Ver Apêndice B). Com esse espectro, fizemos análise roto-vibracional da molécula, determinando as frequências dos multipletos principais dos ramos  $\text{P}(\text{J})$  e  $\text{R}(\text{J})$  do modo de estiramento C-O como também nos orientarmos para busca de novas linhas laser no IVL [1]. Determinamos as possíveis coincidências entre transições de absorção da molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$  com as linhas de emissão da fonte de bombeio. As figuras 3.1 e 3.2, mostram os espectros obtidos por este espectrômetro.



**Figura 3.1:** Espectro dos modos vibracionais do  $\text{CH}_3\text{OD}$  na região de  $400$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ .

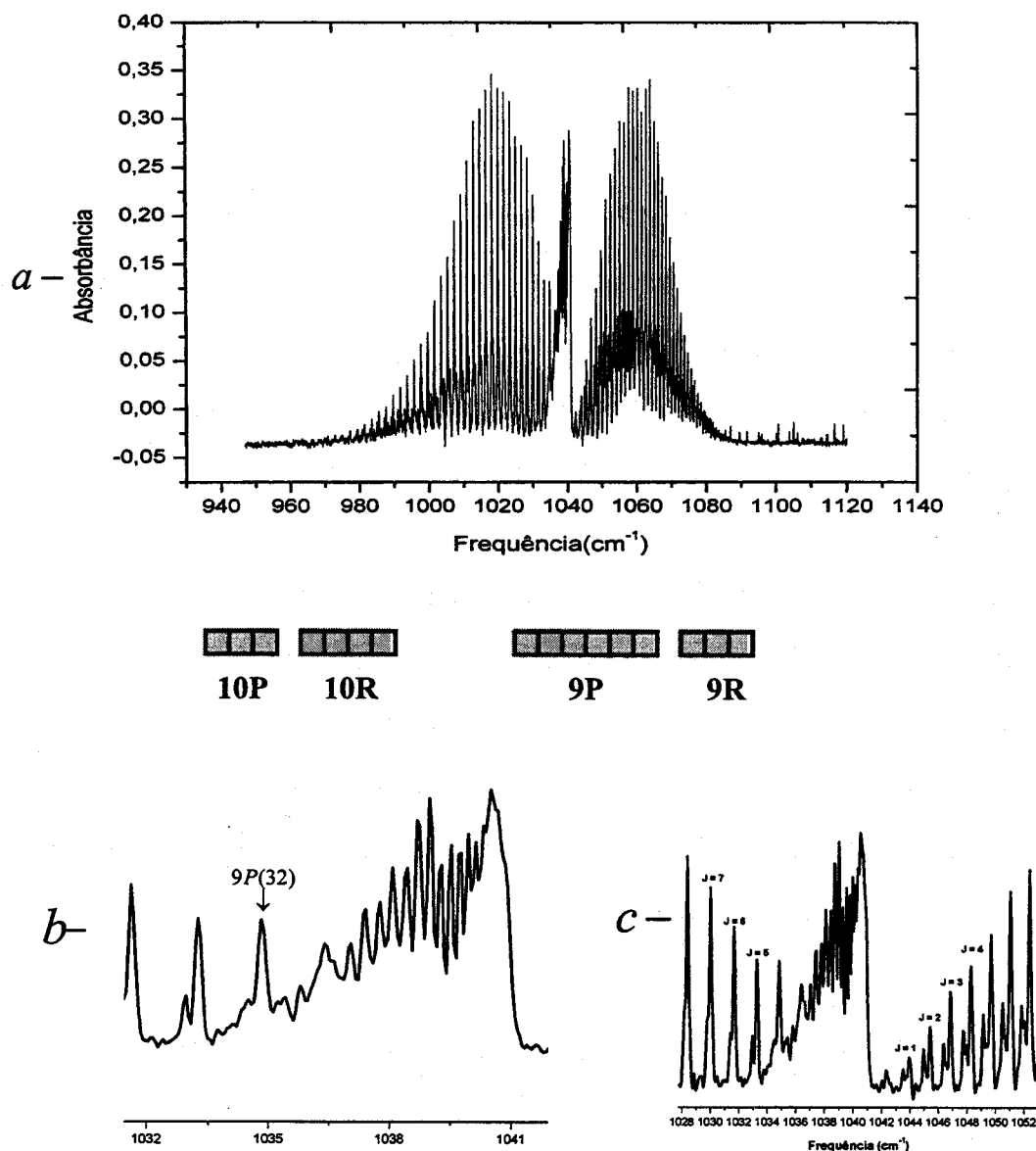


**Figura 3.2:** Espectro rotacional dos ramos P(J), Q e R(J) do CH<sub>3</sub>OD na região de 960 a 1120 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2 Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD

Uma das principais limitações da técnica de bombeamento óptico em moléculas polares, para geração de radiação laser IVL, é a necessidade de uma quase coincidência entre frequência de transição de absorção do meio ativo e a de fortes linhas laser de bombeamento.

O espectro obtido do modo de vibração estiramento CO mostrou, para a molécula CH<sub>3</sub>OD, uma coincidência bastante significativa para as bandas de emissão 9P e 9R do laser de CO<sub>2</sub>, figura 3.3a. Na figura 3.3b podemos observar com mais detalhe esta superposição com as bandas 9P e 9R.



**Figura 3.3:** a) Bandas de absorção do modo de estiramento CO do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  em correspondência com as linhas de emissão do  $\text{CO}_2$ ; b) Ampliação do ramo Q do espectro à T. F do estiramento CO em torno da linha 9P(32) e na mesma resolução  $0.12\text{cm}^{-1}$ . c) Ampliação parcial dos ramos P e R do espectro rotacional de estiramento CO (resolução  $0.12\text{cm}^{-1}$ ). Os valores de J são mostrados para os primeiros multipletos dos ramos P e R.

Essa espécie deuterada apresenta uma leve assimetria e pode ser usada para testar várias teorias que descrevem os níveis de energia sob rotação interna. Isto faz com que esta molécula seja uma fonte bastante rica de radiações no infravermelho longínquo [2]. Porém, esta molécula isotópica  $\text{CH}_3\text{OD}$  foi pouco estudada e utilizada para geração de emissão IVL. O pequeno número de trabalhos realizados com esta molécula se deve à instabilidade que a mesma apresenta. A instabilidade está relacionada a facilidade com que ocorre a troca do deutério pelo hidrogênio, no isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Esta contaminação é responsável pelo aparecimento de linhas laser conhecidas do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Por esses motivos, a obtenção de dados de alta resolução para essa molécula se torna difícil de ser observado. Apesar destes fatores agravantes que esta molécula apresenta, resolvemos utilizá-la neste trabalho. Utilizamos como fonte de bombeamento para ampliar essa faixa do espectro, um laser guia de onda de  $\text{CO}_2$  com sintonia de 300MHz ao redor da frequência central. O fluxo contínuo na cavidade IVL é importante, para evitar a contaminação causada pela troca do deutério pelo hidrogênio.

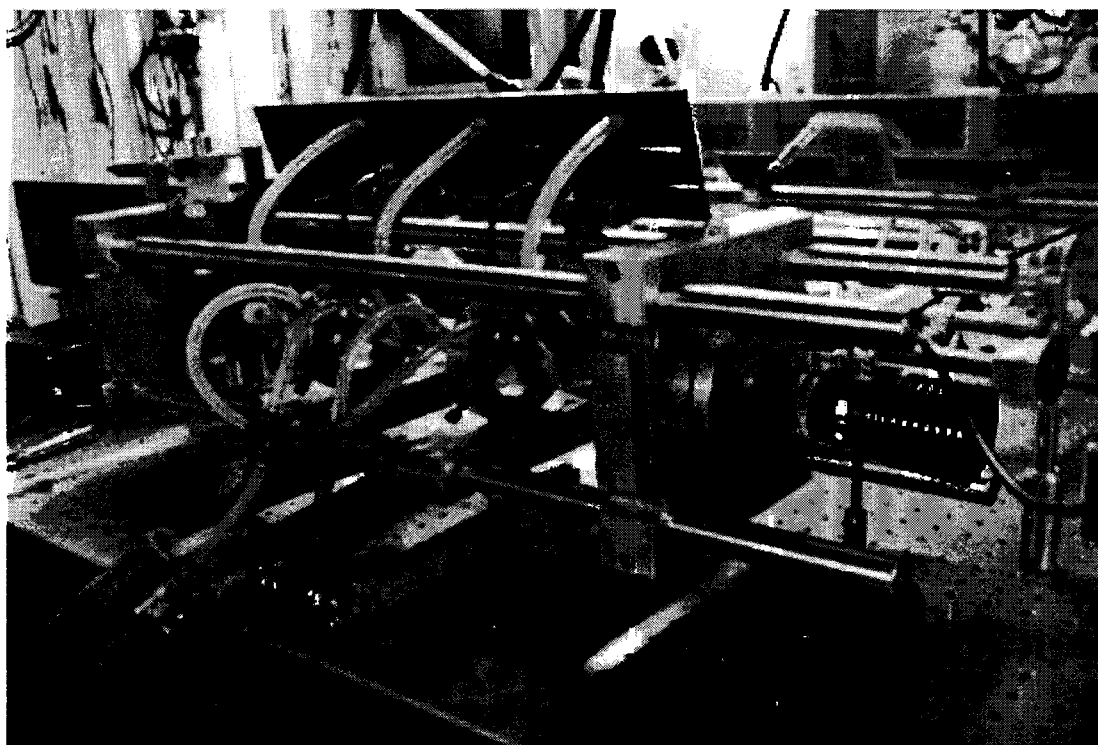
### ***3.3 Fonte de Bombeamento***

O laser de  $\text{CO}_2$  pode ser considerado como uma das fontes geradoras de radiação coerente mais eficientes. Essa capacidade está em converter energia elétrica em radiação laser, podendo chegar a 25% de eficiência. Além do mais, apresenta uma pureza espectral e sintonizabilidade nas mais de 90 linhas de emissão nas bandas 9P, 9R, 10P e 10R. Esta fonte está na região do infravermelho do espectro eletromagnético, com comprimentos de ondas que

variam de  $9\mu\text{m}$  até  $11\mu\text{m}$ . As bandas de emissão mais importantes deste laser são as regulares (9P, 9R, 10R e 10P). Porém existem duas outras: Hot e Sequencial de difícil sintonia, onde retrataremos no apêndice A. O meio ativo deste laser é composto por três tipos de gás:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e He. O  $\text{N}_2$  tem a função de popular os níveis vibracionais fundamental da molécula de  $\text{CO}_2$  por colisões inelásticas. O Hélio (He) a de resfriar a mistura gasosa, ajudando na depopulação dos níveis vibracionais inferiores do  $\text{CO}_2$  e também de manter a distribuição de energia dos elétrons da descarga na faixa adequada, para uma maior eficiência de excitação do dióxido de carbono.

A limitação destes lasers está na sua capacidade de sintonia para linhas de emissão. Os lasers de  $\text{CO}_2$  convencionais apresentam sintonização menor do que 100MHz para cada linha, fazendo com que o uso do mesmo para técnica de bombeamento óptico seja limitado a esta faixa de sintonia. Para diminuir esta deficiência, o grupo de Laser e Aplicações do IFGW/UNICAMP desenvolveu um laser  $\text{CO}_2$  guia de onda que apresenta sintonia ao redor de cada linha de emissão de  $\sim 300\text{MHz}$  [3].

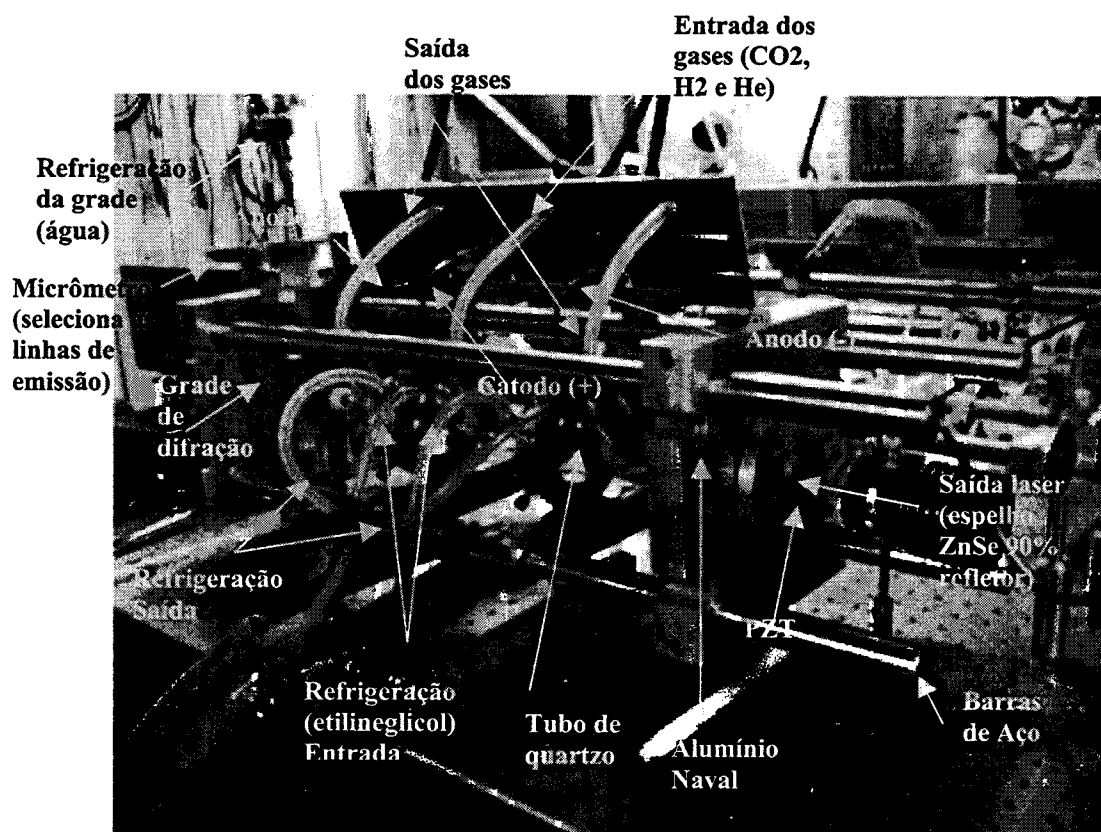
A característica deste laser (figura 3.4) em relação ao convencional é de poder operar sob alta pressão ( $\sim 60$  Torr), tendo como resultado um aumento considerável na largura de linha e sintonizabilidade de frequência em torno da mesma. No convencional tem-se ( $\sim 12$  Torr).



**Figura 3.4: Laser Guia de Onda de CO<sub>2</sub>**

A cavidade ótica grade-tubo-espelho, onde ocorre a amplificação laser tem comprimento de 50cm, o que significa uma faixa espectral de  $\sim 300\text{MHz}$ . O espelho frontal de seleneto de zinco (ZnSe) está acoplado a uma cerâmica piezoelétrica (PZT), onde permite sintonizarmos frequências dentro do intervalo de sintonia do laser. Esta cerâmica está submetida a tensão que varia de 0 a 1200V. Outro ponto importante deste laser é o fato dele operar nos dois regimes: contínuo e pulsado. No pulsado, com pulsos de 30 a  $150\mu\text{s}$  e taxa de repetição de 600 a 1200Hz, podemos obter potências média de picos de até 100W. No regime CW obtemos potência em torno de 10W. Uma diferença entre os dois regimes está no final dos modos. No pulsado temos potência maior. Cabe ressaltar que o alargamento que prevalece no guia de onda é o colisional. Para pressões em torno de 60 Torr

temos um alargamento colisional de ( $\sim 380\text{MHz}$ ), possibilitando um ganho em praticamente toda faixa espectral. A temperatura de refrigeração (a refrigeração do tubo é feita através de um sistema fechado, com solução de etilenoglicol, aumentando assim a eficiência e estabilidade do laser) do laser se mantém em torno de  $0^{\circ}\text{C}$ . Uma fonte de alta tensão ( $0\text{-}15\text{kV}$ ) estabilizada em corrente ( $0\text{-}20\text{mA}$ ) é utilizada para a descarga elétrica. Com o desenvolvimento deste laser, pudemos encontrar várias linhas de grandes off-sets (diferença entre a frequência central das linhas laser do  $\text{CO}_2$  e da linha de absorção da molécula), no qual com um laser convencional isto não seria possível. Empregaremos pela primeira vez este laser para bombear o isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , usando a banda de emissão 9P e 9R, onde há boa coincidência de frequências. Veja na figura abaixo o laser em detalhe.



*Figura 3.5: Detalhe do Laser guia de Onda de  $\text{CO}_2$*

### **3.4 Cavity Fabry - Perot**

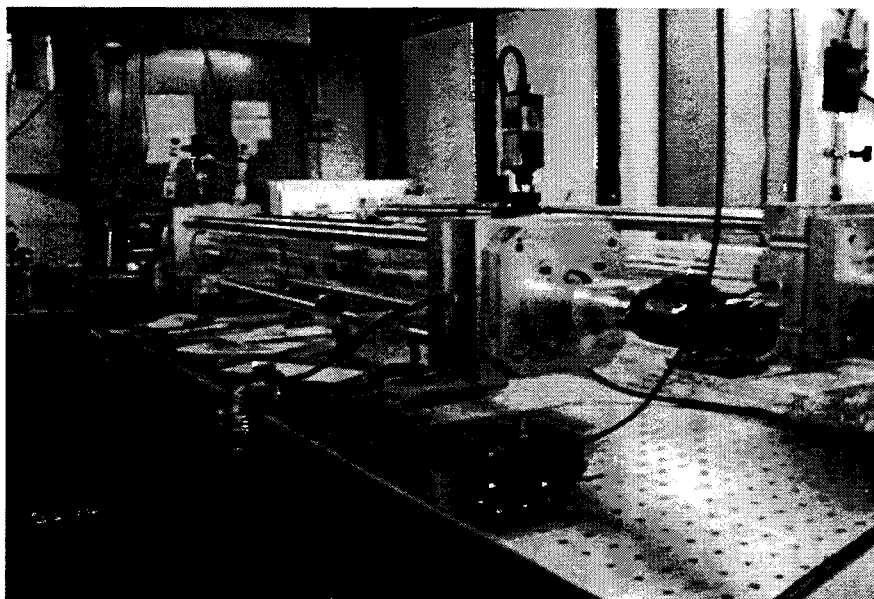
O ressonador tipo Fabry – Perot é uma cavidade longitudinal onde a transição de emissão de radiação infravermelha longínquo é gerada. A cavidade é formada por dois espelhos esféricos, com filmes de ouro. O diâmetro dos espelhos é de 7.5cm com raio de curvatura 140cm, e eles se encontram nas extremidades de um tubo de Pirex de 100cm de comprimento, com diâmetro interno igual ao dos espelhos esféricos. A entrada da radiação de bombeio se dá por um dos espelhos esféricos que possui um orifício central de 2mm, com janela de ZnSe. O outro espelho está acoplado a um sistema micrométrico com resolução de  $0.5\mu\text{m}$ , que permite variar a distância entre os espelhos. Esta variação longitudinal será muito importante para gerar e caracterizar os lasers infravermelhos longínquos (IVL). As figuras 3.6 e 3.7 mostram a cavidade construída pelo grupo Laser e Aplicações do IFGW/UNICAMP.

Dentro da cavidade encontra-se um terceiro espelho a  $45^0$  com ao eixo óptico. Com 6mm de diâmetro feito de cobre cortado e polido, esse espelho é ajustável, tendo como finalidade retirar parte da radiação laser IVL produzida para que seja caracterizada ou utilizada. A saída desta emissão é através de uma lente de polietileno.

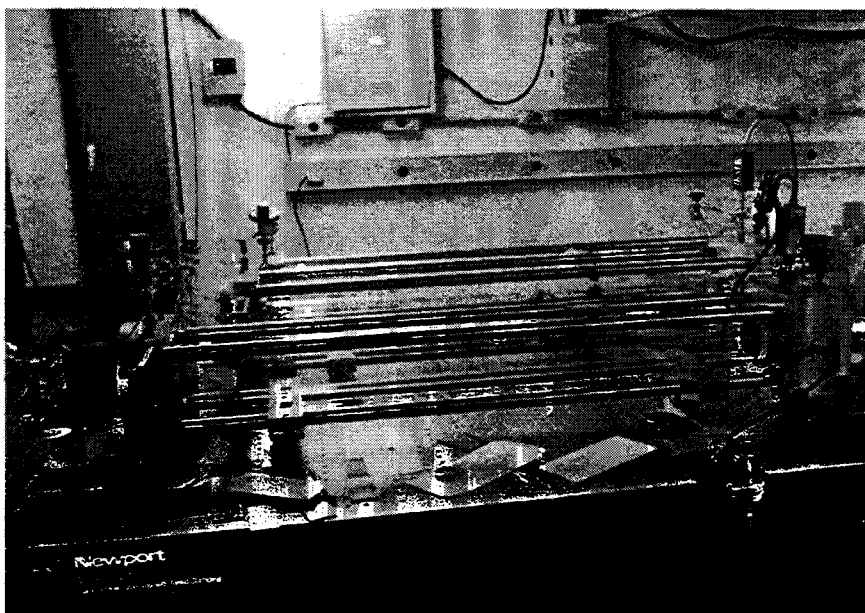
Um microfone de eletreto encontra-se internamente na cavidade com a finalidade de detectar os sinais fotoacústicos. Estes dados de absorção são extremamente importantes para encontrar coincidências entre emissões do laser de  $\text{CO}_2$  e linhas de absorções do meio ativo.

Com uma entrada de gás e saída para bomba de vácuo, pressão e fluxo de gases contidos internamente são controlados e regulados por válvulas agulha. O controle da pressão é importante, pois os sinais fotoacústicos e as

emissões lasers IVL são dependentes da pressão. A cavidade trabalha geralmente em fluxo contínuo para minimizar a contaminação da amostra  $\text{CH}_3\text{OD}$ . A estabilidade do ressonador é garantida por barras de aço inox presas em cabeçotes de alumínio naval.



*Figura 3.6: Vista longitudinal da cavidade Fabry - Perot*



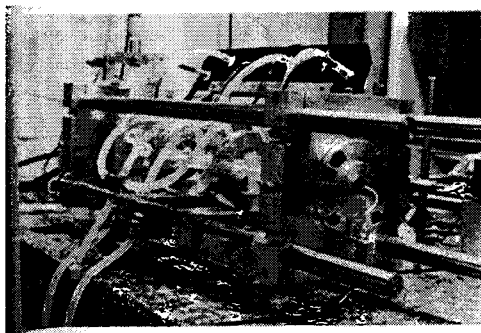
*Figura 3.7: Vista transversal da cavidade Fabry – Perot*

### 3.5 Montagem Experimental

O aparato experimental empregado neste trabalho é mostrado nas figuras abaixo. A montagem se divide em duas partes: a parte óptica e a eletrônica de aquisição e análise de dados.

