

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Mestrado defendida pela aluna Georgina M.R.S. Luis, e aprovada pela comissão julgadora. 05/96. Daniel Pereira

**Espectroscopia à Transformada
de Fourier do Ácido Fórmico:
Aplicação à Geração de
Transições Laser no IVL**

Georgina Maria Rodrigues de Sales Luis

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.**

- Maio 1996 -

Banca Examinadora

Prof. Dr. Daniel Pereira (Orientador) - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. João Carlos Silos de Moraes - UNESP/ Ilha Solteira

Prof. Dr. Carlos Ferrari - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio - IFQSC/USP

Prof Dr. Antônio Manoel Mansanares -IFGW/UNICAMP

PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE

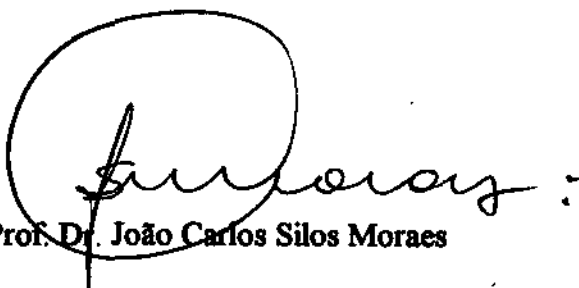
GEORGINA MARIA RODRIGUES DE SALES LUIS

DATA: 03 / 05 / 96

BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Daniel Pereira (Orientador)



- Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes



- Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari

Ofereço especialmente ao meu Pai, mestre e amigo António (em memória), à minha mãe Margarida e aos meus irmãos Guida, Ana Maria e José Pedro.

Agradecimentos

Este trabalho contou com a participação direta ou indireta de algumas pessoas, sem as quais não seria possível a realização deste trabalho. Agradecimento especial:

- À Marina pela colaboração na digitação.
- Ao Zé Carlos e Roberto pelos trabalhos de vidraria.
- Ao Charles pelos desenhos urgentes.
- À Cora, Melita, Regina (secretaria - DEQ) e Maria Inês, Márcia e Armando (secretaria da Pós Graduação), pela cooperação e dedicação nos serviços de secretaria.
- À Cleide, Carolina e D. Breda (diretoria), pelo carinho e atenção com que sempre me atenderam.
- Aos funcionários da biblioteca pela paciência e cooperação.
- À Miyoko (DEQ) e Angela (biblioteca), pela força nos momentos difíceis, paciência e principalmente pela amizade.
- Ao técnico J. Polaquini, pela competência técnica e dedicação.
- Ao técnico Maurício Arruda pela competência e presteza, durante todo trabalho.
- Ao João Batista pelos trabalhos de mecânica.
- Ao CNPQ, FAPESP, FAEP e B.B. pelo apoio financeiro.
- Ao Professor Sérgio Zílio pela colaboração e ajuda na utilização do espectrômetro à Transformada de Fourier.
- Aos companheiros de laboratório: ao Edjar pela grande ajuda, ensinamentos, paciência e amizade; ao Marivaldo pela sustentação em momentos difíceis e pela amizade; ao Ronaldo pela descontração, paciência e grande ajuda na fase final, ao Catalani, Guilherme e Germano por todo auxílio.
- Ao Professor Artêmio Scalabrin, pelo apoio durante todo o trabalho.
- Ao Professor Daniel Pereira pela oportunidade de realizar este trabalho, conhecimento científico, discussões e críticas construtivas.
- Aos amigos Christian, Leide, Álvaro, Luis, Marcelo, Júlio, pela força e amizade.
- Ao Sr. Antonio, Vera e Malú, meus pais brasileiros, por todos os ensinamentos, amor e amizade.
- Ao Miguel pela compreensão, apoio e afeto.
- A Deus e a Jesus, que me permitiram este estágio tão importante neste País, que tanto me ofereceu, por todo auxílio recebido e principalmente pela vida.

Abstract

Formic Acid (HCOOH) and its isotopic species are very important molecules, with several theoretical and experimental spectroscopic studies performed in the microwave and infrared region. There is almost no available infrared data for the ^{13}C isotopes. In this work, we use data of roto-vibrational spectroscopy from the H^{12}COOH e H^{13}COOH isotopes, in the region from 450 cm^{-1} to 5000 cm^{-1} for the determination of: the fundamental vibrational frequencies, the isotopic shifts, for the first time in gas, the J quantum numbers of the main multiplets in the P and R branches of the C-O stretching mode. The spectra were obtained using a Fourier Transform Infrared Spectrometer and they allowed to find IR absorption transition in good coincidence with the CO_2 laser emission spectra. From the optical pumping of these transitions, many new FIR laser lines of large offset could be identified. Their characterization is performed in wavelengths, relative polarization and absorption transition offset measurements.