#### Montagem Óptica

Temos o laser infravermelho (IV) guia de onda de CO<sub>2</sub> com comprimento de onda de 10 $\mu$ m figura 3.8. Logo na saída do feixe, existe um *beam splitter* (figura 3.9) de seleneto de zinco (ZnSe) que tem função de separar parte da radiação IV para

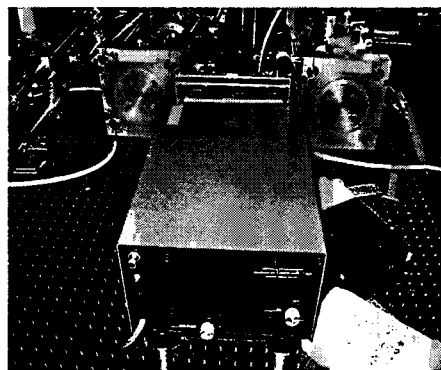


**Figura 3.8: Guia de Onda de CO<sub>2</sub>**



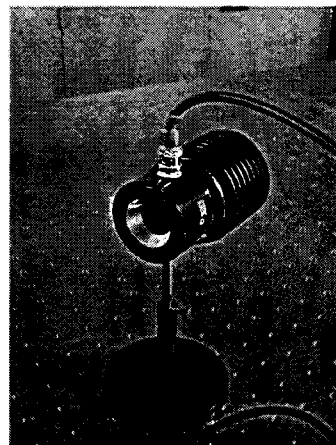
**Figura 3.9: Beam splitter**

o analisador de espectro (figura 3.10) e a outra para o medidor de potência (*power meter*) figura 3.11. Além disso, mistura a radiação de bombeio com o feixe de luz visível ( $\lambda = 670\text{nm}$ ) vindo de um laser de diodo acoplado ao CO<sub>2</sub>. Este diodo laser



serve de guia para acompanharmos o feixe **Figura 3.10: Analisador de espectro** laser IV e fazermos alinhamento em toda montagem.

Podemos colocar, logo adiante do divisor de feixe, um espelho móvel para desviar a radiação misturada para um analisador de espectro de laser de  $\text{CO}_2$ . Este procedimento é para observar a linha de emissão que o laser IV está emitindo. Ao realizarmos o bombeamento, este espelho é retirado e o feixe se propaga até dois espelhos. Um *chopper* é colocado logo depois para modular mecanicamente a radiação



**Figura 3.11: Power Meter**

de bombeio numa frequência de  $\sim 30\text{Hz}$  (Ver figura 3.12). O feixe alinhado

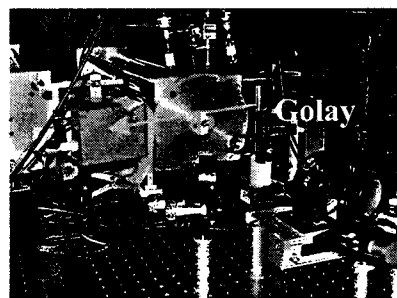


pelo sistema de dois espelhos, será convergido por uma lente de  $\text{ZnSe}$  com foco de  $30\text{cm}$  e entrará na cavidade Fabry – Perot. A radiação refletirá entre os espelhos de ouro ( $\text{Au}$ ) da cavidade, bombeando as moléculas de  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Se houver ressonância numa transição de emissão destas moléculas com uns dos modos da cavidade poderemos ter geração de laser

**Figura 3.12: Chopper** IVL. O espelho perpendicular ao eixo óptico da cavidade desviará parte desta radiação para um detector pneumático do tipo *Golay* (Ver figura 3.13).

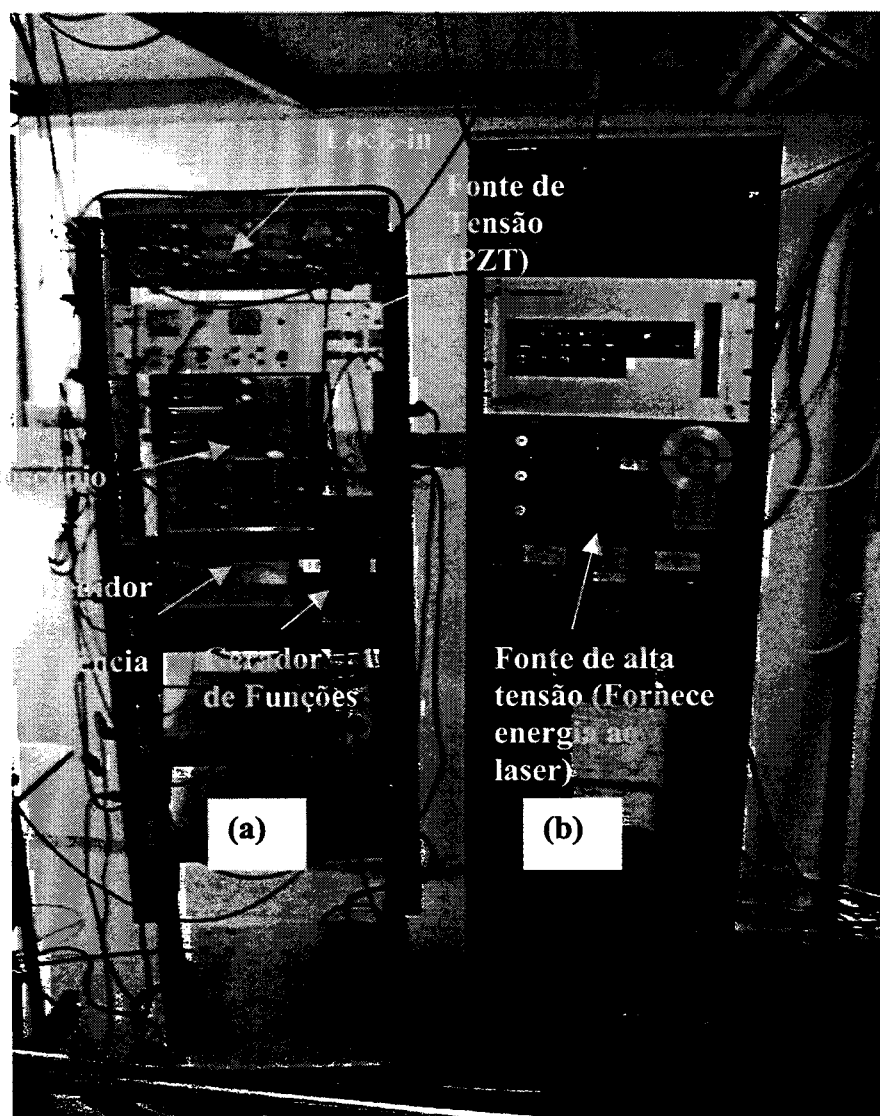
### Aquisição e análise de dados

Na eletrônica, um osciloscópio permite monitorarmos os sinais provenientes do microfone (sinal fotoacústico),



**Figura 3.13: Golay**

e o da Golay (laser IVL). Temos uma fonte de alta tensão (figura 3.14a) que permite controlar a tensão no PZT de maneira a sintonizarmos o laser de  $\text{CO}_2$ . O gerador de funções ajuda a fonte a gerar onda em forma de rampa com tensão que varia de 0 a 1200V, de modo a termos uma varredura em toda faixa espectral do laser.

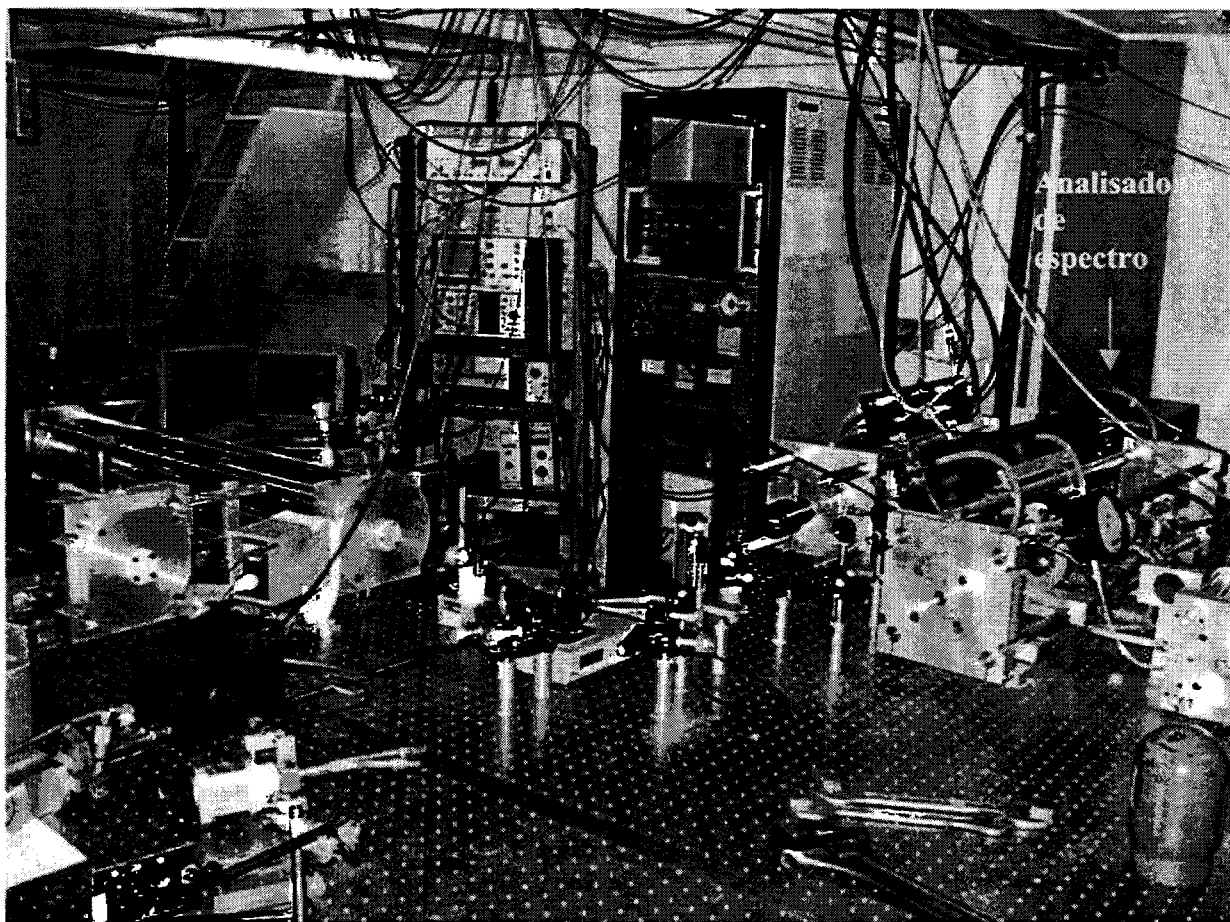


**Figura 3.14: a) Eletrônica do laser de  $\text{CO}_2$ . b) Sistema de alimentação do laser de  $\text{CO}_2$**

Um *lock-in* (SR-530) filtra o sinal do microfone da Golay, segundo a frequência do Chopper. Portanto, o sinal resultante do microfone, Golay e

juntado com os provenientes do medidor de potência e do gerador de funções, é transmitido via comunicação GPIB para um computador de aquisição de dados.

A figura 3.15 mostra a montagem experimental por completo.



*Figura 3.15: Sistema experimental usado no bombeamento óptico do  $\text{CH}_3\text{OD}$ .*

### ***3.6 Linhas Lasers Moleculares no IVL: Geração, Caracterização e Características.***

No bombeamento óptico de moléculas polares podemos ter inversão de população entre seus níveis torcional – rotacionais. Em condições especiais, e internamente a uma cavidade ressonante, estas inversões populacionais

podem gerar ganho e serem usadas como fonte de radiação laser, com frequência na região infravermelha do espectro eletromagnético.

O comprimento de onda do infravermelho longínquo está compreendido entre  $20\mu\text{m} \lesssim \lambda \lesssim 3\text{mm}$ . Essa faixa do espectro é carente em fontes de radiação, uma vez que as oscilações eletrônicas não atingem frequências tão altas, é fundamental que as fontes térmicas estejam em temperaturas criogênicas para ter seu máximo de emissão nesta região. Portanto, as oscilações laser IVL são necessárias para podermos utilizá-las para estudos nesta faixa espectral. Várias aplicações têm aparecido para estas linhas, dentre as quais podemos destacar: diagnóstico de plasma e estudos moleculares em astrofísica e metrologia das frequências.

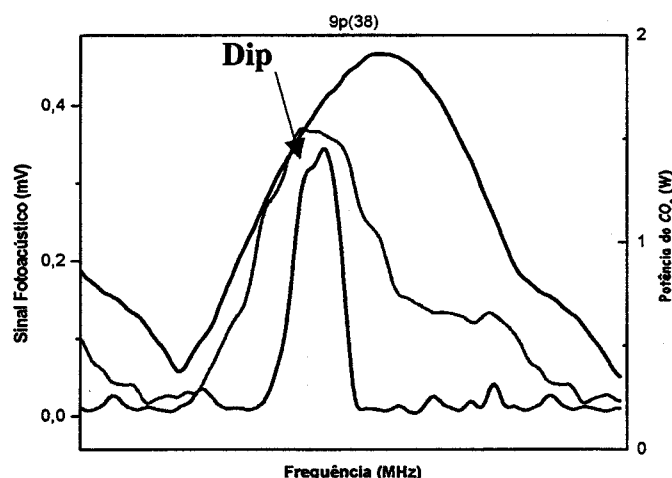
O fator básico para termos uma transição laser é que o ganho do meio ativo (com inversão populacional) seja maior ou igual às perdas de radiação.

Esta condição pode ser alcançada para algumas transições de bombeamento óptico. As condições necessárias são:

- Tempo de vida dos níveis de energia envolvidos.
- Superposição entre frequência da radiação de bombeio e a energia da transição de absorção.
- Concordância entre os modos transversais e longitudinais do laser IVL e as dimensões da cavidade.
- Potência alta para radiação de bombeio ou absorbância do meio para esta radiação.
- Alinhamento óptico da montagem experimental.
- Pressão do meio ativo.

Uma vantagem do bombeamento óptico é que as moléculas não são facilmente dissociadas pela radiação de bombeio, podendo ficar em funcionamento por um longo tempo sem afetar sua performance.

Portanto, satisfeitas as condições de ganho e ressonância, teremos transição de emissão laser IVL. Na figura 3.16 temos um exemplo de emissão IVL (curva azul), conjuntamente com o espectro fotoacústico do  $\text{CH}_3\text{OD}$  (curva vermelha) e a curva de potência do laser de bombeio (curva preta) para linha de emissão 9P(38) do  $\text{CO}_2$ .

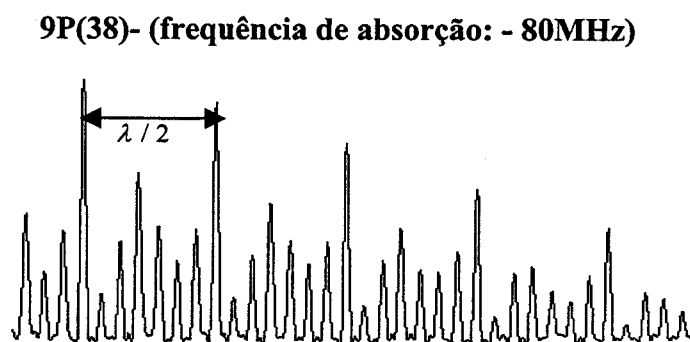


**Figura 3.16: Transição IVL na linha 9P(38)**

Na geração de linhas IVL, alguns efeitos não lineares são observados. Na figura 3.17, vemos um decréscimo no sinal do laser IVL no centro de sua curva de emissão. Esse efeito ocorre pela configuração de feixes contra-propagantes sobre a célula fotoacústica, permitindo sinais livres do efeito Doppler (sub-Doppler). O “hole burning” no centro do perfil Doppler da transição de bombeamento é um dos mais importantes fenômenos de espectroscopia de saturação. Este “dip” é interpretado como uma saturação ocorrendo na transição de absorção, que reflete na potência deste laser. Esse

efeito é conhecido como Lamb-Dip Transferido (L.D.T) [4]. Este efeito é importante para determinarmos com exatidão o off-set da transição de absorção IV. Utilizando este fenômeno poderemos determinar com precisão de ( $\pm 10\text{MHz}$ ) a frequência de bombeio para transição de absorção.

Fazendo a varredura longitudinal na cavidade Fabry-perot, podemos determinar os comprimentos de onda dos lasers IVL. A ressonância entre os modos do laser IVL e o comprimento da cavidade repete-se a cada  $\lambda/2$ . Na figura 3.17 temos uma dessas varreduras onde aparecem os modos de uma linha laser IVL.



**Figura 3.17:** Varredura Longitudinal (Intensidade Relativa x posição da cavidade). Registro de uma emissão laser IVL ( $\lambda = 192.2\mu\text{m}$ ) com laser de  $\text{CO}_2$  sintonizado na linha 9P(38).

A caracterização das linhas de emissão IVL é determinada pelas medidas de :

- **Intensidade Relativa:** depende da potência da radiação de bombeio, pressão, dimensão da cavidade e alinhamento. A intensidade relativa é classificada da seguinte forma [5]:
  - **VS (Muito Forte):** potência  $> 10\text{mW}$ .
  - **S (Forte):** potência entre  $1\text{mW}$ - $10\text{mW}$ .

- **M (Média):** potência entre 0.1mW-1mW.
- **W (Fraca):** potência < 0.1mW.
- **Pressão:** é medida quando atingimos a melhor condição, ou seja, a melhor potência de saída. Medimos diretamente num manômetro.
- **Polaridade:** Coloca-se um polarizador de mexa metálica entre a saída da cavidade IVL e a Golay. Esta polaridade pode ser paralela ou perpendicular à radiação de bombeio.

Um dos parâmetros importantes dos lasers moleculares bombeados opticamente são suas taxas de relaxação, podendo ser divididas em [6]:

- 1- Termalização populacional de um estado vibracional ( $\gamma$ ). Essa relaxação ocorre muito rapidamente entre estados rotacionais de um dado nível vibracional ( $\gamma \sim 10^8$  /Torr seg ).
- 2- Relaxação molecular entre estados vibracionais ( $\tau$ ) acontece por difusão ou colisões entre moléculas. A difusão está relacionada à desativação das moléculas do volume ativo, quando elas se chocam as paredes da cavidade IVL.

$$\tau_{\text{difusão}} \propto p^{-1} d^2 \sim 10^3 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

p = pressão do gás; d = diâmetro da cavidade.

A relaxação dos níveis vibracionais por colisão é a transferência de energia entre moléculas via colisões.

$$\tau_{\text{colisão}} \propto 1/p^{-1} \sim 10^3 - 10^4 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Com estes valores podemos observar que há uma rápida termalização dentro dos níveis rotacionais, seguidas de uma lenta relaxação entre estados vibracionais.

Parâmetros típicos de laser IVL bombeados por um laser de CO<sub>2</sub>.

- pressão do meio ativo  $< 500\text{mTorr}$ .
- Largura de ganho (homogênea) do laser IVL  $= 40\text{MHz Torr}^{-1}$ .
- Taxa de relação rotacional  $= 10^8 / \text{Torr seg}$ .
- Larguras Doppler típicas dos lasers IVL  $\sim 1$  a  $10\text{ MHz}$ .

## Referências

- [1] - J. C. S. Moraes., *Tese de Doutorado*, IFGW/UNICAMP (1992)
- [2] - I. Mukhopadhyay, Y. Duan., *Chemical Physics*. **257**, 91 (2000).
- [3] - D. Pereira, F. Madeira, E. M. Telles, J. C. S. Moraes, H. Osnito, A. Scalabrin., *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*. **5**, 2, 242 (1990).
- [4] - M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia., *Opt. Commun.*, **30**, 3, 355 (1979).
- [5] - G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia., *Appl. Phys B*, **44**, 111 (1987).
- [6] - G. M. R. S. Luís., *Tese de Mestrado*., IFGW/UNICAMP (1996).

## **Capítulo IV**

### **Resultados**

- \* Introdução
- \* Espectro dos Modos Vibracionais
  - \* Espectro Rotacional
  - \* Espectro Fotoacústico
- \* Novas Emissões Laser IVL

## **4 Introdução**

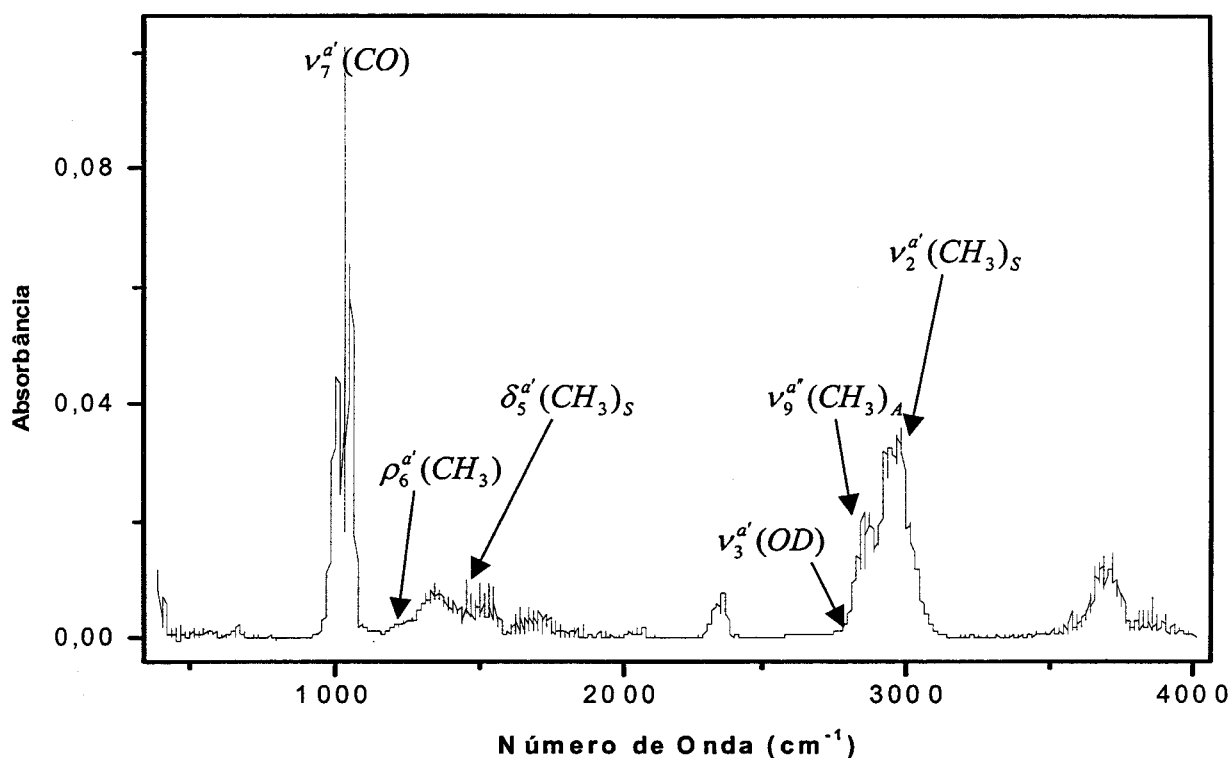
Neste capítulo, apresentaremos os resultados teóricos e experimentais obtidos. Abordaremos inicialmente o espectro dos modos vibracionais da molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$  obtidos em espectrômetro à Transformada de Fourier, em seguida mostraremos o espectro de energia rotacional dos ramos P, Q e R, e finalizaremos mostrando as novas linhas Laser IVL, obtidas com os resultados da espectroscopia fotoacústica realizada na molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

### **4.1 Espectro dos modos Vibracionais**

Em experiência de espectroscopia de absorção, podemos observar os vários modos vibracionais. Na figura 4.1 mostraremos o espectro vibracional dos 12 modos de vibração do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

Com alguns parâmetros moleculares como massas atômicas, momentos de inércia, constantes de forças inter-atômicas e fatores geométricos, poderemos calcular as energias desses modos de vibração.

O espectro de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$  com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$  (3.6GHz) foi obtido em espectrômetro à Transformada de Fourier (figura 4.1). Associado a este espectro um “peak finder” de interesse é obtido, determinando assim, as posições dos máximos relacionados aos ramos e aos modos vibracionais. Veremos na próxima seção a estrutura de banda rotacional que estes modos de vibração (em particular o modo de estiramento CO) apresentam correspondente a transições com  $\Delta J = -1, 0, 1$ , respectivamente.



**Figura 4.1:** Espectro de  $400 - 4000\text{cm}^{-1}$  do  $\text{CH}_3\text{OD}$ , com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$ , obtido em espectrômetro à Transformada de Fourier.

Podemos observar no espectro acima alguns dos 12 modos de vibração. É interessante notar que o modo de estiramento CO apresenta frequências próximas à  $1000\text{cm}^{-1}$ , que, é a região de emissão laser de  $\text{CO}_2$ . Neste caso o laser de  $\text{CO}_2$ , com suas centenas de linhas na região entre  $900\text{cm}^{-1}$  e  $1100\text{cm}^{-1}$ , torna-se importante fonte de bombeamento óptico para a molécula de metanol. Nas tabelas 1, 2, 3 e 4 temos os valores das frequências que foram medidas para os diferentes modos vibracionais do isótopo de metanol

CH<sub>3</sub>OD e também de outros metanóis [1, 2]. Numa escala maior, mostramos na figura 4.2 o modo de estiramento CO.

Tabela 1 – Frequências de Oscilações dos Modos do CH<sub>3</sub>OH (cm<sup>-1</sup>)

| <i>Modo</i>                                         | <i>CH<sub>3</sub>OH</i> |                  |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
|                                                     | <u>Observado</u>        | <u>Calculado</u> |
| $\nu_1^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>           | 2999.0                  | 3000.0           |
| $\nu_2^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub>           | 2844.2                  | 2857.4           |
| $\nu_3^a$ (OH)                                      | 3681.5                  | 3687.1           |
| $\delta_4^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>        | 1478.4                  | 1481.4           |
| $\delta_5^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub>        | 1454.5                  | 1457.9           |
| $\rho_6^a$ (CH <sub>3</sub> )                       | 1074.5                  | 1077.8           |
| $\nu_7^a$ (CO)                                      | 1033.5                  | 1035.5           |
| $\delta_8^a$ (COH)                                  | 1339.5                  | 1348.1           |
| $\nu_9^{a''}$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>       | 2970.0                  | 2969.7           |
| $\delta_{10}^{a''}$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub> | 1465.0                  | 1476.4           |
| $\rho_{11}^{a''}$ (CH <sub>3</sub> )                | 1145.0                  | 1155.1           |
| $\tau_{12}^{a''}$ (OH)                              | -                       | 272.1            |

Tabela 2 – Frequências de Oscilações dos Modos do CH<sub>3</sub>OD (cm<sup>-1</sup>)

| <i>Modo</i>                                         | <i>CH<sub>3</sub>OD</i> |                  |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
|                                                     | <u>Observado</u>        | <u>Calculado</u> |
| $\nu_1^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>           | 3001.0                  | 3004.5           |
| $\nu_2^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub>           | 2840.8                  | 2857.4           |
| $\nu_3^a$ (OD)                                      | 2717.6                  | 2709.7           |
| $\delta_4^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>        | 1478.8                  | 1481.2           |
| $\delta_5^a$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub>        | 1455.0                  | 1457.6           |
| $\rho_6^a$ (CH <sub>3</sub> )                       | 1224.5                  | 1221.3           |
| $\nu_7^a$ (CO)                                      | 1038.4                  | 1041.8           |
| $\delta_8^a$ (COD)                                  | 864.0                   | 862.1            |
| $\nu_9^{a''}$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub>       | 2970.0                  | 2969.6           |
| $\delta_{10}^{a''}$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>A</sub> | 1463.0                  | 1476.4           |
| $\rho_{11}^{a''}$ (CH <sub>3</sub> )                | 1142.0                  | 1155.1           |
| $\tau_{12}^{a''}$ (OD)                              | -                       | 215.6            |

Tabela 3 – Frequências de Oscilações dos Modos do  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

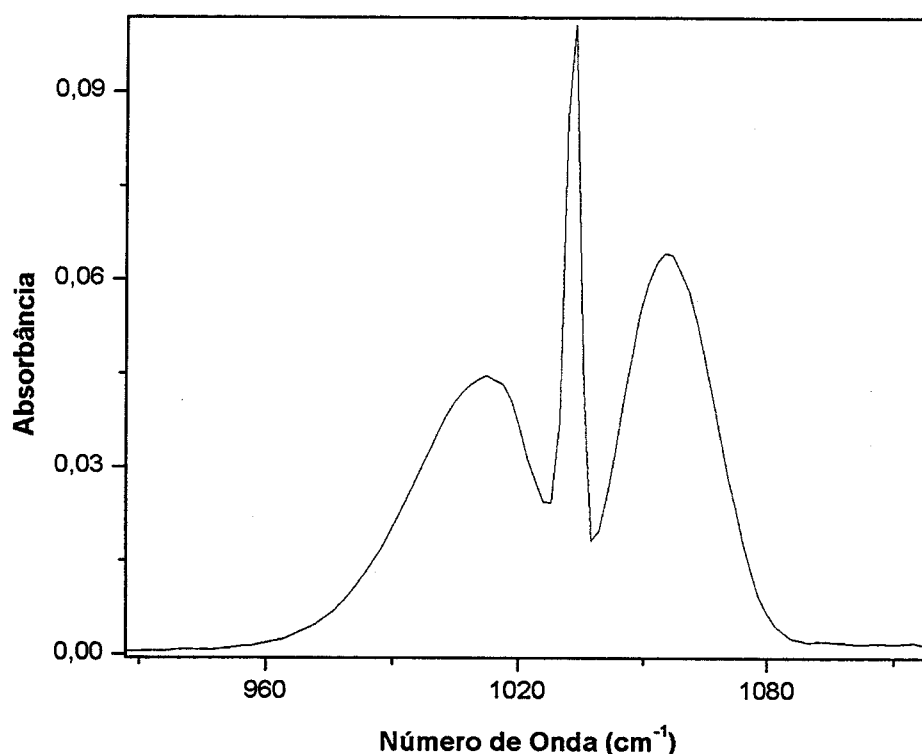
| <b>Modo</b>                                        | $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ |                  |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|                                                    | <u>Observado</u>            | <u>Calculado</u> |
| $\nu_1^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>        | 2996.4                      | 2987.4           |
| $\nu_2^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>        | 2838.4                      | 2854.3           |
| $\nu_3^{a'}$ (OH)                                  | 3682.7                      | 3686.6           |
| $\delta_4^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>     | -                           | 1479.1           |
| $\delta_5^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>     | 1448.3                      | 1452.0           |
| $\rho_6^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ )                    | 1068.1                      | 1072.1           |
| $\nu_7^{a'}$ (CO)                                  | 1018.1                      | 1019.0           |
| $\delta_8^{a'}$ (COH)                              | 1332.7                      | 1341.4           |
| $\nu_9^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>       | 2972.7                      | 2957.1           |
| $\delta_{10}^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub> | -                           | 1474.5           |
| $\rho_{11}^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ )                | -                           | 1147.5           |
| $\tau_{12}^{a''}$ (OH)                             | -                           | 272.1            |

Tabela 4 – Frequências de Oscilações dos Modos do  $^{13}\text{CH}_3\text{OD}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

| <b>Modo</b>                                        | $^{13}\text{CH}_3\text{OD}$ |                  |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|                                                    | <u>Observado</u>            | <u>Calculado</u> |
| $\nu_1^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>        | -                           | 2991.4           |
| $\nu_2^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>        | -                           | 2854.3           |
| $\nu_3^{a'}$ (OH)                                  | -                           | 2709.6           |
| $\delta_4^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>     | -                           | 1478.7           |
| $\delta_5^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>S</sub>     | -                           | 1451.8           |
| $\rho_6^{a'}$ ( $\text{CH}_3$ )                    | -                           | 1212.3           |
| $\nu_7^{a'}$ (CO)                                  | -                           | 1022.0           |
| $\delta_8^{a'}$ (COH)                              | -                           | 861.8            |
| $\nu_9^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub>       | -                           | 2957.1           |
| $\delta_{10}^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>A</sub> | -                           | 1474.5           |
| $\rho_{11}^{a''}$ ( $\text{CH}_3$ )                | -                           | 1147.5           |
| $\tau_{12}^{a''}$ (OH)                             | -                           | 215.5            |

a' – no plano de simetria

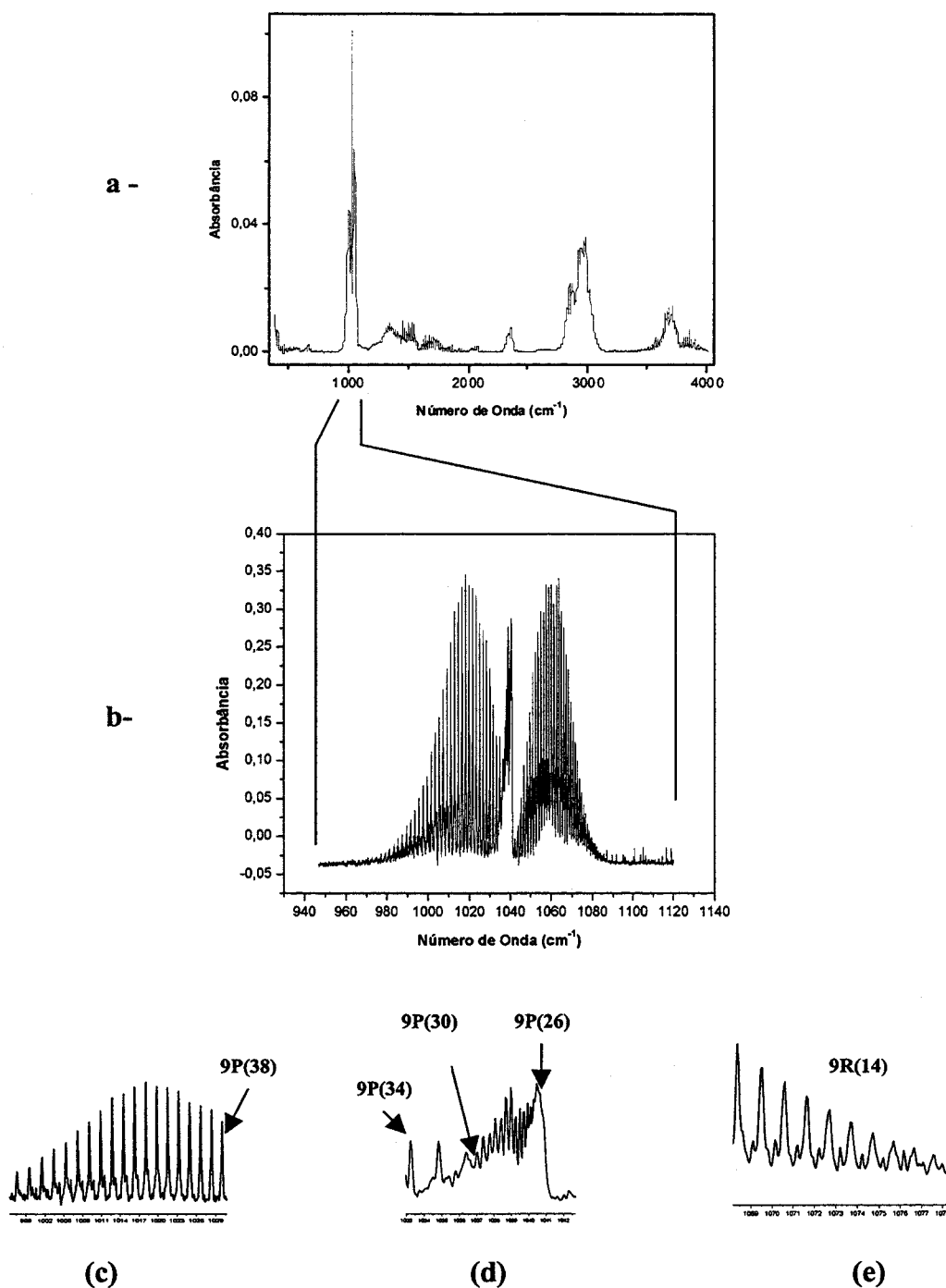
a''- fora do plano de simetria



**Figura 4.2: Modo de Estiramento CO ( $\nu'_1(\text{CO})$ )**

## **4.2 Espectro Rotacional**

Como relatamos anteriormente, o espectro de absorção à Transformada de Fourier do modo vibracional de estiramento CO, do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$ , foi medido a uma resolução de  $0.12 \text{ cm}^{-1}$ . A sequência de figuras 4.3 evidencia as bandas rotacionais P(J), Q, e R(J) de absorção do modo de estiramento CO. Esta banda está associada as regras de seleção  $\Delta J = +1, 0, -1$  de uma banda paralela.



**Figura 4.3: Sequência de espectro em função da ampliação.**

Podemos notar que os ramos *P* (figura c) e *R* (figura e) apresentam multipletos de absorção separados uns dos outros, onde cada um está

associado a um valor do número quântico do momento angular  $J$ . O mesmo não acontece no ramo Q, o qual é a região mais densa e rica do espectro.

Com esses espectros foi possível determinarmos o número quântico  $J$  dos multipletos principais ( $n = 0$ ) dos ramos P e R.

Os distanciamentos entre os multipletos são da ordem de  $1\text{cm}^{-1}$ , tornando o modelo de rotação-vibração discutido no capítulo 2 viável para este cálculo. Portanto, as frequências de absorção dos ramos P e R, para transições do nível rotacional inferior do estado vibracional fundamental  $E''(J)$ , para o nível rotacional superior do estado vibracional excitado  $E''(J')$  do modo de estiramento CO, são determinados pelas equações (2.10) e (2.12).

Para análise destes multipletos, podemos desconsiderar a contribuição de  $K$  nas transições, uma vez que  $\Delta K = 0$  e as constantes  $B_v, B_{v'}, D_v, D_{v'}$  não sofrem grandes diferenças entre os modos vibracionais inicial ( $v$ ) e final ( $v'$ ) do estiramento CO.

Para o  $\text{CH}_3\text{OD}$ , as constantes de energia vibracional e dos níveis rotacionais do modo de estiramento CO possuem valores[3, 4]:

$$\nu_0 = 1041.148\text{cm}^{-1}$$

$$B_v = 0.78253\text{cm}^{-1}$$

$$B_{v'} = 0.7713\text{cm}^{-1}$$

$$D_v = 1.42988 \cdot 10^{-6}\text{cm}^{-1}$$

$$D_{v'} = 1.55 \cdot 10^{-6}\text{cm}^{-1}$$

O  $\nu_0 = \hbar\omega$  é a energia puramente vibracional da transição, sendo conhecida como origem da banda Q, onde as moléculas tem grande absorção nesta banda centrada em  $1041.148\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, com estes valores das constantes calculamos o espectro teórico de absorção e identificamos os  $J$  dos multipletos dos ramos  $P(J)$  e  $R(J)$  do espectro experimental, obtido por

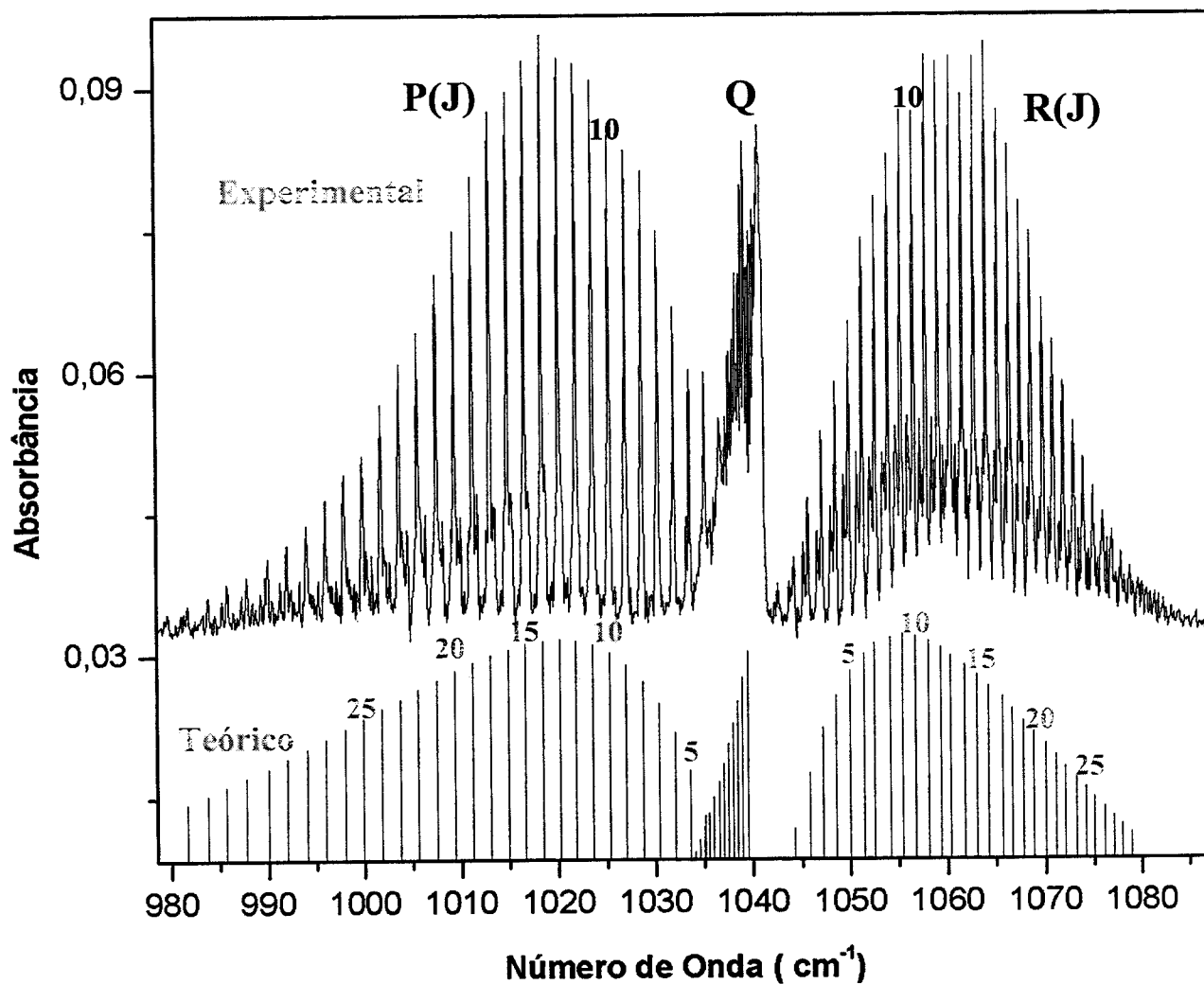
um espectrômetro à Transformada de Fourier (T.F) com resolução de  $0.12\text{cm}^{-1}$  (Ver tabelas 5 e 6). Além disso, podemos estimar os momentos de inércia  $I_b$  e  $I_c$ , que serão muito importantes quando formos propor os números quânticos (“assignments”) das transições IVL, em trabalhos futuros. Na figura 4.4 podemos observar o  $J$  dos multipletos calculados e identificados.

**Tabela 5: Frequência dos multipletos principais do ramo R.**

| <b>J</b> | <b><math>\nu_{\text{calc}}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_{\text{exp}}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 3        | 1036.39                                                                 | 1036.38                                                                |
| 4        | 1034.75                                                                 | 1034.88                                                                |
| 5        | 1033.10                                                                 | 1033.25                                                                |
| 6        | 1031.42                                                                 | 1031.62                                                                |
| 7        | 1029.72                                                                 | 1029.99                                                                |
| 8        | 1028.00                                                                 | 1028.37                                                                |
| 9        | 1026.26                                                                 | 1026.68                                                                |
| 10       | 1024.49                                                                 | 1024.99                                                                |
| 11       | 1022.71                                                                 | 1023.31                                                                |
| 12       | 1020.9                                                                  | 1021.56                                                                |
| 13       | 1019.07                                                                 | 1019.87                                                                |
| 14       | 1017.21                                                                 | 1018.06                                                                |
| 15       | 1015.34                                                                 | 1016.31                                                                |
| 16       | 1013.44                                                                 | 1014.57                                                                |
| 17       | 1011.53                                                                 | 1012.76                                                                |
| 18       | 1009.59                                                                 | 1010.89                                                                |
| 19       | 1007.63                                                                 | 1009.08                                                                |
| 20       | 1005.65                                                                 | 1007.21                                                                |
| 21       | 1003.64                                                                 | 1005.35                                                                |
| 22       | 1001.62                                                                 | 1003.42                                                                |
| 23       | 999.57                                                                  | 1001.55                                                                |
| 24       | 997.51                                                                  | 999.56                                                                 |
| 25       | 995.42                                                                  | 997.51                                                                 |
| 26       | 993.31                                                                  | 995.64                                                                 |
| 27       | 991.18                                                                  | 993.65                                                                 |
| 28       | 989.04                                                                  | 991.67                                                                 |
| 29       | 986.87                                                                  | 989.68                                                                 |
| 30       | 984.68                                                                  | 987.57                                                                 |

**Tabela 6: Frequência dos multipletos principais do ramo P**

| <b>J</b> | <b><math>\nu_{\text{calc}}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_{\text{exp}}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 1044.21                                                                 | 1043.81                                                                |
| 2        | 1045.71                                                                 | 1045.42                                                                |
| 3        | 1047.18                                                                 | 1046.81                                                                |
| 4        | 1048.64                                                                 | 1048.26                                                                |
| 5        | 1050.07                                                                 | 1049.82                                                                |
| 6        | 1051.47                                                                 | 1051.03                                                                |
| 7        | 1052.86                                                                 | 1052.41                                                                |
| 8        | 1054.22                                                                 | 1053.74                                                                |
| 9        | 1055.56                                                                 | 1055.03                                                                |
| 10       | 1056.87                                                                 | 1056.39                                                                |
| 11       | 1058.16                                                                 | 1057.66                                                                |
| 12       | 1059.43                                                                 | 1058.92                                                                |
| 13       | 1060.68                                                                 | 1060.19                                                                |
| 14       | 1061.90                                                                 | 1061.39                                                                |
| 15       | 1063.10                                                                 | 1062.60                                                                |
| 16       | 1064.81                                                                 | 1063.80                                                                |
| 17       | 1065.43                                                                 | 1065.01                                                                |
| 18       | 1066.56                                                                 | 1066.18                                                                |
| 19       | 1067.67                                                                 | 1067.30                                                                |
| 20       | 1068.75                                                                 | 1068.38                                                                |
| 21       | 1069.81                                                                 | 1069.47                                                                |
| 22       | 1070.84                                                                 | 1070.61                                                                |
| 23       | 1071.85                                                                 | 1071.70                                                                |
| 24       | 1072.83                                                                 | 1072.72                                                                |
| 25       | 1073.80                                                                 | 1073.75                                                                |
| 26       | 1074.73                                                                 | 1074.65                                                                |
| 27       | 1075.65                                                                 | 1075.68                                                                |
| 28       | 1076.53                                                                 | 1076.64                                                                |
| 29       | 1077.40                                                                 | 1077.97                                                                |
| 30       | 1078.24                                                                 | 1078.93                                                                |



**Figura 4.4:** Modo estiramento CO com os multipletos principais P(J) e R(J) numerados.

Estes espectros nos permitem ter uma noção das frequências de absorção para as bandas P(J) e R(J).