Resumo

O ácido fórmico (HCOOH) e suas espécies isotópicas são moléculas muito importantes para estudos espectroscópicos teóricos e experimentais na região de microondas e infravermelho. Não há muitos dados disponíveis para o isótopo com ^{13}C . Neste trabalho utilizamos dados de espectroscopia rotovibracional com os isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH , na região de 450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} para determinação: das frequências vibracionais fundamentais para esses isótopos; de produtos isotópicos, obtidos, pela primeira vez em gás; dos valores do número quântico J dos multipletos principais dos ramos P e R de absorção do modo estiramento C-O. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro a Transformada de Fourier e permitiram identificações de transições do ácido fórmico em coincidências com linhas de laser de CO_2 . Pelo bombeamento óptico dessas transições, várias novas linhas laser de grande offset no IVL puderam ser identificadas. Sua caracterização é feita em termos de comprimento de onda, polarização relativa e offset da transição de absorção.

Índice

Capítulo I (Introdução)	1
Capítulo II (Aspectos gerais relativos ao ácido fórmico)	5
2.1 - Coordenadas simétricas	7
2.2 - Polaridade da molécula HCOOH	8
2.3 - Rotação interna dos monómeros de HCOOH	9
2.4 - Hamiltoniana de rotação da molécula HCOOH	10
Capítulo III (Espectros à Transformada de Fourier)	12
3.1 - Introdução	12
3.2 - Resultados experimentais	13
I - Obtenção de espectros	13
II - Espectros observados	24
III - Frequências vibracionais observadas	32
3.3 - Aspectos relativos aos modos vibracionais	34
3.4 - Análise teórica e discussão	38

I - A regra do produto	39
II - Aplicação da regra do produto ao ácido fórmico	40
III - Modelo de vibração-rotação	43
 Capítulo IV - (Lasers no Infravermelho Longínquo bombeados opticamente)	49
4.1 - Características de lasers moleculares bombeados opticamente	52
4.2 - Fontes de bombeamento - lasers de CO ₂	54
4.3 - A molécula H ¹² COOH	55
4.4 - Propriedades de polarização	58
4.5 - Análise dos modos vibracionais ν_6 e ν_8	60
 Capítulo V - (Geração de emissões no Infravermelho Longínquo)	74
5.1 - Espectroscopia fotoacústica	80
5.2 - Emissões laser IVL	84
 Capítulo VI - Conclusões	99

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A região do infravermelho longínquo (IVL), compreendida entre 20 μm e 3 mm conecta a região de microondas e infravermelho. Esta região do espectro eletromagnético foi uma das últimas 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. Logo depois, foram observadas as primeiras emissões laser IVL em meios gasosos excitados por descargas elétricas (Ne, H_2O , D_2O e HCN).

O grande avanço tecnológico nos lasers IVL foi dado com o trabalho de Chang e Bridges [1.1] em 1970. Eles obtiveram emissão estimulada, utilizando CH_3F como meio ativo, excitado opticamente por um laser de CO_2 . Desde então, o bombeamento óptico em moléculas polares com laser de CO_2 tem se mostrado muito eficiente para a geração de radiação laser IVL. Atualmente, existem aproximadamente 2000 transições laser na região de 30 μm a 3 mm [1.2], utilizando-se moléculas poliatômicas, como meio ativo.

Os lasers IVL são a principal fonte de radiação coerente no infravermelho longínquo. Eles são potentes, estáveis e monocromáticos, podendo ser utilizados em diversas áreas, onde é necessário alta resolução, tais como: Espectroscopia Atômica e Molecular, através da análise espectroscópica do próprio meio ativo, e Astrofísica, onde emissões laser IVL tem sido utilizadas como osciladores locais, para detecção heterodina em espécies atômicas e moleculares do espaço interestelar [1.3], em Metrologia, onde são utilizados como padrões secundários em síntese de frequência óptica, ligando a região do microondas ao visível [1.4].

Além do crescimento do número de novas fontes coerentes, houve também o desenvolvimento de técnicas de espectroscopia a alta resolução, como Espectroscopia a Transformada de Fourier, de absorção e emissão saturada (Lamb-Dip), Fotoacústica, Stark e LMR (efeito fecman). Estas técnicas, associadas com o bombeamento óptico, permitem a obtenção de dados a alta resolução, associados às transições de absorção IV e de emissão IVL. Esses dados a alta resolução permitem um melhor entendimento da estrutura roto-vibracional das moléculas usadas como meio ativo.