### 4.3 Espectroscopia Fotoacústica

Tivemos como resultado da espectroscopia fotoacústica do  $\text{CH}_3\text{OD}$ , 33 transições de absorção, que são apresentadas na tabela 7. Encontramos 19 novas linhas IVL para essas absorções. É importante notar que 1 linha coincidiu com uma forte absorção ou transição IVL do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , resultante de possível contaminação. Na seção 4.4 mostraremos os espectros observados.

**Tabela 7 – Linhas de Absorção Fotoacústica do  $\text{CH}_3\text{OD}$  (200mTorr)**

| Linha do $\text{CO}_2$ | Offset (MHz) | Novas Linhas IVL |
|------------------------|--------------|------------------|
| 9R(14)                 | -100         | -                |
|                        | -50          | -                |
|                        | 0            | -                |
|                        | +40          | -                |
|                        | +120         | -                |
|                        | +140         | 1                |
| 9P(10)                 | -40          | -                |
| 9P(12)                 | -50          | -                |
|                        | +125         | *                |
| 9P(16)                 | -40          | *                |
|                        | +140         | -                |
| 9P(24)                 | -125         | -                |
|                        | -60          | -                |
|                        | -10          | -                |

|        |      |   |
|--------|------|---|
| 9P(24) | +10  | - |
|        | +60  | - |
|        | +130 | - |
| 9P(26) | -140 | 1 |
|        | -125 | - |
|        | -40  | # |
|        | -5   | - |
|        | +0   | # |
|        | +40  | - |
|        | +100 | # |
|        | +130 | - |
| 9P(30) | -15  | - |
| 9P(32) | +70  | - |
| 9P(34) | +30  | - |
| 9P(36) | -50  | - |
|        | +100 | - |
| 9P(38) | -60  | 1 |
|        | +100 | - |
| 9P(42) | -40  | - |

# Linhas laser conhecidas

\* Linhas pertencentes ao CH<sub>3</sub>OH

#### **4.4 Novas Emissões Laser IVL**

Utilizando os dados de média resolução à Transformada de Fourier e de absorção fotoacústica na própria cavidade IVL, identificamos 19 novas linhas laser IVL e caracterizamos 4 linhas laser IVL conhecidas previamente ( Ver tabela 8) [5]. A atenção especial foi dada às absorções de grandes offset. Seguindo orientação dos espectros fotoacústicos, sintonizamos o laser de CO<sub>2</sub> no centro de cada absorção observada. Variando os parâmetros da cavidade (pressão, posição do espelho de acoplamento, parafuso micrométrico), procuramos um sinal IVL. Quando uma linha laser era observada, estes parâmetros eram otimizados, para se obter a melhor eficiência da linha laser. Então, caracterizávamos a linha laser IVL, quanto ao comprimento de onda, polarização e intensidade relativa, pressão e offset [6]. Vale ressaltar, que os efeitos de contaminação do CH<sub>3</sub>OD pelo CH<sub>3</sub>OH podem ser vistos, na geração de emissão laser IVL.

Tabela 8 – Novos laser IVL do  $\text{CH}_3\text{OD}$ , obtidos com a banda 9R e 9P do  $\text{CO}_2$ 

| Linha $\text{CO}_2$ | $\lambda(\mu\text{m})$ | Offset (MHz) | Rel. Pol. | Pressão (mTorr) | Rel. Int. |
|---------------------|------------------------|--------------|-----------|-----------------|-----------|
| 9R(14)              | 123.3                  | -60          | $\perp$   | 110             | M         |
|                     | 338.4                  | +140         | $\perp$   | 110             | M         |
| 9P(12)*             | 163.8                  | +100         | $\perp$   | 90              | M         |
| 9P(16)*             | 570.6                  | -70          | $\perp$   | 70              | M         |
| 9P(26)              | 152                    | -140         | //        | 95              | W         |
|                     | 118                    | -136         | $\perp$   | 90              | W         |
|                     | 117.2 <sup>#</sup>     | +10          | //        | 70              | M         |
|                     | 101.6 <sup>#</sup>     | +50          | //        | 150             | VS        |
| 9P(30)              | 319.3                  | +130         | $\perp$   | 120             | S         |
|                     | 119.5                  | -143         | //        | 80              | M         |
|                     | 83.4                   | -125         | $\perp$   | 85              | W         |
|                     | 72.9                   | -143         | $\perp$   | 90              | M         |
|                     | 352.6                  | -136         | $\perp$   | 100             | M         |
|                     | 167.5 <sup>#</sup>     | -10          | //        | 85              | M         |

Continuação da tabela 8

| Linha CO <sub>2</sub> | $\lambda(\mu\text{m})$ | Offset (MHz) | Rel. Pol | Pressão (mTorr) | Rel. Int |
|-----------------------|------------------------|--------------|----------|-----------------|----------|
| 9P(32)                | 279.3 <sup>#</sup>     | +5           | //       | 88              | W        |
|                       | 158.6                  | -70          | //       | 85              | VW       |
| 9P(34)*               | 70                     | -90          | //       | 90              | W        |
| 9P(36)                | 171.2                  | -135         | ⊥        | 90              | W        |
|                       | 322.8                  | -138         | ⊥        | 110             | S        |
| 9P(38)                | 192.2                  | -60          | //       | 90              | W        |
| 9P(42)                | 436                    | -50          | ⊥        | 80              | W        |
|                       | 218.6                  | -125         | ⊥        | 90              | VW       |
|                       | 93.7                   | -140         | ⊥        | 85              | W        |
|                       | 344.9                  | +10          | ⊥        | 80              | VW       |
| 9P(52)**              | 446.2                  |              | //       | 95              | W        |
| 10R(38)**             | 249.5                  |              | //       | 80              | W/M      |

# Linhas já conhecidas do CH<sub>3</sub>OD.

\*\* Linhas obtidas com uso do laser de CO<sub>2</sub> convencional.

\* Linhas obtidas devido à contaminação do CH<sub>3</sub>OD pelo CH<sub>3</sub>OH.

As curvas nas figuras que apresentaremos adiante representam:

— Curva de potência do laser de CO<sub>2</sub>.

== Curva do sinal fotoacústico da molécula CH<sub>3</sub>OD.

— Onda em forma de rampa (varredura em toda faixa espectral do laser de CO<sub>2</sub>).

— Sinal do laser infravermelho longínquo (IVL).

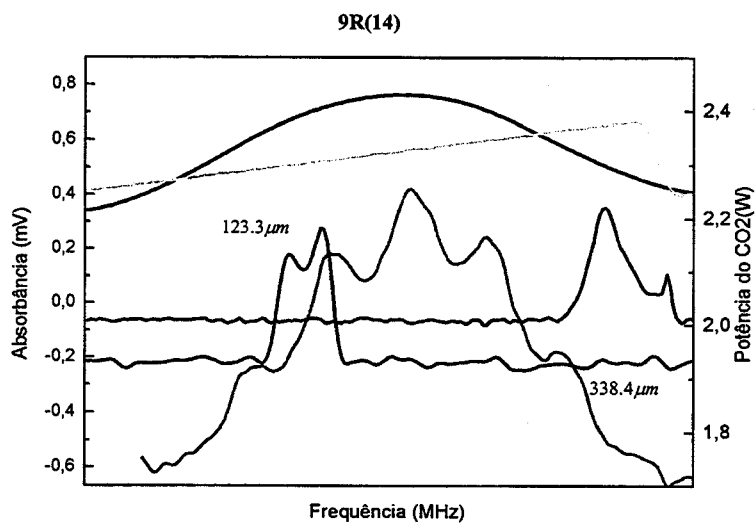


Figura 4.5: Bombeamento Óptico do  $\text{CH}_3\text{OD}$  com a linha 9R(14).

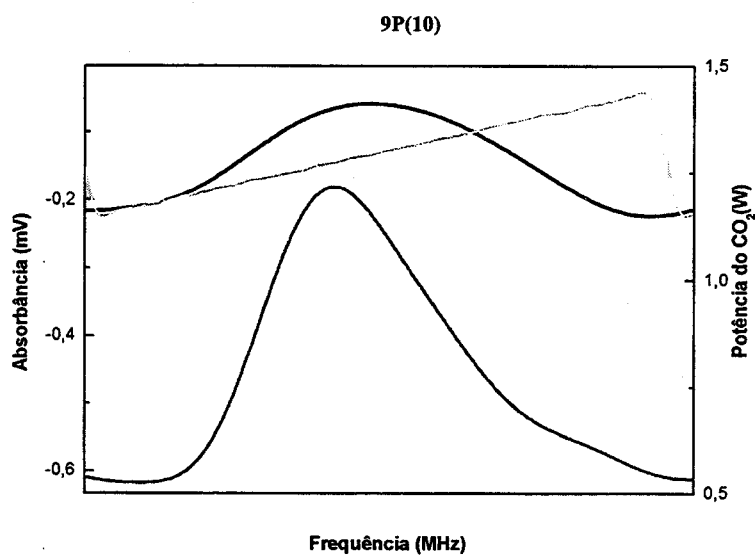
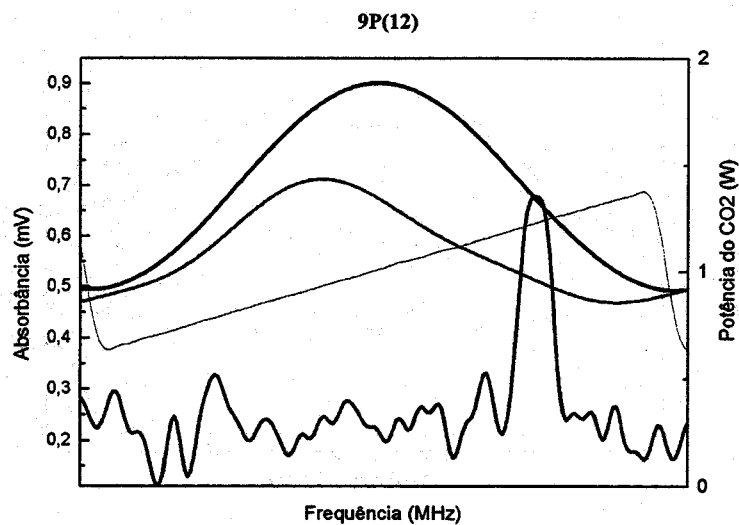
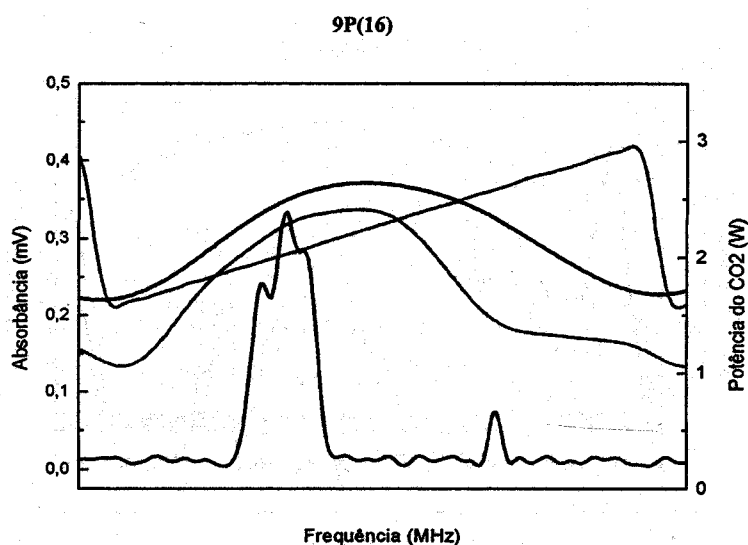


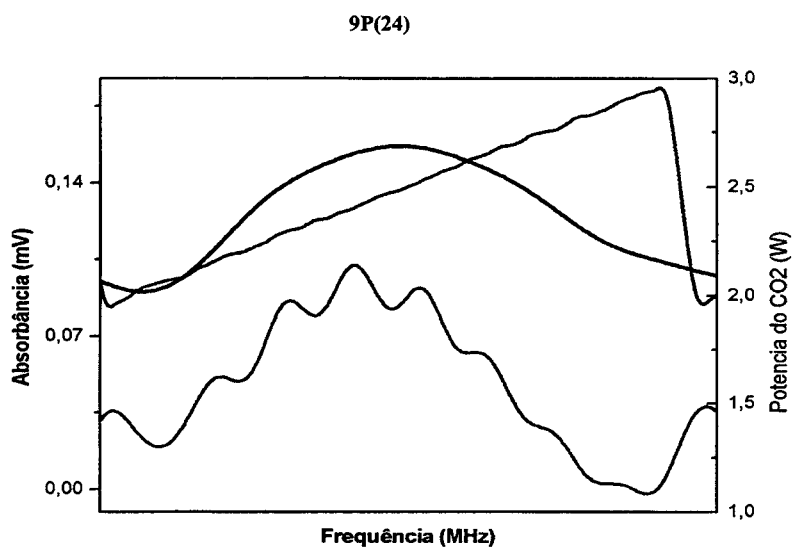
Figura 4.6: Bombeamento Óptico do  $\text{CH}_3\text{OD}$  com a linha 9P(10).



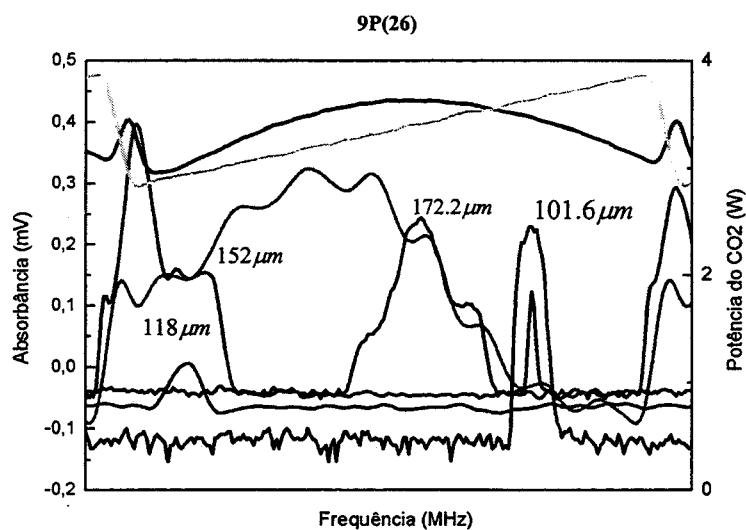
**Figura 4.7:** Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com linha 9P(12). (Azul) Transição IVL devido contaminação.



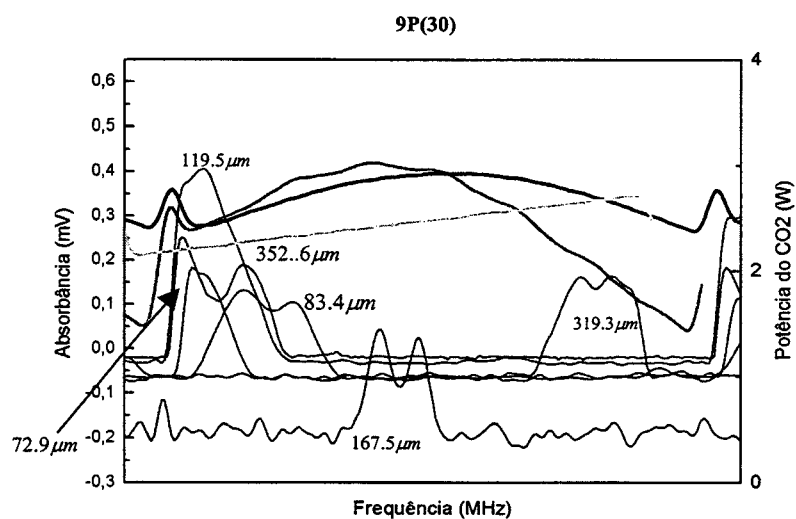
**Figura 4.8:** Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(16). (Azul) Transição IVL devido a contaminação.



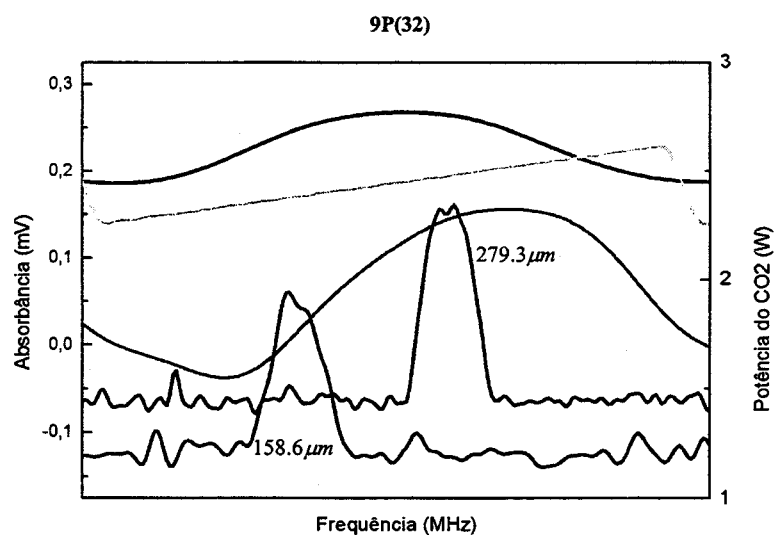
*Figura 4.9: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(24).*



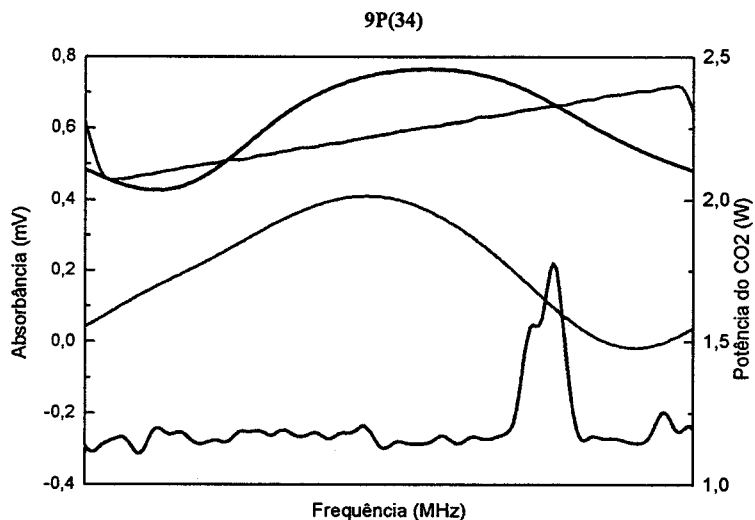
*Figura 5.0: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(26).*



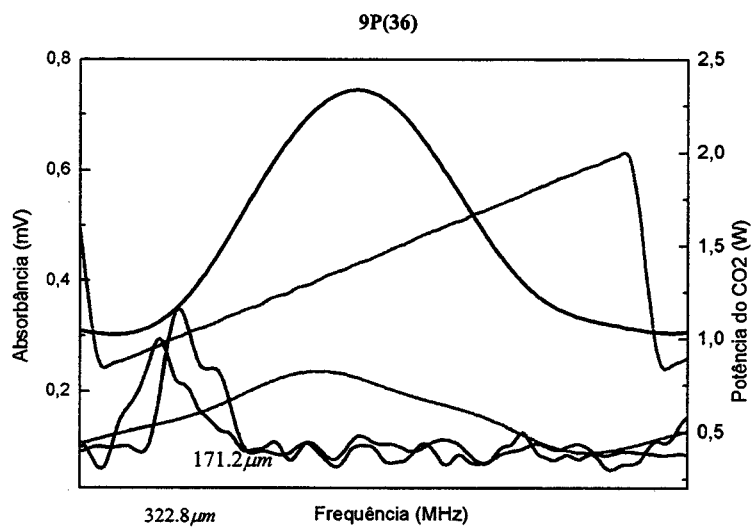
**Figura 5.1: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(30).**



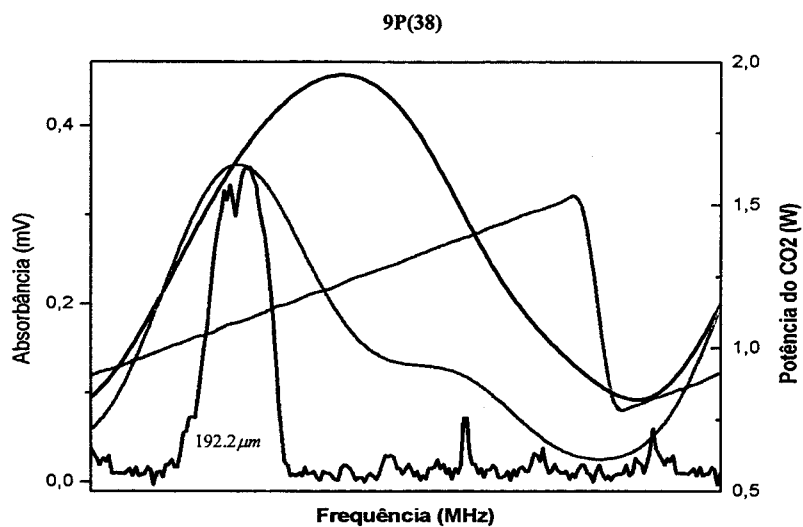
**Figura 5.2: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(32).**



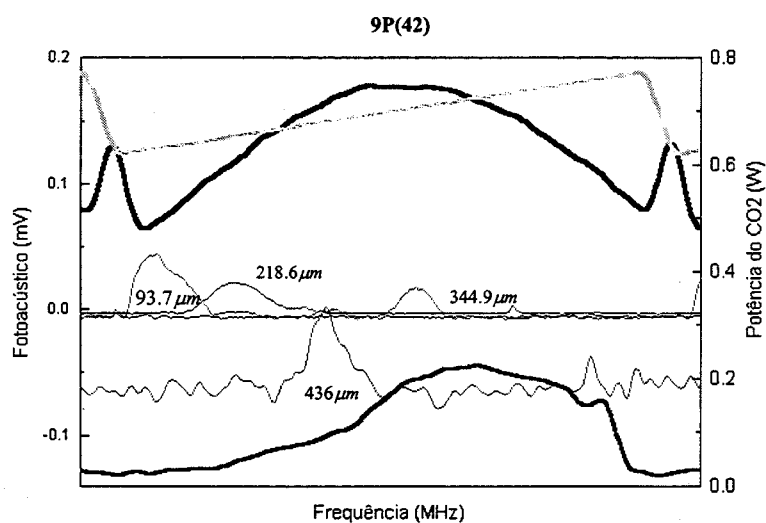
**Figura 5.3:** Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(34). (Azul) Transição IVL devido a contaminação.



**Figura 5.4:** Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(36).



**Figura 5.5: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(38)**



**Figura 5.6: Bombeamento Óptico do CH<sub>3</sub>OD com a linha 9P(42).**

É interessante notar que várias transições laser encontradas neste trabalho apresentaram grandes offsets, ressaltando assim, mais uma vez a

importância de lasers com grandes faixas de sintonizações para o bombeamento óptico, como é o caso do laser guia de onda de CO<sub>2</sub>.

### ***Referências***

- [1] - F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P. A. M. Vazquez, Y. Hase, F. Strumia., *J. Mol. Spectroscopy.*, **156**, 22 (1992).
- [2] - A. Serrallach, R. Meyes, H. Gunthard., *J. Mol. Spectroscopy.*, **52**, 94 (1974).
- [3] – I. Mukhopadhyay, Y. B. Duan, K. Takagi., *Spectrochimica Acta Part A* **54**, 1325 (1998).
- [4] – T. Kachi, M. Fukutani, S. Kon., *Int. J. Infrared Millimeter-Waves*, **3**(03), 401(1982).
- [5] – G. Moruzzi, J. C. S. Moraes, F. Strumia., *Int. J. Infrared-Waves.*, **13**(9);1269(1992).
- [6] - E. C. C. Vasconcellos, S. C. Zerbetto, L. R. Zink, K. M. Evenson., *Int. J. Mill.*, **21**(5); 731(2000).

## **Capítulo V**

### **Conclusão**

## 5. Conclusão

Com espectrômetro à Transformada de Fourier pudemos observar os modos vibracionais infravermelhos da molécula  $\text{CH}_3\text{OD}$  na região de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e identificar as frequências de oscilações destes modos.

Obtivemos os espectros à Transformada de Fourier do isótopo de metanol  $\text{CH}_3\text{OD}$  com resolução de  $0.12\text{ cm}^{-1}$  para bandas rotacionais P, Q, e R(J) do modo vibracional de estiramento CO.

Calculamos os J dos multipletos dos ramos P, Q e R do modo de estiramento CO e assim identificamos alguns valores de J no espectro de absorção.

A espectroscopia fotoacústica teve um papel fundamental na procura de novas linhas laser IVL, servindo como guia das transições de absorção.

O laser guia de onda de  $\text{CO}_2$  com sua sintonizabilidade de 290MHz mostrou-se bastante eficiente para o bombeio óptico das bandas de emissão 9P e 9R, tendo como resultado 19 novas transições no IVL com comprimentos de ondas entre  $72.9\text{-}446.2\mu\text{m}$ .

Utilizamos a técnica de Lamb-Dip Transferido para medir as dissintonias (offsets) das transições de absorção.

O uso do  $\text{CH}_3\text{OD}$  como meio ativo laser IVL demonstrou sua grande capacidade de gerar fontes coerentes no IVL. Conseqüentemente, como investigação futura propomos: 1) a continuidade na procura de novas linhas IVL deste isótopo, utilizando a linhas de emissão 9R do laser guia de onda  $\text{CO}_2$ . 2) realizar medidas de efeito Stark, que auxiliariam na identificação de transições IV e IVL associadas a um ciclo laser IVL.

Desta forma, concluímos que a realização deste trabalho nos levou à obtenção de novos dados de média resolução em regiões IV e IVL, de importância tecnológica e espectroscópica. Além disso, ele abre a perspectiva de realização de experimentos futuros no sentido de aprimorarmos o conhecimento da molécula.

# **Apêndices**

## ***Banda Quente (HOT) e Sequencial do Laser de CO<sub>2</sub>***

O laser de CO<sub>2</sub> apresenta duas bandas de emissão dependentes da temperatura. Elas são muito similares as bandas regulares. A sequencial corresponde à transição  $[10^01, 02^01] - 00^02$  (primeiro seqüencial) e  $[10^02, 02^02] - 00^03$ , onde as posições das linhas são diferentes. As bandas *Hot* se diferenciam das regulares e das seqüenciais, correspondendo a um outro tipo de transição entre níveis vibracionais do dióxido de carbono [1]. Esta banda apresenta overlap parcial de comprimentos de ondas com a região correspondente as bandas regulares. Tanto a banda Hot como a Seqüencial de transição do laser de CO<sub>2</sub>, apresenta emissão relativamente fraca, onde este resultado é devido a baixa população dos altos níveis (não fundamentais) vibracional para temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura para estes altos níveis vibracionais, os mesmos tornam-se mais populosos, obtendo assim uma mudança significativa nas intensidades de transição destas bandas de emissão. A obtenção dessas novas bandas faz com que duplique o número de linhas de emissão do Laser de CO<sub>2</sub>, conseqüentemente, há um ganho apreciável para o Laser de CO<sub>2</sub> na existência destas duas bandas de freqüências.

Essas novas transições contribuem para o entendimento e elucidação de detalhes de espectroscopia do Dióxido de Carbono, e interpretações experimentais de dados de espectroscopia fotoacústica, além de aumentar o ganho e o potencial de uso do laser de CO<sub>2</sub>, como fonte de bombeio óptico para geração novas linhas laser no infravermelho longínquo (IVL). A figura 1 mostra níveis de energia do CO<sub>2</sub>.

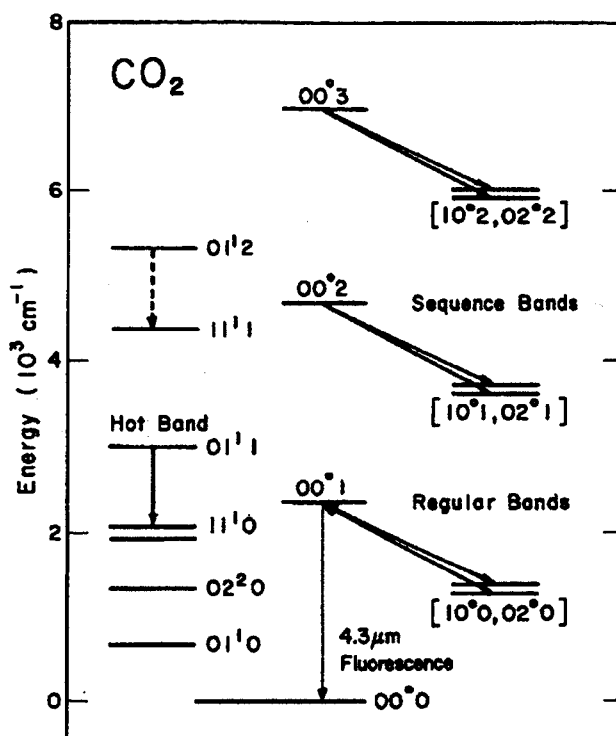


Figura 1: Diagrama de níveis de energia do CO<sub>2</sub> [2].

## Medidas de Ganho para as Bandas Hot e Sequencial

As temperaturas vibracionais dos modos de vibração, podem ser identificadas quantitativamente medindo o ganho das bandas regulares, sequencial e hot.

Cada modo vibracional (simétrico, assimétrico e flexão) pode ser descrito por uma temperatura, no qual, estas temperaturas vibracionais podem ser diferentes. O ganho depende da temperatura ( $T$ ) do valor de  $J$  e do padrão de linha ( $S$ ). Para bandas sequencial e regular,  $T$  e  $S$  podem assumir o mesmo valor. A razão de ganho da banda sequencial  $00^0 2 \alpha_s$  em

relação a regular  $00^01$   $\alpha_r$  é dada por onde  $h\nu_3$  é o espaçamento entre níveis de energia do modo de estiramento assimétrico ( $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $T_3$  é a temperatura vibracional deste modo [3]. O fator 2 resulta do elemento de matriz vibracional.

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_r} = 2 \exp(-h\nu_3/kT_3) \quad (3.1)$$

Similarmente a razão de ganho da banda hot em relação a banda regular é dada por

$$\frac{\alpha_h}{\alpha_r} = \exp(-h\nu_2/kT_2) \quad (3.2)$$

Nesta equação  $h\nu_2$  é a diferença de energia do modo de flexão e  $T_2$  é a temperatura deste modo [3, 4]. Portanto, o excesso de energia entre os modos vibracionais, pode ser trocado por meio de colisões translacionais num processo de relaxamento que pode ser comparado a  $kT$ . Nas figuras 2 e 3 são mostrados os ganhos relativos entre a banda seqüencial e regular na região (9.4 e  $10.4 \mu\text{m}$ ).

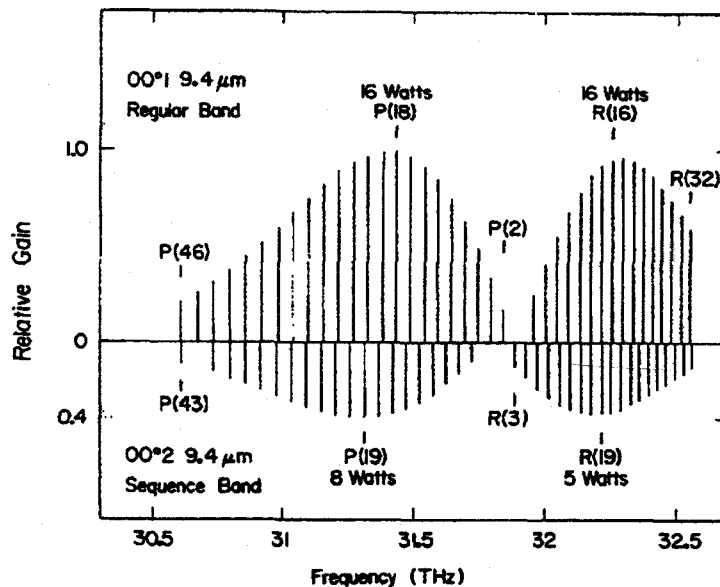
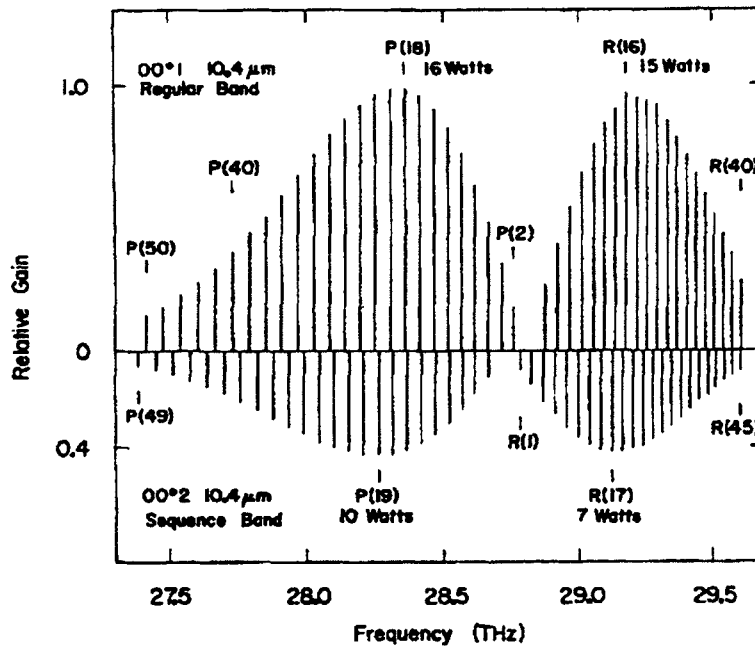


Figura 2: Ganho relativo versus frequência para bandas regulares e sequenciais de  $10.4 \mu\text{m}$  [3].

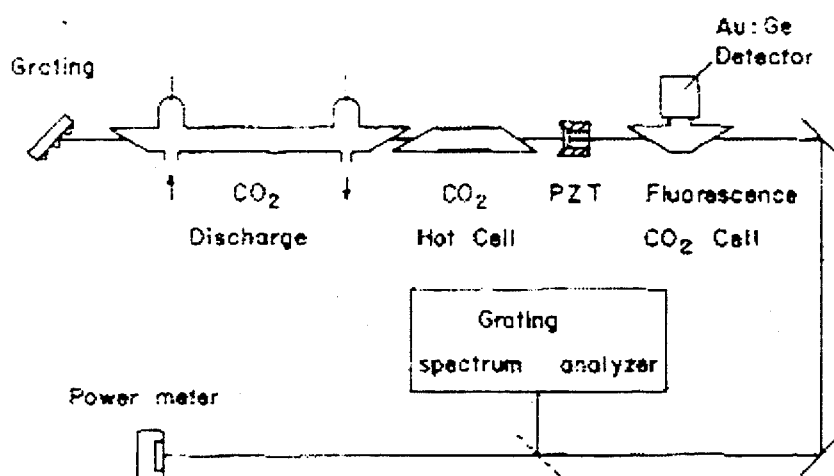


**Figura 3: Ganho relativo versus frequência para bandas regulares e sequenciais com  $9.4 \mu\text{m}$  [3].**

Todas as transições do  $\text{CO}_2$  são colisionalmente acopladas, isto faz gerar competição entre as linhas de emissão, não somente as pertencentes a cada banda, como também de bandas diferentes. Dentro deste processo estacionário, linhas com alto ganho superpõem as mais fracas. Neste sentido, o ganho considerável para as bandas Hot e Sequencial pode ser obtido, se a ação laser nas bandas regulares forem suprimidas. Um dos caminhos favoráveis as linhas de emissão destas bandas é a adição de uma célula quente  $\text{CO}_2$  dentro da cavidade laser de  $\text{CO}_2$  (ver figura 4). O uso desta técnica é capaz de suprimir as bandas regulares, devido as mesmas possuírem baixos níveis de energia de aproximadamente  $1300\text{cm}^{-1}$  acima do estado fundamental. Isto faz, com que, estes estados sejam populados termicamente. O resultado são transições da banda regular serem absorvidos pela célula quente  $\text{CO}_2$ . Entretanto, os níveis mais baixos da banda

seqüencial, estão muito acima do estado fundamental, conseqüentemente, a faixa de temperatura desta banda está muito acima da temperatura ambiente, com isto, os níveis populados termicamente são desprezados.

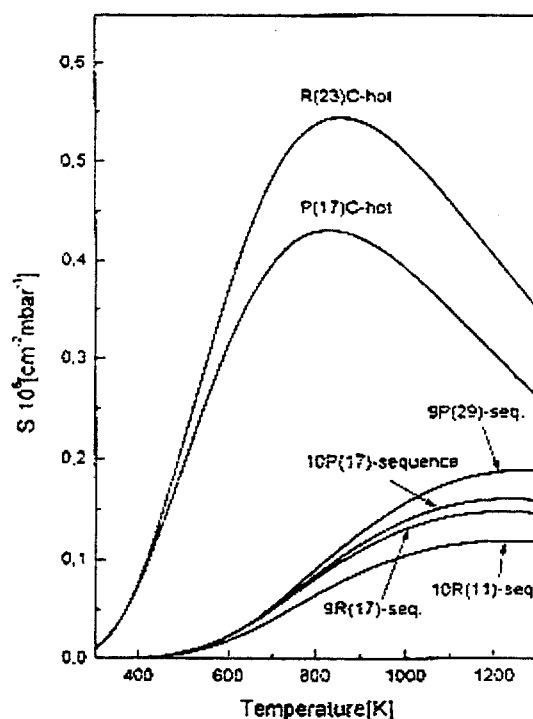
Na figura 4, a célula hot CO<sub>2</sub> na cavidade introduz perdas significativas para todas as frequências da banda regular.



**Figura 4:** *Aparato usado para observar as bandas Hot e Sequencial do CO<sub>2</sub>[2].*

Esta configuração contém uma célula de 40cm que é preenchida com CO<sub>2</sub> para uma pressão de ~50Torr e uma temperatura de aproximadamente 500 °C. Esta célula de fluorescência contém CO<sub>2</sub> de baixa pressão (0.15 Torr), é usado para observar o 4.3μm de fluorescência das linhas laser regular por meio do detector de Au:Ge [3].

Os mesmos argumentos são válidos para ação laser da banda hot. Estas bandas são mais sensíveis a mudança de temperatura. Elas requerem temperatura menor, como podemos observar na figura 5.



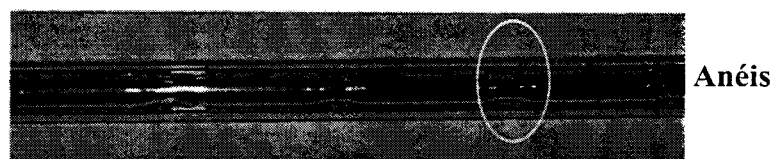
**Figura 5: Intensidade de linhas Hot e Sequencial dependente da temperatura [1].**

A linha mais intensa da banda quente é alcançada em torno de 850K. Para banda Sequencial, este valor aumenta para 1200K, como mostra a figura acima [1].

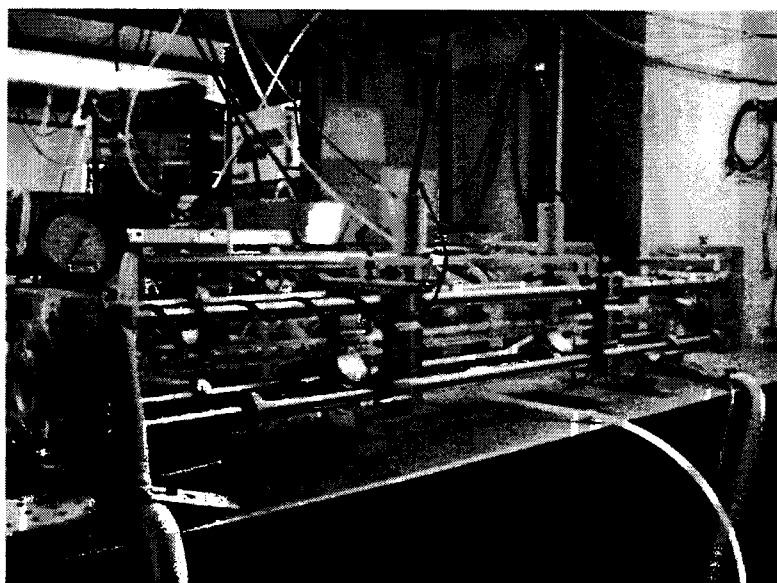
No início da década de 90, o grupo Divisão Frequência & Tempo, do National Institute of Standards and Technology, Boulder Colorado (USA) desenvolveu um laser de CO<sub>2</sub> que opera em regime contínuo, que é capaz de sintonizar as linhas de emissão hot e sequencial.

Esta cavidade laser de CO<sub>2</sub> contínuo (CW), apresenta um comprimento de 1.5m entre a rede de difração e o espelho [4, 5]. Constituído de um tubo de quartzo de aproximadamente 1.34m de comprimento, com 13.5mm de diâmetro interno, o que permite perdas por difração inferiores à 0.5%. O tubo exhibe anéis com 1.25mm de diâmetro, espaçados de 15mm. Esses anéis têm a função de promover fluxo de turbulência aumentando as colisões com

as paredes, tendo como consequência, aumento do ganho das bandas hot ou sequencial quando a selecionamos. O feixe de ordem zero da rede de difração é utilizado para saída do laser. A figura 6 mostra a constituição deste tubo, e a figura 7 mostra um laser CO<sub>2</sub> cw desenvolvido com os mesmos parâmetros mencionados no grupo de Lasers e Aplicações no IFGW/UNICAMP.



*Figura 6: Tubo capilar de quartzo com anéis para suprimir as bandas regulares*



*Figura 7: Laser de CO<sub>2</sub> CW*

A seleção das linhas é feita através do giro da rede de difração por meio de um micrômetro. Uma fonte de alta tensão (0 – 15 kV) é utilizada para descarga elétrica com corrente de descarga de 40 a 45mA. A emissão de

radiação deste laser se dá pela saída de ordem zero, onde se pode atingir até 50W de potência de saída. A tabela 1 mostra as frequências calculadas e as posições das linhas roto-vibracional da banda sequencial. Os resultados considerados na tabela 1 são da transição ( $10^01$ ,  $02^01$ ) onde contém linhas rotacionais ímpares.

**Tabela 1. Número de Onda calculado a 600K para as bandas Sequenciais[1].**

| Linha                           | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Linha                           | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Linha                           | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Linha                           | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| <b><math>10^01-00^02</math></b> |                                       | <b><math>10^01-00^02</math></b> |                                       | <b><math>02^01-00^02</math></b> |                                       | <b><math>02^01-00^02</math></b> |                                       |
| R(1)                            | 960.0830                              | P(1)                            | 957.7788                              | R(1)                            | 1062.0244                             | P(1)                            | 1059.7202                             |
| R(3)                            | 961.5896                              | P(3)                            | 956.2126                              | R(3)                            | 1063.5264                             | P(3)                            | 1058.1494                             |
| R(5)                            | 963.0718                              | P(5)                            | 954.6226                              | R(5)                            | 1065.0005                             | P(5)                            | 1056.5513                             |
| R(7)                            | 964.5300                              | P(7)                            | 953.0085                              | R(7)                            | 1066.4475                             | P(7)                            | 1054.926                              |
| R(9)                            | 965.9641                              | P(9)                            | 951.3708                              | R(9)                            | 1067.8665                             | P(9)                            | 1053.2732                             |
| R(11)                           | 967.3738                              | P(11)                           | 949.7087                              | R(11)                           | 1069.2578                             | P(11)                           | 1051.5928                             |
| R(13)                           | 968.7598                              | P(13)                           | 948.0229                              | R(13)                           | 1070.6221                             | P(13)                           | 1049.8853                             |
| R(15)                           | 970.1211                              | P(15)                           | 946.3135                              | R(15)                           | 1071.9585                             | P(15)                           | 1048.1509                             |
| R(17)                           | 971.4580                              | P(17)                           | 944.5796                              | R(17)                           | 1073.2676                             | P(17)                           | 1046.3892                             |
| R(19)                           | 972.7705                              | P(19)                           | 942.8218                              | R(19)                           | 1074.5491                             | P(19)                           | 1044.6003                             |
| R(21)                           | 974.0588                              | P(21)                           | 941.0398                              | R(21)                           | 1075.8040                             | P(21)                           | 1042.7849                             |
| R(23)                           | 975.3223                              | P(23)                           | 939.2344                              | R(23)                           | 1077.0310                             | P(23)                           | 1040.9431                             |
| R(25)                           | 976.5608                              | P(25)                           | 937.4045                              | R(25)                           | 1078.2307                             | P(25)                           | 1039.0745                             |
| R(27)                           | 977.7747                              | P(27)                           | 935.5500                              | R(27)                           | 1079.4036                             | P(27)                           | 1037.179                              |
| R(29)                           | 978.9636                              | P(29)                           | 933.6716                              | R(29)                           | 1080.5496                             | P(29)                           | 1035.2576                             |
| R(31)                           | 980.1274                              | P(31)                           | 931.7690                              | R(31)                           | 1081.6685                             | P(31)                           | 1033.3101                             |
| R(33)                           | 981.2661                              | P(33)                           | 929.8418                              | R(33)                           | 1082.7610                             | P(33)                           | 1031.3367                             |
| R(35)                           | 982.3799                              | P(35)                           | 927.8906                              | R(35)                           | 1083.8267                             | P(35)                           | 1029.3374                             |
| R(37)                           | 983.4683                              | P(37)                           | 925.9146                              | R(37)                           | 1084.8662                             | P(37)                           | 1027.3125                             |
| R(39)                           | 984.5669                              | P(39)                           | 923.9141                              | R(39)                           | 1085.8789                             | P(39)                           | 1025.2627                             |
| R(41)                           | 985.5669                              | P(41)                           | 921.8887                              | R(41)                           | 1086.8657                             | P(41)                           | 1023.1875                             |

As tabelas 2 e 2.1 apresentam os valores calculados das posições da banda hot. A transição hot pode conter tanto linhas pares como ímpares e que são significativamente mais densas que as bandas regulares e sequenciais. Estas transições foram estudadas na faixa de 10.5 a 11.3 $\mu$ m onde há um overlap parcial com as bandas regulares. Essas transições são característica da produção dupla de linhas para cada  $J$ . Os dupletos é originário dos duplos níveis do estado  $\Pi$  para cada  $J$ . Os “D” e “C” na tabela 2 refere-se as transições  $11^10C - 01^11C$ , e  $11^10D - 01^11D$ . Os níveis de “C”

são  $\Sigma^+$  para  $J$  par, e  $\Sigma^-$  de  $J$  ímpares. O contrário é válido para “D”. Pela regra de seleção: D – D e C – C para  $\Delta J = \pm 1$  (ramo R e P) e D – C para  $\Delta J = 0$  (ramo Q)[1].

Tabela 2. Número de Onda calculado da banda Hot do CO<sub>2</sub> (11<sup>1</sup>0 – 01<sup>1</sup>1)[1].

| Linha  | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Linha  | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Linha | Número de Onda<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
|--------|---------------------------------------|--------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|
| R(1)C* | 928.6887                              | P(2)C  | 925.5769                              | Q(1)  | 927.1336                              |
| R(1)D* | 928.6907                              | P(2)D  | 925.5728                              |       | 927.1367                              |
| R(2)C  | 929.4526                              | P(3)C  | 924.7848                              | Q(2)  | 927.1187                              |
| R(2)D  | 929.4546                              | P(3)D  | 924.7776                              |       | 927.1278                              |
| R(3)C  | 930.2107                              | P(4)C  | 923.9872                              | Q(3)  | 927.0962                              |
| R(3)D  | 930.2122                              | P(4)D  | 923.9761                              |       | 927.1144                              |
| R(4)C  | 930.9634                              | P(5)C  | 923.1836                              | Q(4)  | 927.0663                              |
| R(4)D  | 930.9631                              | P(5)D  | 923.1685                              |       | 927.0967                              |
| R(5)C  | 931.7102                              | P(6)C  | 922.3745                              | Q(5)  | 927.0289                              |
| R(5)D  | 931.7080                              | P(6)D  | 922.3542                              |       | 927.0745                              |
| R(6)C  | 932.4514                              | P(7)C  | 921.5601                              | Q(6)  | 926.9839                              |
| R(6)D  | 932.4468                              | P(7)D  | 921.5337                              |       | 927.0478                              |
| R(7)C  | 933.1870                              | P(8)C  | 920.7397                              | Q(7)  | 926.9316                              |
| R(7)D  | 933.1787                              | P(8)D  | 920.7075                              |       | 927.0167                              |
| R(8)C  | 933.9167                              | P(9)C  | 919.9138                              | Q(8)  | 926.8717                              |
| R(8)D  | 933.9048                              | P(9)D  | 919.8745                              |       | 926.9811                              |
| R(9)C  | 934.6409                              | P(10)C | 919.0825                              | Q(9)  | 926.8043                              |
| R(9)D  | 934.6245                              | P(10)D | 919.0354                              |       | 926.9410                              |
| R(10)C | 935.3596                              | P(11)C | 918.2454                              | Q(10) | 926.7294                              |
| R(10)D | 935.3379                              | P(11)D | 918.1902                              |       | 926.8966                              |
| R(11)C | 936.0725                              | P(12)C | 917.4026                              | Q(11) | 926.6471                              |
| R(11)D | 936.0447                              | P(12)D | 917.3386                              |       | 926.8477                              |
| R(12)C | 936.7795                              | P(13)C | 916.5542                              | Q(12) | 926.5572                              |
| R(12)D | 936.7454                              | P(13)D | 916.4805                              |       | 926.7943                              |
| R(13)C | 937.4810                              | P(14)C | 915.7002                              | Q(13) | 926.4598                              |
| R(13)D | 937.4397                              | P(14)D | 915.6162                              |       | 926.7364                              |
| R(14)C | 938.1765                              | P(15)C | 914.8408                              | Q(14) | 926.3549                              |
| R(14)D | 938.1274                              | P(15)D | 914.7458                              |       | 926.6741                              |
| R(15)C | 938.8667                              | P(16)C | 913.9753                              | Q(15) | 926.2426                              |
| R(15)D | 938.8088                              | P(16)D | 913.8691                              |       | 926.6073                              |
| R(16)C | 939.5510                              | P(17)C | 913.1047                              | Q(16) | 926.1226                              |
| R(16)D | 939.4841                              | P(17)D | 912.9861                              |       | 926.5361                              |
| R(17)C | 940.2297                              | P(18)C | 912.2283                              | Q(17) | 925.9952                              |
| R(17)D | 940.1531                              | P(18)D | 912.0969                              |       | 926.5361                              |
| R(18)C | 940.9023                              | P(19)C | 911.3462                              | Q(18) | 925.8602                              |
| R(18)D | 940.8154                              | P(19)D | 911.2014                              |       | 926.3801                              |
| R(19)C | 941.5696                              | P(20)C | 910.4585                              | Q(19) | 925.7177                              |
| R(19)D | 941.4714                              | P(20)D | 910.2996                              |       | 926.2955                              |
| R(20)C | 942.2310                              | P(21)C | 909.5654                              | Q(20) | 925.5676                              |
| R(20)D | 942.1211                              | P(21)D | 909.3914                              |       | 926.2063                              |

Tabela 2.a Continuação [1].

| <i>Linha</i> | <i>Número de Onda<br/>[cm<sup>-1</sup>]</i> | <i>Linha</i> | <i>Número de Onda<br/>[cm<sup>-1</sup>]</i> | <i>Linha</i> | <i>Número de Onda<br/>[cm<sup>-1</sup>]</i> |
|--------------|---------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------|
| R(21)C       | 942.8867                                    | P(22)C       | 908.6665                                    | Q(21)        | 925.4100                                    |
| R(21)D       | 942.7642                                    | P(22)D       | 908.4771                                    |              | 926.1126                                    |
| R(22)C       | 943.5364                                    | P(23)C       | 907.7620                                    | Q(22)        | 925.2448                                    |
| R(22)D       | 943.4009                                    | P(23)D       | 907.5564                                    |              | 926.0145                                    |
| R(23)C       | 944.1804                                    | P(24)C       | 906.8516                                    | Q(23)        | 925.0721                                    |
| R(23)D       | 944.0313                                    | P(24)D       | 906.6292                                    |              | 925.9118                                    |
| R(24)C       | 944.8186                                    | P(25)C       | 905.9358                                    | Q(24)        | 924.8918                                    |
| R(24)D       | 944.6550                                    | P(25)D       | 905.6960                                    |              | 925.8047                                    |
| R(25)C       | 945.4512                                    | P(26)C       | 905.1044                                    | Q(25)        | 924.7040                                    |
| R(25)D       | 945.2725                                    | P(26)D       | 904.7563                                    |              | 925.6930                                    |
| R(26)C       | 946.0779                                    | P(27)C       | 904.0874                                    | Q(26)        | 924.5085                                    |
| R(26)D       | 945.8833                                    | P(27)D       | 903.8103                                    |              | 925.5768                                    |
| R(27)C       | 946.6990                                    | P(28)C       | 903.1545                                    |              |                                             |
| R(27)D       | 946.4875                                    | P(28)D       | 902.8582                                    |              |                                             |
| R(28)C       | 947.3140                                    | P(29)C       | 902.2166                                    |              |                                             |
| R(28)D       | 947.0857                                    | P(29)D       | 901.8994                                    |              |                                             |
| R(29)C       | 947.9233                                    | P(30)C       | 901.2725                                    |              |                                             |
| R(29)D       | 947.6770                                    | P(30)D       | 900.9348                                    |              |                                             |
| R(30)C       | 948.5266                                    | P(31)C       | 900.3228                                    |              |                                             |
| R(30)D       | 948.2620                                    | P(31)D       | 899.9636                                    |              |                                             |
| R(31)C       | 949.1243                                    | P(32)C       | 899.3674                                    |              |                                             |
| R(31)D       | 948.8406                                    | P(32)D       | 898.9858                                    |              |                                             |
| R(32)C       | 949.7158                                    | P(33)C       | 898.4067                                    |              |                                             |
| R(32)D       | 949.4124                                    | P(33)D       | 898.0022                                    |              |                                             |
| R(33)C       | 950.3020                                    | P(34)C       | 897.4399                                    |              |                                             |
| R(33)D       | 949.9778                                    | P(34)D       | 897.0120                                    |              |                                             |
| R(34)C       | 950.8818                                    | P(35)C       | 896.4678                                    |              |                                             |
| R(34)D       | 950.5364                                    | P(35)D       | 896.0154                                    |              |                                             |
| R(35)C       | 951.4558                                    | P(36)C       | 895.4897                                    |              |                                             |
| R(35)D       | 951.0886                                    | P(36)D       | 895.0122                                    |              |                                             |
| R(36)C       | 952.0242                                    | P(37)C       | 894.5061                                    |              |                                             |
| R(36)D       | 951.6340                                    | P(37)D       | 894.0029                                    |              |                                             |
| R(37)C       | 952.5864                                    | P(38)C       | 893.5171                                    |              |                                             |
| R(37)D       | 952.1729                                    | P(38)D       | 892.9873                                    |              |                                             |
| R(38)C       | 953.1428                                    | P(39)C       | 892.5220                                    |              |                                             |
| R(38)D       | 952.7053                                    | P(39)D       | 891.9651                                    |              |                                             |
| R(39)C       | 953.6931                                    | P(40)C       | 891.5215                                    |              |                                             |
| R(39)D       | 953.2310                                    | P(40)D       | 890.9365                                    |              |                                             |
| R(40)C       | 954.2378                                    | P(41)C       | 890.5151                                    |              |                                             |
| R(40)D       | 953.7500                                    | P(41)D       | 889.9016                                    |              |                                             |

## Referências

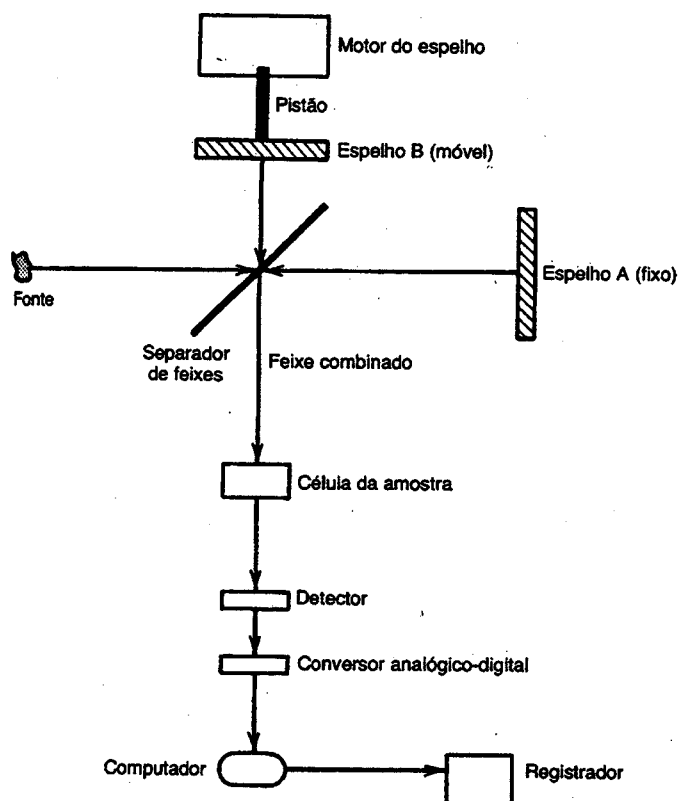
- [1] – L. T. Petkovska., *Spectrosc. Lett.*, **33**(3), 283(2000).
- [2] – J.Reid., K. Siemsen., *J. Appl. Phys.*, **48**(7), 2712(1977).
- [3] - J.Reid., K. Siemsen., *J. Appl. Lett.*, **29**(4), 250(1976).
- [4] – K. M. Evenson, C. C. Chou, B. W. Bach, K. G. Bach., *IEEE J. Quantum Eletron.*, **30**(5), 1187(1994).
- [5] – C. C. Chou, K. M. Evenson, K. R. Zink, A. G. Maki, J. T. Shy., *IEEE J. Quantum Elétron.*, **31**(4), 343(1995).

## Espectroscopia infravermelho

A espectroscopia por transformada de Fourier (FT IR) que se desenvolveu muito nos últimos anos, apresenta uma série de vantagens sobre os instrumentos convencionais. Seu princípio de funcionamento é diferente. Radiação contendo todos os comprimentos de onda ( $5000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , por exemplo) é separada em dois feixes (figura 1), um deles percorrendo uma distância fixa e o outro, uma distância variável (espelho móvel). Quando a diferença entre os comprimentos de onda correspondentes é um múltiplo inteiro do feixe invariante, ocorre interferência construtiva. Ocorre interferência destrutiva quando a diferença é um múltiplo ímpar de um quarto do comprimento de onda. O resultado de uma variação completa de comprimento de onda é uma série oscilatória de combinações destrutivas ou construtivas, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte este interferograma do domínio do tempo à forma mais familiar do domínio de frequências. A variação do comprimento do pistão ajusta a posição do espelho B e varia o comprimento do feixe B. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. A passagem da radiação por uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias. Em princípio, a análise desta faixa dá origem ao espectro completo de infravermelho da amostra [1].

Existem vantagens no uso de técnicas de transformada de Fourier. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett). Isto permite resoluções extremamente altas (menor do que  $0.001\text{cm}^{-1}$ ). Além disto, como os dados sofrem conversão analógico-digital,

os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com muito pouca amostra.



**Figura 1:** Esquema de um espectrômetro de FT IR.

## Referência

- [1] – R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.*, 5ª ed., John Wiley & Sons (1994).

## FIR LASER LINES FROM CH<sub>3</sub>OD: A REVIEW

A. De Michele,<sup>1</sup> G. Carelli,<sup>1</sup> A. Moretti,<sup>1</sup> D. Pereira,<sup>2</sup> L. F. Costa,<sup>2</sup>  
F. C. Cruz,<sup>2</sup> and J. C. S. Moraes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Fisica  
Università di Pisa  
Pisa, Italia 56127*

<sup>2</sup>*Instituto de Física Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Campinas, SP, Brasil 13083-970*

<sup>3</sup>*Departamento de Física e Química  
UNESP – Ilha Solteira  
Ilha Solteira, SP, Brasil 15385-000*

Received March 28, 2004

**Abstract:** The methanol isotopic species CH<sub>3</sub>OD has also proved to be an efficient and powerful medium to generate radiation in the far infrared (FIR) region. After the critical review of 1994, six papers have been published dealing with new FIR laser lines from this molecule. As a consequence of the use of wide tunability waveguide CO<sub>2</sub> lasers as well as a new pulsed CO<sub>2</sub> laser operating at hot and sequential bands, as of optical pumping sources, the total number of the FIR laser lines increased from 122 in 1994 to 227 today. In this communication we present an updated and complete catalogue of FIR laser lines generated from CH<sub>3</sub>OD. Information on wavelength, offset, relative polarization, intensity, and optimum operation pressure is generally available.

**Key Words:** FIR laser lines, CH<sub>3</sub>OD, Methanol's isotope

## Introduction

In 1970 Chang and Bridges [1] demonstrated the first optically pumped molecular laser, using  $\text{CH}_3\text{F}$  as a laser active molecule. Since then, methanol and its isotopes proved to be the best media for optically pumped FIR lasers, owing to the rich and complex rotovibrational spectrum and the excellent overlap of the C-O stretching vibrational mode with lines from the  $\text{CO}_2$  laser. Today these molecules have been very much investigated experimentally and data relative to each line are needed for spectroscopy. Therefore it is interesting that catalogues of FIR laser lines as complete as possible could be organized and published. The  $\text{CH}_3\text{OD}$  was optically pumped for the first time in 1974 by Dyubko *et al.* [2]. The first review about FIR laser emission was published in 1984 [3], where a few more than 350 optically pumped laser lines have been reported, 61 of them are from  $\text{CH}_3\text{OD}$ . In 1989 a general list of FIR laser lines was published [4], but the catalogue does not presents all spectroscopic data of interest to each line. In addition, many new laser lines from  $\text{CH}_3\text{OH}$  and its isotopic substituted species were incorrectly disregarded, although direct frequency measurements and pump frequency offset determined by the transferred Lamb-Dip technique [5] clearly demonstrated that they belonged to different pump transitions. In the reviews presented simultaneously in 1994 [6,7], data for almost 120 FIR laser lines from  $\text{CH}_3\text{OD}$  were reported. Since then, four papers were published reporting new FIR laser lines [8-11] and two other were submitted recently [12,13]. Those works presented over a hundred new laser lines. This success is due mainly to the use of wide tunability waveguide  $\text{CO}_2$  lasers and a new type of pulsed  $\text{CO}_2$  laser, developed recently [13], which allowed hot and sequential laser lines to be used as pump sources.

## C-O Stretch Absorption Band

The  $\text{CH}_3\text{OD}$  C-O stretch band is centered at  $1038.4\text{ cm}^{-1}$  [14] and shifted of about  $5\text{ cm}^{-1}$  in compare to  $\text{CH}_3\text{OH}$ . As a consequence, the C-O stretch absorption band has a better coincidence with the 9P branch of the regular  $\text{CO}_2$  laser emission band (fig. 1). In any case, the  $\text{CH}_3\text{OD}$  has showed to be an efficient laser medium also for other  $\text{CO}_2$  laser lines from other branches and bands, with 227 FIR laser lines observed so far.

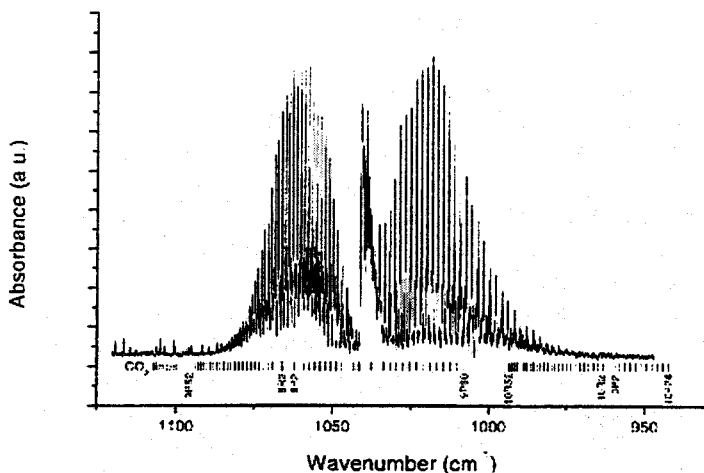


Fig. 1: Coincidence between C-O stretching absorption band of  $\text{CH}_3\text{OD}$  and  $\text{CO}_2$  emission laser band.

### FIR Laser Lines

All FIR laser lines from  $\text{CH}_3\text{OD}$  observed until now are summarized in Table 1. We have included all data published so far, and adopted the same criteria of ref. 3 for sorting the lines. All of them were observed by the technique of optical pumping. A very few lines previously reported have been deleted because they corresponded in fact to the same lines. The ambiguous cases have been retained for future clarifying measurements.

The FIR laser lines are sorted by  $\text{CO}_2$  pump lines, first by the normal bands of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , and followed by laser lines from sequential and hot bands, lines from other isotopic species, and finally lines from the  $\text{N}_2\text{O}$  laser. For each pump line, the FIR laser lines are sorted by increasing wavelength (column 2) regardless of the pump offset, because many offsets are still unknown. When more than one author observed the same line we considered the wavelength measurement with the best precision. The uncertainties are quoted when known otherwise the number of digits indicates the overall precision claimed by the authors. In some cases the wavelength was corrected in view of the precision given by the author. When more than six are given, the laser line was measured

in frequency by heterodyne techniques, and the uncertainty is usually better than 1 MHz. The third column gives the correspondent wavenumber. The offsets given in column 4 are only those experimentally measured for each laser line. A few offsets denoted by \* indicates that the laser lines are in the same absorption line. Column 5 gives the polarization of the FIR laser line relative to that of the pump line (indicated either by  $\perp$  or  $\parallel$ ). The optimum working pressure as used in the original report is given in column 6. Column 7 presents the relative power of the laser lines: VS = very strong, S = strong, M = medium, and W = weak. Despite none of the authors of the original papers used this convention, we decided to use it based on our experience with this parameter and because a more quantitative description is strongly dependent on the laser design. In our convention, a VS line is expected to provide a power larger than 10mW in a properly designed experimental apparatus, a S line a power from 1 to 10mW range, a M in the 0.1 to 1mW, and a W a power below 0.1mW, respectively. Refs. 2, 18, and 25 present the absolute power of FIR lines and we have converted them into the convention adopted here. The kind of pump laser used is given in column 8, where CW means a conventional CO<sub>2</sub> laser in continuous wave, therefore with a shorter frequency tuning; WG means a waveguide CO<sub>2</sub> laser, having a larger frequency tuning; ST means that lasing action was obtained by shifting the pump transition by the Stark effect; SEA means a sealed isotoped CO<sub>2</sub> laser, and QS is a Q-switched CO<sub>2</sub> laser. The last column gives the references where the lines were observed.

The diagram in figure 2 shows a histogram of all FIR laser lines. We can see that a few laser lines were generated with wavelength greater than 400  $\mu\text{m}$ , while 80% have wavelengths shorter than 300  $\mu\text{m}$ . Frequencies of 66 lines were directly measured.

### Doubts and Comments

Regarding the intensity two lines deserve some attention: the one at 117.22  $\mu\text{m}$  pumped by 9P26 of <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> has an absolute power of 20mW [2], and the 86.7  $\mu\text{m}$  line pumped by 9R28 of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> has a power of 11.6mW [25]. Lund and Davis [20] report that the 46.7  $\mu\text{m}$  obtained with the 9R(8) pump line has an output power comparable to the 118.8  $\mu\text{m}$  from CH<sub>3</sub>OH, whose intensity is about 30 mW for pump powers of near 10W. References 16 and 20 report line intensity normalized with respect to the intensity of the 118.8  $\mu\text{m}$  line of CH<sub>3</sub>OH oscillating in the same

cavity. In [8] the intensity is the rectified voltage on the MTM diode and for the 118.8  $\mu\text{m}$  line from methanol, the rectified voltage was 20 mV pumped with 22W from the 9P(36)  $\text{CO}_2$  pump line. In [13] the intensity was measured in mV and the signal observed for the 118.8  $\mu\text{m}$  line was 800mV.

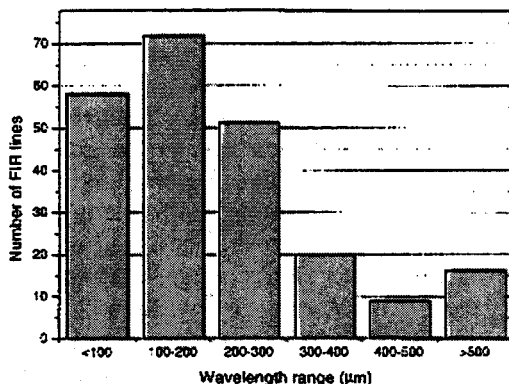


Fig. 2: Number of FIR laser lines from  $\text{CH}_3\text{OD}$  versus wavelength range.

For the 9R(08)  $\text{CO}_2$  lines there are FIR lines with very close wavelengths, which can be distinguished only by measurements of offset or frequency. De Michele et al. [13] measured a wavelength of  $225.8 \pm 0.5$   $\mu\text{m}$  for the line pumped by the 10HP25. This value is in agreement with that reported by Fourier and Kreisler [28], but is not disagrees with the frequency measurement reported in [8].

The lines that could be from  $\text{CH}_3\text{OH}$  due to easy exchange of D by H in  $\text{CH}_3\text{OD}$  are denoted in the Table 1 by \*\*.

Table 1  
FIR Laser Lines from  $\text{CH}_3\text{OD}$

| Pump Line | Laser Line ( $\mu\text{m}$ ) | Laser Line ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Offset (MHz) | Rel. Pol. | Press (Pa) | Rel. Int. | Observation | Reference |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|--------------|-----------|------------|-----------|-------------|-----------|
| 9R34      | 151.6±0.4                    | 660                             |              |           | 11         | S         | CW,ST       | 24,28     |
| 9R32      | 88.7±0.1                     | 1127                            |              |           | 50         | M         | CW          | 30        |
| 9R29      | 108.4±0.5                    | 922                             |              | #         | 43         |           | CW          | 8         |
|           | 1K6±4                        | 53.8                            |              | #         |            | W         | CW          | 23        |
| 9R26      | 106±2                        | 943                             |              | #         |            | W         | CW          | 23        |
|           | 177                          | 565                             |              |           | 53         |           | CW,ST       | 26        |
|           | 1K2±4                        | 550                             |              | #         |            | W         | CW          | 23        |
| 9R22      | 169.2±0.2                    | 591                             | 115          | S,L       | 43         | M         | CW,ST       | 23,26,29  |

| Pump Line | Laser Line<br>( $\mu\text{m}$ ) | Laser Line<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Offset<br>(MHz) | Rel.<br>Pol. | Press<br>(Pa) | Rel.<br>Int. | Observation | Reference               |
|-----------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-------------------------|
| 9R16      | 54.0 $\pm$ 0.5                  | 185.2                              | -20, -42        | //           | 25            | M            | CW          | 10                      |
|           | **57.3 $\pm$ 0.3                | 174.5                              |                 |              |               |              | CW          | 27                      |
|           | 70.3884                         | 142.0689                           |                 | //           | 27.41.43      | M            | CW,ST       | 9,20,26,27              |
|           | 102.9337                        | 97.1499                            |                 | //           | 13            | M            | CW          | 9                       |
| 9R14      | 231.4472                        | 43.2064                            | -15             | //           | 13            | M            | CW          | 9                       |
|           | 294 $\pm$ 1                     | 34.0                               |                 |              |               |              | CW          | 27                      |
|           | 54.8 $\pm$ 0.5                  | 182.5                              |                 | $\perp$      | 33            | M            | CW          | 8                       |
|           | 123.3 $\pm$ 0.5                 | 81.1                               |                 | $\perp$      |               | M            | WG          | 12                      |
| 9R08      | 215.3725                        | 46.4312                            | +139            | // $\perp$   | 38.43         | W,M          | CW,ST       | 15,18,23,26,29          |
|           | 233.4 $\pm$ 0.3                 | 42.8                               |                 | // $\perp$   | 31.33.40      | W            | CW,ST       | 22,23,26,29             |
|           | 238 $\pm$ 2                     | 42.0                               |                 |              | 33            |              | CW          | 20                      |
|           | 338.4 $\pm$ 0.5                 | 29.6                               |                 | $\perp$      | 15            | M            | WG          | 12                      |
| 9R06      | 46.7929                         | 213.7076                           |                 |              | 13            | S            | CW          | 8,16,27,30              |
|           | 47.65 $\pm$ 0.06                | 209.9                              |                 | //           | 27            |              | CW          | 29                      |
|           | 57.1511                         | 174.9748                           |                 | $\perp$      | 13,16,21,110  | S            | CW,QS       | 11,15,16,21,27,29,30,31 |
|           | 290 $\pm$ 1                     | 34.5                               |                 | //           | 16            |              | CW          | 27                      |
| 9R04      | 294.8110                        | 33.9200                            |                 | // $\perp$   | 12.25         | W,VS         | CW          | 15,16,18,27,29          |
|           | 305.7261                        | 32.7090                            |                 | // $\perp$   | 12            | W            | CW          | 16,18,27                |
|           | 307 $\pm$ 3                     | 32.6                               |                 | $\perp$      |               | VS           | CW          | 15                      |
|           | 825 $\pm$ 2                     | 12.1                               |                 |              | 8             | M            | CW          | 28                      |
| 9R02      | 69.5394                         | 143.8033                           |                 | $\perp$      | 25.27         | W            | CW          | 8,10,20,27              |
|           | 92.7379                         | 107.8308                           |                 | //           | 20            |              | CW          | 8                       |
|           | 212.6691                        | 47.0214                            |                 |              | 8             |              | CW          | 31                      |
|           | 220.3259                        | 45.3873                            |                 | //           | 10            | W            | CW          | 23,27,31                |
| 9R02      | 225 $\pm$ 2                     | 44.4                               |                 |              | 27            |              | CW          | 20                      |
|           | 275 $\pm$ 1                     | 36.4                               |                 | //           | 12            |              | CW          | 27                      |
|           | 282 $\pm$ 1                     | 35.5                               |                 |              | 36            |              | CW,QS       | 21,27                   |
|           | 292.6203                        | 34.1740                            |                 |              | 13            |              | CW          | 28,31                   |
| 9R04      | 213 $\pm$ 1                     | 46.9                               |                 | //           | 12,20         | S            | CW          | 20,23,27                |
|           | 332.1321                        | 30.1085                            |                 | // $\perp$   | 12            | VS           | CW          | 16,23,27,28,31          |
|           | 351 $\pm$ 1                     | 28.5                               |                 |              | 5             | M            | CW          | 28                      |
|           | 550 $\pm$ 2                     | 18.2                               |                 |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
| 9R02      | 614 $\pm$ 2                     | 16.3                               |                 |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
|           | 798 $\pm$ 2                     | 12.5                               |                 |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
|           | 820 $\pm$ 2                     | 12.2                               |                 |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
|           | 1134 $\pm$ 3                    | 8.8                                |                 |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
| 9R02      | **106 $\pm$ 2                   | 94.3                               |                 | //           |               | M            | CW          | 23                      |
|           | 115.0 $\pm$ 0.3                 | 87.0                               |                 |              | 13,27         | S            | CW,ST       | 24                      |
|           | 151.8009                        | 65.8758                            |                 |              | 10            |              | CW          | 31                      |
|           | 176.0540                        | 56.8008                            |                 |              | 9             |              | CW          | 31                      |
| 9P02      | 186.4 $\pm$ 0.6                 | 53.6                               | +10             |              | 5             | M            | CW          | 28                      |
|           | 372 $\pm$ 1                     | 26.9                               |                 |              | 5             | M            | CW          | 28                      |
|           | 279.4 $\pm$ 0.8                 | 35.8                               |                 |              | 8             | M            | CW          | 28                      |
|           | 391.2907                        | 25.5564                            |                 | //           | 8.13          | W,M          | CW          | 9,28                    |
| 9P06      | 715 $\pm$ 2                     | 14.0                               |                 |              | 13            | W            | CW          | 28                      |
|           | 135.1862                        | 73.9720                            |                 | $\perp$      | 33            |              | CW,QS       | 11,16,21                |
|           | 183.2663                        | 54.5654                            |                 | $\perp$      | 21.27         | W            | CW          | 10,11,22                |
|           | 230.6105                        | 43.3632                            |                 | //           | 33            |              | CW,QS       | 16,21,31                |
| 9P08      | 418.1513                        | 23.9148                            |                 | $\perp$      | 21            |              | CW          | 16,28,31                |
|           | 488 $\pm$ 1                     | 20.5                               |                 |              | 7             | W            | CW          | 28                      |
|           | 515.0840                        | 19.4143                            |                 | //           | 1,13          |              | CW          | 28,31                   |
|           | 560 $\pm$ 2                     | 17.9                               |                 |              | 5             | W            | CW          | 28                      |
| 9P10      | 760 $\pm$ 2                     | 13.2                               |                 |              | 7             | W            | CW          | 28                      |
|           | 85.2 $\pm$ 0.5                  | 117.4                              |                 | $\perp$      | 13            |              | CW          | 8                       |
|           | 112.9116                        | 88.5648                            |                 | //           | 20            |              | CW          | 8                       |
|           | 133.8566                        | 74.7068                            |                 | //           | 24,27,33,60   | M,S          | CW,ST,QS    | 9,19,20,21,23,26        |
| 9P22      | 417 $\pm$ 1                     | 24.0                               | +5              |              | 8             | W            | CW          | 28                      |
|           | 128.0                           | 78.1                               |                 | $\perp$      | 19            | M            | CW,ST       | 2,26                    |
|           | 136 $\pm$ 1                     | 73.5                               |                 | //           |               | M            | CW          | 19,23                   |
|           | 101.2067                        | 98.8077                            |                 | $\perp$ //   | 20,27,32,39   | M,VS         | CW,WG       | 11,12,20,22,23,29       |
| 9P26      | 107.7 $\pm$ 0.3                 | 92.9                               | +10             |              | 5             | W            | ST          | 24                      |
|           | 117.2271                        | 85.3045                            |                 | // $\perp$   | 9,31.40       | M,VS         | CW,WG,ST    | 2,12,15,17,23,26,29     |
|           | 118.0 $\pm$ 0.5                 | 84.7                               |                 | $\perp$      | 12            | W            | WG          | 12                      |
|           | 152.0 $\pm$ 0.5                 | 65.8                               |                 | //           | 13            | W            | WG          | 12                      |
| 9P30      | 1325 $\pm$ 4                    | 7.5                                | -136            |              | 12            | W            | CW          | 28                      |
|           | 1671 $\pm$ 5                    | 6.0                                |                 |              | 16            | W            | CW          | 28                      |
|           | 72.9 $\pm$ 0.5                  | 137.2                              |                 | $\perp$      | 12            | M            | WG          | 12                      |
|           | 81.7085                         | 122.3863                           |                 | $\perp$      | 20.33         | S            | CW          | 22,30,31                |
| 9P24      | 83.4 $\pm$ 0.5                  | 119.9                              | -125            | $\perp$      | 11            | W            | WG          | 12                      |
|           | 89.3083                         | 111.9717                           |                 | //           | 33            | S            | CW          | 11,22,30                |
|           | 103.1246                        | 96.9701                            |                 | $\perp$      | 7,41,110      | M,S          | CW,ST,QS    | 2,15,16,17,21,26,29     |
|           | 110.4 $\pm$ 0.1                 | 90.6                               |                 |              | 4,50          | W,M          | CW,ST       | 24,30                   |

| Pump Line | Laser Line<br>( $\mu\text{m}$ ) | Laser Line<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Offset<br>(MHz) | Rel.<br>Pol. | Press<br>(Pa) | Rel.<br>Int. | Observation | Reference      |
|-----------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|-------------|----------------|
| 9P32      | 119.5 $\pm$ 0.5                 | 83.7                               | -143            | //           | 11            | M            | WG          | 12             |
|           | 145.6 $\pm$ 17                  | 68.6522                            | -20             | $\perp$      |               | W            | CW,ST       | 15,16,18,26    |
|           | 167.5036                        | 59.7002                            | -10             | $\perp$ //   | 7.11          | M            | CW,WG       | 2,12,31        |
|           | 319.3 $\pm$ 0.5                 | 31.3                               | +130            | $\perp$      | 16            | S            | WG          | 12             |
|           | 320.0 $\pm$ 0.5                 | 31.2                               | +15             | //           | 32            | M            | CW,ST       | 2,16,26        |
|           | 352.5261                        | 28.3667                            |                 | $\perp$      | 16            | W            | CW          | 2,31           |
|           | 352.6 $\pm$ 0.5                 | 28.4                               | -140            | $\perp$      | 13            | M            | WG          | 12             |
|           | 420 $\pm$ 1                     | 23.8                               |                 |              | 11            | M            | CW          | 28             |
|           | 80.0643                         | 124.8996                           |                 | $\perp$      | 33            | M            | CW          | 2,11,23,29     |
|           | 88.72 $\pm$ 0.08                | 112.7                              |                 | $\perp$      | 32            |              | CW          | 11,29          |
|           | 108.8840                        | 91.8409                            |                 | //           | 30            | M            | CW          | 8,23,29        |
|           | 110.7 $\pm$ 0.6                 | 90.3                               | -20             | $\perp$      | 29            | VW           | CW,ST       | 22,26          |
|           | 113.0995                        | 88.4177                            | -42             | //           | 27,29         | W,M          | CW          | 9,22           |
|           | **141                           | 70.9                               | -20             |              | 20            |              | CW,ST       | 26             |
|           | 144.7965                        | 69.0624                            |                 | //           | 15,29         | VW           | CW          | 22,31          |
|           | 158.6 $\pm$ 0.5                 | 63.0                               | -70             | //           | 11            | VW           | WG          | 12             |
|           | 178.8 $\pm$ 0.2                 | 55.9                               |                 | $\perp$      | 16            | M            | CW,ST       | 2,23,26,29     |
|           | 279.4                           | 35.8                               | +5              | $\perp$ //   | 12            | W,M          | CW,WG       | 2,12,23        |
|           | 498.0                           | 20.1                               |                 | //           |               | W            | CW          | 2              |
|           | 65.3 $\pm$ 0.5                  | 153.1                              |                 | //           | 11            |              | CW          | 8              |
| 9P36      | 171.2 $\pm$ 0.5                 | 58.4                               | -135            | $\perp$      | 12            | W            | WG          | 12             |
|           | 322.8 $\pm$ 0.5                 | 31.0                               | -138            | $\perp$      | 15            | S            | WG          | 12             |
|           | 51.9 $\pm$ 0.5                  | 192.7                              | *               | $\perp$      | 37            |              | CW          | 8              |
| 9P38      | 62.5436                         | 159.8884                           | *               | //           | 20            |              | CW          | 8              |
|           | 192.2 $\pm$ 0.5                 | 52.0                               | -40             | //           | 12            | W            | WG          | 12             |
| 9P42      | 93.7 $\pm$ 0.5                  | 106.7                              | -140            | $\perp$      | 11            | W            | WG          | 12             |
|           | 218.3897                        | 45.7897                            | -45             | //           | 20            | M            | CW          | 9              |
|           | 218.6 $\pm$ 0.5                 | 45.7                               | -125            | $\perp$      | 12            | VW           | WG          | 12             |
| 9P46      | 344.9 $\pm$ 0.5                 | 29.0                               | +10             | $\perp$      | 11            | VW           | WG          | 12             |
|           | 436.0 $\pm$ 0.5                 | 22.9                               | -50             | $\perp$      | 11            | W            | WG          | 12             |
|           | 65.5174                         | 152.6313                           | +40             | //           | 33            | M            | CW          | 9              |
| 9P50      | 62.1328                         | 160.9456                           | *               | //           | 31            |              | CW          | 8              |
|           | 73.6905                         | 135.7026                           | *               | //           | 31            |              | CW          | 8              |
| 9P52      | 46.7929                         | 213.7076                           | -34             | //           | 20,27         | W,S          | CW          | 9,28           |
|           | 446.2                           | 22.4                               |                 | //           | 12,20         | W            | CW          | 12,28          |
| 10R54     | 69.6 $\pm$ 0.5                  | 143.7                              |                 | //           | 17            |              | CW          | 8              |
| 10R52     | 101.3778                        | 98.6410                            |                 | //           | 17            |              | CW          | 8              |
| 10R48     | 118.1 $\pm$ 0.5                 | 84.7                               |                 | //           | 13            |              | CW          | 8              |
| 10R44     | 109.9737                        | 90.9308                            |                 | // $\perp$   | 16            | W,S          | CW          | 15,23,31       |
|           | 239.8404                        | 41.6944                            |                 | //           | 13,27         | M            | CW          | 22,23,31       |
| 10R42     | 735 $\pm$ 2                     | 13.6                               |                 |              | 12            | W            | CW          | 28             |
|           | 90.1 $\pm$ 0.5                  | 111.0                              |                 | //           | 22            | W            | CW          | 10             |
|           | 140.9090                        | 70.9678                            |                 | $\perp$      |               | W            | CW          | 11,23          |
| 10R40     | 141.2 $\pm$ 0.5                 | 70.8                               |                 | //           | 47            | S            | CW          | 9              |
|           | 249.1 $\pm$ 0.5                 | 40.1                               |                 | //           | 52            | W            | CW          | 9              |
| 10R38     | 68.8646                         | 145.2124                           | *               | //           | 40            |              | CW          | 8              |
|           | 95.3406                         | 104.8872                           | *               | $\perp$      | 27            |              | CW          | 8              |
|           | 249.5                           | 40.1                               |                 | //           | 9,11          | W            | CW          | 12,28          |
| 10R36     | 48.7754                         | 205.0214                           | *               | //           | 39            |              | CW          | 8              |
|           | 60.6220                         | 164.9565                           | *               | $\perp$      | 51            |              | CW          | 8              |
| 10R34     | 131.2 $\pm$ 0.4                 | 76.2                               |                 |              | 40            | W            | CW          | 28             |
|           | 53.2193                         | 187.9018                           |                 | //           | 35            |              | CW          | 8              |
|           | **223.7 $\pm$ 0.7               | 44.7                               |                 |              | 7             | W            | CW          | 28             |
| 10R28     | 238 $\pm$ 1                     | 42.0                               |                 | //           | 31            | VW           | CW          | 22             |
|           | 50.2 $\pm$ 0.5                  | 199.2                              |                 | //           | 37            |              | CW          | 8              |
| 10R26     | 88.8 $\pm$ 0.5                  | 112.6                              |                 | //           | 20            |              | CW          | 8              |
| 10R22     | 77.9 $\pm$ 0.4                  | 128.4                              |                 |              | 15            |              | CW          | 27             |
|           | 137.6 $\pm$ 0.2                 | 72.7                               |                 | // $\perp$   | 15,27         | M,S          | CW,ST       | 23,24,27,28,29 |
| 10R14     | **225 $\pm$ 1                   | 44.4                               |                 | //           | 15            | W            | CW          | 23,27          |
|           | 351 $\pm$ 1                     | 28.5                               |                 |              | 4             | W            | CW          | 28             |
|           | 172.6 $\pm$ 0.9                 | 57.9                               |                 | //           | 20            |              | CW          | 27             |
| 10P04     | 51.4 $\pm$ 0.5                  | 194.6                              |                 | $\perp$      | 13            |              | CW          | 8              |
|           | 94.7 $\pm$ 0.5                  | 106.6                              | -10             | $\perp$      | 20            |              | WG          | 13             |
| 10P08     | 173.8 $\pm$ 0.5                 | 57.5                               | 80              | //           | 20            |              | WG          | 13             |
|           | 526.8 $\pm$ 0.5                 | 19.0                               | 80              | $\perp$      | 15            |              | WG          | 13             |
| 10P16     | 192.9 $\pm$ 0.5                 | 51.8                               | 70              | //           | 20            |              | WG          | 13             |
| 10P18     | 279.6 $\pm$ 0.5                 | 35.8                               | -10             | //           | 33            | VW           | CW,WG       | 13,22,28       |
|           | 283.2 $\pm$ 0.8                 | 35.3                               |                 |              | 13            | M            | CW          | 28             |
| 10P22     | 129.5 $\pm$ 0.5                 | 77.2                               | 80              | //           | 21            |              | WG          | 13             |
|           | 219.5 $\pm$ 0.5                 | 45.6                               | 80              | $\perp$      | 21            |              | WG          | 13             |
| 10P24     | 131.2 $\pm$ 0.5                 | 76.2                               | -70             | //           | 27            |              | WG          | 13             |
|           | 293.7 $\pm$ 0.5                 | 34.0                               | -70             | $\perp$      | 21            |              | WG          | 13             |

| Pump Line | Laser Line<br>( $\mu\text{m}$ ) | Laser Line<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Offset<br>(MHz) | Rel.<br>Pol. | Press<br>(Pa) | Rel.<br>Int. | Observation | Reference |
|-----------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-----------|
| 10P26     | 135.5 $\pm$ 0.5                 | 73.8                               | -50             | //           | 4.21          | M            | CW,ST,WG    | 13,24     |
|           | 237.2 $\pm$ 0.5                 | 42.1                               | 10              | //           | 27            |              | WG          | 13        |
|           | 237.6 $\pm$ 0.5                 | 42.1                               | -50             | $\perp$      | 19            |              | WG          | 13        |
|           | 315.6 $\pm$ 0.5                 | 31.7                               | -50             | //           | 23            |              | WG          | 13        |
| 10P36     | 163.2 $\pm$ 0.5                 | 61.3                               | -40             | //           | 27            |              | WG          | 13        |
|           | 240.0                           | 41.7                               | -40             | $\perp$      | 35            |              | WG          | 13        |
|           | 164.2 $\pm$ 0.5                 | 60.9                               | 20              | //           | 5.20          | W            | CW,WG       | 13,28     |
| 10P38     | 96.9 $\pm$ 0.5                  | 103.2                              | -40             | //           | 33            |              | WG          | 13        |
| 10P40     | 149.0 $\pm$ 0.5                 | 67.1                               | -40             | $\perp$      | 27            |              | WG          | 13        |
| 10P44     | 173.5 $\pm$ 0.5                 | 57.6                               | -20             | //           | 13,27         | W            | CW,WG       | 13,28     |
|           | 216.3 $\pm$ 0.5                 | 46.2                               | 50              | //           | 24            |              | WG          | 13        |
|           | 164.0 $\pm$ 0.5                 | 61.0                               | 0               | $\perp$      | 20            |              | WG          | 13        |
| 10P46     | 182.2 $\pm$ 0.5                 | 54.9                               | 0               | //           | 13,27         | M            | CW,WG       | 13,28     |
| 10P52     | 784 $\pm$ 2                     | 12.8                               |                 |              | 11            | W            | CW          | 28        |
|           | 84.8 $\pm$ 0.5                  | 117.9                              | 50              | //           | 40            |              | WG          | 13        |
|           | 137.8 $\pm$ 0.5                 | 72.6                               | 50              | $\perp$      | 40            |              | WG          | 13        |
|           | 205.7 $\pm$ 0.5                 | 48.6                               | 50              | //           | 24            |              | WG          | 13        |
|           | 409.8 $\pm$ 0.5                 | 24.4                               | 50              | $\perp$      | 24            |              | WG          | 13        |
|           | 207.1788                        | 48.2675                            | 0               | //           | 24,40         |              | CW,WG       | 8,13      |
| 10P58     | 87.2218                         | 114.6502                           |                 | //           | 32            |              | CW          | 8         |
| 10P60     | 58.9 $\pm$ 0.5                  | 169.8                              |                 | //           | 16            |              | CW          | 8         |
| 9SR07     | 113.5 $\pm$ 0.3                 | 88.1                               |                 |              | 5             | M            | CW          | 28        |
|           | 306.5 $\pm$ 0.9                 | 32.6                               |                 |              | 13            | W            | CW          | 28        |
| 9SP13     | 61.6739                         | 162.1430                           |                 | //           | 23            |              | CW          | 8         |
| 9SP15     | 70.1417                         | 142.5685                           | *               | //           | 13            |              | CW          | 8         |
|           | 77.4416                         | 129.1296                           | *               | $\perp$      | 11            |              | CW          | 8         |
| 9SP17     | 58.3 $\pm$ 0.5                  | 171.5                              |                 | $\perp$      | 9             |              | CW          | 8         |
| 10SP31    | 152.3639                        | 65.6315                            |                 | //           | 11            |              | CW          | 8         |
| 9HP14     | 55.3 $\pm$ 0.5                  | 180.8                              |                 | //           | 12            |              | CW          | 8         |
| 9HP18     | 230.7135                        | 43.3438                            | +20             | //           | 20            | S            | CW          | 9         |
| 9HP22     | 85.7604                         | 116.6039                           | *               | //           | 11            |              | CW          | 8         |
|           | 117.4 $\pm$ 0.5                 | 85.2                               | *               | $\perp$      | 12            |              | CW          | 8         |
|           | 148.5 $\pm$ 0.5                 | 67.3                               | *               | //           | 21            |              | CW          | 8         |
| 10HR25    | 125.8419                        | 79.4648                            |                 | //           | 11            |              | CW          | 8         |
| 10HP16    | 106.8565                        | 93.5835                            | -10             | //           | 25,39         |              | CW,WG       | 8,13      |
|           | 220.7 $\pm$ 0.5                 | 45.3                               | -10             | $\perp$      | 27            |              | WG          | 13        |
| 10HP17    | 78.3 $\pm$ 0.5                  | 127.7                              | 50              | //           | 24            |              | WG          | 13        |
|           | 107.3 $\pm$ 0.5                 | 93.2                               | 50              | $\perp$      | 33            |              | WG          | 13        |
| 10HP21    | 126.2076                        | 79.2345                            |                 | //           | 21            |              | CW          | 8         |
|           | 221.1 $\pm$ 0.5                 | 45.2                               | 40              | //           | 13,28         | M            | CW,WG       | 13,28     |
|           | 236.4 $\pm$ 0.5                 | 42.3                               |                 | //           | 35            |              | WG          | 13        |
| 10HP22    | 294.7 $\pm$ 0.9                 | 33.9                               |                 |              | 13            | M            | CW          | 28        |
|           | 42.6 $\pm$ 0.5                  | 234.7                              | *               | //           | 17            |              | CW          | 8         |
|           | 141.3 $\pm$ 0.5                 | 70.8                               | *               | //           | 24            |              | CW          | 8         |
|           | 210.8 $\pm$ 0.5                 | 47.4                               | 80              | //           | 33            |              | WG          | 13        |
|           | 244.1 $\pm$ 0.5                 | 41.0                               | 0               | //           | 20,33         | W            | CW,WG       | 13,28     |
|           | 307.0 $\pm$ 0.5                 | 32.6                               | 0               | $\perp$      | 20,31         | M            | CW,WG       | 13,28     |
| 10HP25    | 227.6103                        | 43.9347                            | 0               | //           | 27,33         | S            | CW,WG       | 8,13,28   |
|           | 235.9 $\pm$ 0.7                 | 42.4                               |                 |              | 16            | M            | CW          | 28        |
|           | 462.8 $\pm$ 0.5                 | 21.6                               | 0               | $\perp$      | 31            |              | WG          | 13        |
| 10HP26    | 53.3 $\pm$ 0.5                  | 187.6                              | 50              | $\perp$      | 11,35         |              | CW,WG       | 8,13      |
|           | 236.8 $\pm$ 0.5                 | 42.2                               | 50              | //           | 28            |              | WG          | 13        |
| 10HP27    | 76.3806                         | 130.9234                           | 0               | $\perp$      | 31,57         |              | CW,WG       | 8,13      |
| 10HP30    | 140.4 $\pm$ 0.4                 | 71.2                               | 10              | //           | 13,40         | S            | CW,WG       | 13,28     |
| 10HP32    | 189.6 $\pm$ 0.5                 | 52.7                               | 30              | $\perp$      | 20            |              | WG          | 13        |
|           | 289.0 $\pm$ 0.5                 | 34.6                               | 30              | //           | 20            |              | WG          | 13        |
| 10HP34    | 281.5 $\pm$ 0.5                 | 35.5                               | 40              | //           | 16            |              | WG          | 13        |
|           | 292.4 $\pm$ 0.5                 | 34.2                               | 40              | //           | 20            |              | WG          | 13        |
| 10HP35    | 46.7 $\pm$ 0.5                  | 214.1                              |                 |              | 12            |              | CW          | 8         |
| 10HP37    | 173.7850                        | 57.5424                            | -10             | //           | 11,16         |              | CW,WG       | 8,13      |
|           | 331.4 $\pm$ 0.5                 | 30.1                               | -10             | //           | 16            |              | WG          | 13        |
|           | 367.2 $\pm$ 0.5                 | 27.2                               | -10             | $\perp$      | 16            |              | WG          | 13        |
| 10HP38    | 92.2 $\pm$ 0.5                  | 108.5                              |                 | //           | 13            |              | CW          | 8         |
| 10HP41    | 204.6 $\pm$ 0.5                 | 48.9                               |                 | //           | 17            |              | CW          | 8         |
| 10HP46    | 173.7540                        | 57.5526                            |                 | //           | 11            |              | CW          | 8         |
| 13-9R28   | 86.7 $\pm$ 0.3                  | 115.3                              |                 |              | 13            | VS           | SEA         | 25        |
| 13-9R24   | 917 $\pm$ 3                     | 10.9                               |                 |              | 13            | M            | SEA         | 25        |
| 13-9P22   | 74.4 $\pm$ 0.4                  | 134.4                              |                 | //           | 13            |              | CW          | 27        |
| 13-9P24   | 218 $\pm$ 1                     | 45.9                               |                 | //           | 8             |              | CW          | 27        |
|           | 321 $\pm$ 2                     | 31.2                               |                 | $\perp$      | 8             |              | CW          | 27        |
| 13-10P12  | 91.1 $\pm$ 0.5                  | 109.8                              |                 | $\perp$      | 13            |              | CW          | 27        |
| 18-9P40   | 55.6 $\pm$ 0.3                  | 179.9                              |                 | $\perp$      | 11            |              | CW          | 27        |
| 18-10R14  | 172.7 $\pm$ 0.9                 | 57.9                               |                 | //           | 13            |              | CW          | 27        |
| 18-10R22  | 210 $\pm$ 1                     | 47.6                               |                 |              | 13            |              | CW          | 27        |
| N2O-R22   | 139.8 $\pm$ 0.4                 | 71.5                               |                 |              | 4             | W            | CW,ST       | 24        |

## References

1. T.Y. Chang and T.J. Bridges. Optics Communication 1, no. 9, 423-426 (1970).
2. S.F. Dyubko, V.A. Svich, and L.D. Fesenko. Sov. Phys. Tech. Phys. 18, no. 8, 1121 (1974)
3. M. Inguscio, F. Strumia, J.O. Henningsen, in "Optically Pumped Far Infrared laser", edited by K.J. Button, M. Inguscio, F. Strumia, Plenum Press, v2, N.Y., 1984.
4. N.G. Douglas. "Millimeter and Submillimeter Wavelength Lasers". Springer Verlag, 1989.
5. M. Inguscio, A. Moretti, and F. Strumia. Optics Communication 30, no. 3, 355-360 (1979).
6. D. Pereira, J.C.S. Moraes, E.M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, C.A. Massa. Int. Journal of Infrared and MM Waves 15, no. 1, 1-44 (1994).
7. S.C. Zerbetto, and E.C.C. Vasconcellos. Int. Journal of Infrared and MM Waves 15, no. 15, 889-993 (1994).
8. E.M. Telles, L.R. Zink, and K.M. Evenson. Int. Journal of Infrared and MM Waves, 20, no. 5, 741-758 (1999).
9. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, and K.M. Evenson. Int. Journal of Infrared and MM Waves, 21, no. 4, 477-483 (2000).
10. E.C.C. Vasconcellos, C. Dirocco, B. Chuzles, J. Knier, J. Schwalbe, D. Sutton, M. Jackson. Applied Physics B 77, no. 1, 97-99 (2003)
11. 29. M. Jackson, P. Noffke, L.R. Zink. Applied Physics B 78, 273-274 (2004).
12. L.F.L. Costa, F.C. Cruz, J.C.S. Moraes, and D. Pereira. "New FIR laser lines from CH<sub>3</sub>OD methanol deuterated isotope". Accepted in the IEEE J. Quantum Electronics.
13. A. De Michele, G. Carelli, A. Moretti, F. Strumia, D. Pereira. "A new pulsed CO<sub>2</sub> laser yielding new FIR laser lines from CH<sub>3</sub>OD pumped by the 10P and 10HP lines. Accept in the J. Phys. B-Atomic, Molecular and Optical Phys.
14. F.C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P.A.M. Vazquez, Y. Hase, and F. Strumia. Journal of Molecular Spectroscopy 156, 22-38 (1992).
15. S. Kon, T. Yano, E. Hagiwara and H. Hirose. Japan J. Appl. Phys. 14, no. 11, 1861-1862 (1975).
16. B.L. Bean and S. Perkowitz. Optics Letters 1, no. 6, 202-204 (1977).

# New Far-Infrared Laser Lines From CH<sub>3</sub>OD Methanol Deuterated Isotope

L. F. L. Costa, F. C. Cruz, J. C. S. Moraes, and D. Pereira

**Abstract**—We report on a study of the CH<sub>3</sub>OD molecule in a search for new far-infrared (FIR) laser lines. For optical pumping of large offset vibrational absorption transitions, a continuous-wave waveguide CO<sub>2</sub> laser with 300 MHz tunability around each line was used for the first time. As a consequence, 17 new far-infrared laser emissions were observed. For these lines, we also present data on wavelength, intensity, offset, relative polarization, and optimum operation pressure.

**Index Terms**—CH<sub>3</sub>OD, far-infrared (FIR) laser emission.

## I. INTRODUCTION

IT IS WELL KNOWN that methanol is the most important lasing molecule in the far-infrared (FIR) spectral region. The main reason for its success as a laser medium is the excellent overlap of the strong absorbing C–O stretching mode with emission lines of the CO<sub>2</sub> laser, the most used optical pumping source. The substitution of H by D, <sup>12</sup>C by <sup>13</sup>C, or <sup>16</sup>O by <sup>18</sup>O in methanol does not significantly shift this absorption and, as a consequence, all methanol isotopes are also efficient sources of FIR laser lines [1], [2]. In particular, the C–O stretch band in CH<sub>3</sub>OD is shifted by only 4.9 cm<sup>-1</sup>, in comparison to CH<sub>3</sub>OH [3]. Until the reviews on deuterated methanol isotopes presented in 1994 [2], [4], 122 FIR laser lines have been observed from CH<sub>3</sub>OD. After 1994, only [5] and [6] have reported FIR laser lines from this molecule, increasing the total number to 174. In addition, only single-frequency CO<sub>2</sub> lasers with 100 MHz maximum tunability have been used for optical pumping so far. For this reason, we have reinvestigated this molecule using, for the first time, a CO<sub>2</sub> laser with 300 MHz tunability.

## II. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental apparatus consists of a 50-cm long waveguide CO<sub>2</sub> pump laser and a Fabry–Perot FIR laser cavity. The CO<sub>2</sub> laser has a 150-lines/mm grating that allows the selection of emission lines. For fine frequency tuning, a piezoelectric transducer mounted on the laser output mirror is used. The laser can be operated continuous-wave (CW) or in long-pulse regime. In this last case, by electronically chopping the discharge current, pulses from 30 to 150 μsec can be obtained at repetition rates from 800 to 1200 Hz and peak output powers

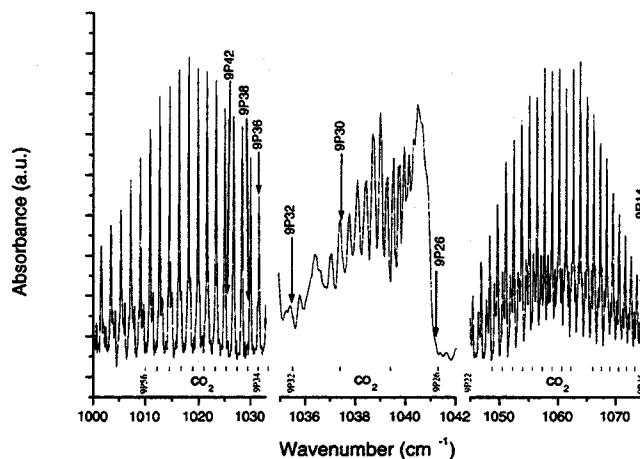


Fig. 1. Absorption spectrum of CH<sub>3</sub>OD C–O stretch band (resolution 0.125 cm<sup>-1</sup>) in good coincidence with 9P and 9R CO<sub>2</sub> bands.

over 100 W on most lines. A detailed description of this laser can be obtained in [7].

The FIR laser cavity is formed by two gold-coated copper concave mirrors ( $R = 1.4$  m) separated by 1 m. One of these mirrors is fixed while the other is coupled to a micrometer which allows tuning of the longitudinal modes of the FIR laser. For each wavelength measurement, the cavity was scanned over several longitudinal modes and the intensity was plotted as a function of cavity length. This allows determination of the FIR laser wavelengths with an uncertainty of  $\pm 0.5$  μm. The FIR output power is detected by a Golay cell, after being coupled out by a 45° mirror that can be moved transverse to the axis of the FIR laser cavity. The laser also has an internal electric microphone used for optoacoustic (OA) detection. The OA signal is used for tuning the CO<sub>2</sub> laser frequency into the CH<sub>3</sub>OD absorption. Our CH<sub>3</sub>OD sample is from Aldrich Chemical Company, with an isotopic purity of 99%.

## III. RESULTS AND COMMENTS

In our investigation we used as starting point an absorption spectrum of the C–O stretch band (Fig. 1), obtained at a resolution of 0.125 cm<sup>-1</sup>, to search for new FIR laser lines. This absorption band is in good coincidence with CO<sub>2</sub> emission lines of the 9.4-μm band. The FIR laser action in the CH<sub>3</sub>OD occurred at the marked lines in Fig. 1. We have also used the OA signals as references to search for new FIR laser lines. The CO<sub>2</sub> output powers in the middle of the 9P and 9R branches were near 4 and 3 W, respectively. To avoid laser lines from the normal, nondeuterated species, a small flux of

Manuscript received February 2, 2004; revised March 22, 2004. This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP (CEPOF).

L. F. L. Costa, F. C. Cruz, and D. Pereira are with the Instituto de Física Gleb Wataghin, State University of Campinas (UNICAMP), 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

J. C. S. Moraes is with Depto de Física e Química, (UNESP), Campus de Ilha Solteira, 15.385-000 Ilha Solteira, São Paulo, Brazil.

Digital Object Identifier 10.1109/JQE.2004.830195

TABLE I  
FIR LASER LINES FROM CH<sub>3</sub>OD

| Pump Line | Laser Line<br>( $\mu\text{m}$ ) | Laser Line<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Offset<br>(MHz) | Rel.<br>Pol. | Press<br>(Pa) | Rel.<br>Int. | Observation | Reference |
|-----------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-----------|
| 9R14      | 123.3 $\pm$ 0.5                 | 81.1                               | -60             | $\perp$      |               | M            | WG          | New       |
|           | 338.4 $\pm$ 0.5                 | 29.6                               | +139            | $\perp$      | 15            | M            | WG          | New       |
| 9P26      | 101.6 $\pm$ 0.5                 | 98.4                               | +50             | //           | 20,32         | M,VS         | CW, WG      | 2         |
|           | 117.2271                        | 85.3045                            | +10             | //           | 9,31          | M,VS         | CW, WG, ST  | 2         |
|           | 118.0 $\pm$ 0.5                 | 84.7                               | -136            | $\perp$      | 12            | W            | WG          | New       |
|           | 152.0 $\pm$ 0.5                 | 65.8                               | -140            | //           | 13            | W            | WG          | New       |
| 9P30      | 72.9 $\pm$ 0.5                  | 137.2                              | -140            | $\perp$      | 12            | M            | WG          | New       |
|           | 83.4 $\pm$ 0.5                  | 119.9                              | -125            | $\perp$      | 11            | W            | WG          | New       |
|           | 119.5 $\pm$ 0.5                 | 83.7                               | -140            | //           | 11            | M            | WG          | New       |
|           | 167.5036                        | 59.7002                            | -10             | $\perp$ //   | 7,11          | M            | CW, WG      | 2         |
|           | 319.3 $\pm$ 0.5                 | 31.3                               | +130            | $\perp$      | 16            | S            | WG          | New       |
|           | 352.6 $\pm$ 0.5                 | 28.4                               | -140            | $\perp$      | 13            | M            | WG          | New       |
| 9P32      | 158.6 $\pm$ 0.5                 | 63.0                               | -70             | //           | 11            | VW           | WG          | New       |
|           | 279.4                           | 35.8                               | +5              | $\perp$      | 12            | W, M         | CW, WG      | 2         |
| 9P36      | 171.2 $\pm$ 0.5                 | 58.4                               | -135            | $\perp$      | 12            | W            | WG          | New       |
|           | 322.8 $\pm$ 0.5                 | 31.0                               | -138            | $\perp$      | 15            | S            | WG          | New       |
| 9P38      | 192.2 $\pm$ 0.5                 | 52.0                               | -60             | //           | 12            | W            | WG          | New       |
| 9P42      | 93.7 $\pm$ 0.5                  | 106.7                              | -140            | $\perp$      | 11            | W            | WG          | New       |
|           | 218.6 $\pm$ 0.5                 | 45.7                               | -125            | $\perp$      | 12            | VW           | WG          | New       |
|           | 344.9 $\pm$ 0.5                 | 29.0                               | +10             | $\perp$      | 11            | VW           | WG          | New       |
|           | 436.0 $\pm$ 0.5                 | 22.9                               | -50             | $\perp$      | 11            | W            | WG          | New       |

CH<sub>3</sub>OD through the laser cavity was maintained. Seventeen new emission lines have been observed and are listed in Table I. For each one, we report the wavelength, offset of the pumping transition with respect to the center frequency of the CO<sub>2</sub> emission, the relative polarization with respect to the CO<sub>2</sub> laser, the optimum operation pressure, and, also the relative intensity. The relative polarization was measured using a metal mesh polarizer. The transferred Lamb-dip technique [8] was used to obtain the absorption offset frequencies. The relative intensity is given as strong (S), medium (M), and weak (W). An S line is expected to provide a power larger than 1 mW for 10 W of pumping, when all parameters (pump laser, FIR resonator, coupling mirror, pressure, etc.) have been optimized. Correspondingly, an M line gives a power in the 0.1–1-mW range, and a W line a power below 0.1 mW.

The CO<sub>2</sub> pump line that was more interesting to work with was the 9P30, as shown in Fig. 2. This pump line has a good coincidence with a strong absorption in the dense Q branch spectral region of CH<sub>3</sub>OD, as can be seen in Fig. 1. With only this CO<sub>2</sub> pump line, we could observe six FIR laser lines at four different offsets, from which only the 167.5  $\mu\text{m}$  one has been reported previously [2]. This old line has an offset of +10 MHz. Three new lines at 72.9, 119.5, and 352.6  $\mu\text{m}$  oscillate at the same offset of -140 MHz, one new line of wavelength 83.4  $\mu\text{m}$  has a -125 MHz offset and a new line at 319.3  $\mu\text{m}$  oscillate at +130 MHz. For all lines, the offset measurements were determined through the transferred Lamb-dip [8].

We have also measured the offsets of four previously reported lines: 101.6 and 117.2  $\mu\text{m}$  pumped by 9P(26), 167.5  $\mu\text{m}$

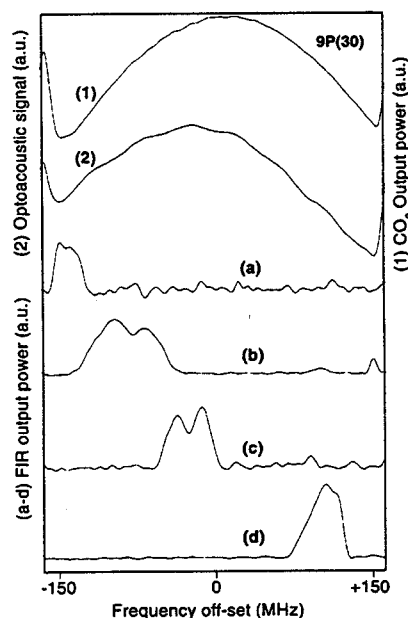


Fig. 2. OA spectrum and FIR laser lines corresponding to the 9P(30) CO<sub>2</sub> line. 1) CO<sub>2</sub> output power curve. 2) OA absorption spectrum. (a) FIR laser emission and transferred Lamb-dip at -140 MHz. (b) At -125 MHz. (c) At -10 MHz. (d) At +130 MHz.

pumped by 9P(30), and 279.3  $\mu\text{m}$  pumped by 9P(32). The polarization of the 167.5- $\mu\text{m}$  line, pumped by 9P30, has been determined to be different from the one reported in [9].

## IV. CONCLUSION

We reported 17 new FIR laser lines from the  $\text{CH}_3\text{OD}$  molecule, using, for the first time, a large tunability CW waveguide  $\text{CO}_2$  laser. This number represents a 10% increase on the total number of FIR laser lines known for this methanol isotope. For all lines, it is given the wavelength, polarization, offset, relative intensity, and optimum operation pressure. Their wavelengths range from 72.9 to 436  $\mu\text{m}$ .

## REFERENCES

- [1] G. Moruzzi, J. C. S. Moraes, and F. Strumia, "Far-infrared laser lines and assignment of  $\text{CH}_3\text{OH}$ : A review," *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 13, no. 9, pp. 1269–1312, 1992.
- [2] D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, and C. A. Massa, "A review of optically pumped far-infrared laser lines from methanol isotopes," *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 15, no. 15, pp. 1–44, 1994.
- [3] F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P. A. M. Vazquez, Y. Hase, and F. Strumia, "The infrared absorption spectra and normal coordinate analysis of  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  and  $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ," *J. Molecular Spectroscopy*, vol. 156, pp. 22–38, 1992.
- [4] S. C. Zerbetto and E. C. C. Vasconcellos, "Far infrared laser lines produced by methanol and its isotopic species: A review," *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 15, no. 5, pp. 889–933, 1994.
- [5] E. M. Telles, L. R. Zink, and K. M. Evenson, "New optically pumped FIR laser lines and frequency measurements from  $\text{CH}_3\text{OD}$ ," *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 20, no. 5, pp. 741–758, 1999.
- [6] E. C. C. Vasconcellos, S. C. Zerbetto, L. R. Zink, and K. M. Evenson, "Optically pumped far-infrared laser lines of methanol isotopomers:  $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $^{12}\text{CH}_3\text{OD}$  and  $^{12}\text{CH}_2\text{DOH}$ ," *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 21, no. 4, pp. 477–483, 2000.
- [7] E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, and F. Strumia, "New FIR laser lines from  $\text{CD}_3\text{OD}$  optically pumped by a  $\text{CO}_2$  waveguide laser," *Appl. Phys. B Photophys. Laser Chem.*, vol. 52, pp. 36–41, 1991.
- [8] M. Inguscio, A. Moretti, and F. Strumia, "IR-FIR transferred Lamb-dip spectroscopy in optically pumped molecular laser," *Opt. Commun.*, vol. 30, no. 3, pp. 355–360, 1979.

- [9] S. F. Dyubko, V. A. Svich, and L. D. Fesenko, "Submillimeter  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{OD}$  lasers with optical pumping," *Sov. Phys.—Tech. Phys.*, vol. 18, no. 8, p. 1121, 1974.

L. F. L. Costa received the M.Sc. degree in physics with work on molecular spectroscopy from the State University of Campinas (UNICAMP), Brazil, in 2003. He is currently pursuing the Ph.D. degree, studying molecular lasers and cooling and trapping of neutral Calcium.

F. C. Cruz was born in Recife, Brazil, in 1966.

In 1997, he joined the Physics Institute at the State University of Campinas (UNICAMP), where he is currently an Associate Professor working on laser cooling and trapping of neutral Calcium. His main research interests include high-resolution and precision spectroscopy, laser stabilization, and atomic clocks.

J. C. S. Moraes was born in Araçatuba, São Paulo, Brazil, on July 4, 1954.

He is currently an Associate Professor at the Physics and Chemistry Department at Campus of Ilha Solteira (UNESP). His current research interests include molecular spectroscopy and phase transition in ceramics although FTIR spectroscopy.

D. Pereira was born in Botucatu, São Paulo, Brazil, on July 16, 1955.

He is currently a Full Professor at the Quantum Electronics Department of the Physics Institute at the State University of Campinas (UNICAMP). His current research interests include high-resolution atomic and molecular spectroscopy using lasers.