Numerosos estudos sobre o espectro roto-vibracional do ácido fórmico e suas espécies isotópicas têm sido realizados no passado. Dois tipos de experimentos determinaram um crescente interesse na obtenção de dados espectroscópicos de alta resolução para essas espécies: 1 - A identificação das mesmas em observações interestelares 2 - A utilização dessas moléculas como eficiente meio ativo de lasers no infravermelho longínquo (IVL). O primeiro está associado a uma descoberta muito interessante, devido ao fato do ácido fórmico ter sido o primeiro ácido orgânico a ser detectado no espaço interestelar. Nesse sentido, os astrofísicos necessitam de dados experimentais tão completos e precisos quanto possível, para uma completa análise de observações [1.5]. De fato, mais de duas centenas de transições laser já foram observadas, utilizando-se o H^{12}COOH e suas espécies isotópicas [1.6]. Um ponto de relevância acerca do estudo dessas fontes de laser, é que ele ilustra a contribuição original de espectroscopia de lasers no IVL, para a obtenção de parâmetros moleculares de alta resolução. Isso é ainda mais relevante, quando lembramos que a emissão laser IVL se dá entre níveis puramente rotacionais dentro de estados vibracionais excitados. Isso nos dá motivação suficiente para a realização de um trabalho de espectroscopia vibracional a Transformada de Fourier do ácido fórmico.

Obtivemos os espectros a T.F. dos isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH na região de 450 a 5000 cm^{-1} . Diferentes resoluções (3.0, 0.1 e 0.03 cm^{-1}) foram utilizadas, definidas pelo interesse particular da região observada. Todos os modos vibracionais foram identificados e confrontados com dados existentes na literatura, quanto aos autovalores de energia. Testamos a consistência das frequências observadas, utilizando a regra do produto para ambas as moléculas. Deste forma, obtivemos, pela primeira vez, os produtos isotópicos, em gás para o

isótopo com ^{13}C . Através da análise dos dados espectroscópicos à Transformada de Fourier considerados de alta resolução (0.03 cm^{-1}), determinamos os valores do número quântico J dos multipletos principais dos ramos P e R de absorção do modo estiramento C-O, e também determinamos coincidências entre as linhas de absorção da molécula e de emissão do laser a CO_2 . Esses dados, juntamente com espectros fotoacústicos, são o ponto de partida para a procura de novas linhas laser IVL, utilizando a técnica de bombeamento óptico numa cavidade óptica ressonante.

Neste trabalho, utilizamos um laser de CO_2 , em guia de onda, como fonte de bombeamento óptico para o descobrimento de novas emissões laser IVL de grande offset (dessintonia entre a frequência central do laser CO_2 e da linha de absorção da molécula HCOOH) em H^{12}COOH e H^{13}COOH . Tal laser tem 290 MHz de largura de ganho (os lasers convencionais tem 60 MHz) e foi desenvolvido no nosso laboratório, no grupo de "Lasers e Aplicações". Como consequência identificamos sete novas linhas laser IVL e caracterizamos cerca de 30 linhas laser IVL conhecidas. Essas linhas foram caracterizadas quanto ao comprimento de onda, polarização relativa e offset da transição de absorção e emissão, através da técnica de Lamb-Dip Transferido.

REFERÊNCIAS

- 1.1 - T. Y. Chang, T. J. Bridges and E. G. Burkhard - Appl. Phys. Letter 17, no 6, 249-251 (1970).
- 1.2 - Pereira, C. A. Ferrari, A. Scalabrin - Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, vol 7, 8, 1241-1249 (1986).
- 1.3 - G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia - Appl. Phys. B 45, 97-100 (1988).
- 1.4 - K. M. Evenson, D. A. Jennings, F. R. Petersen, J. S. Wells, R. E. Drullinger - Prog. Quant. Electr., vol 8, 143-151 (1984).
- 1.5 - C. Winnerwisser, E. Churchwell - Astrophys. J. Letters 200, 33 (1975).
- 1.6 - D. Dangoisse, P. Glorieux - "Reviews of Infrared and Millimeter Waves" V2 - 429 (1984) K. J. Button edt. Plenum.

CAPÍTULO II - ASPECTOS GERAIS RELATIVOS AO ÁCIDO FÓRMICO

O ácido fórmico e suas espécies isotópicas são moléculas muito importantes para estudos espectroscópicos teóricos e experimentais na região de microondas e infravermelho.

Estudos de espectroscopia no infravermelho e microondas mostram que o ácido fórmico é uma molécula plana [2.1] da forma:

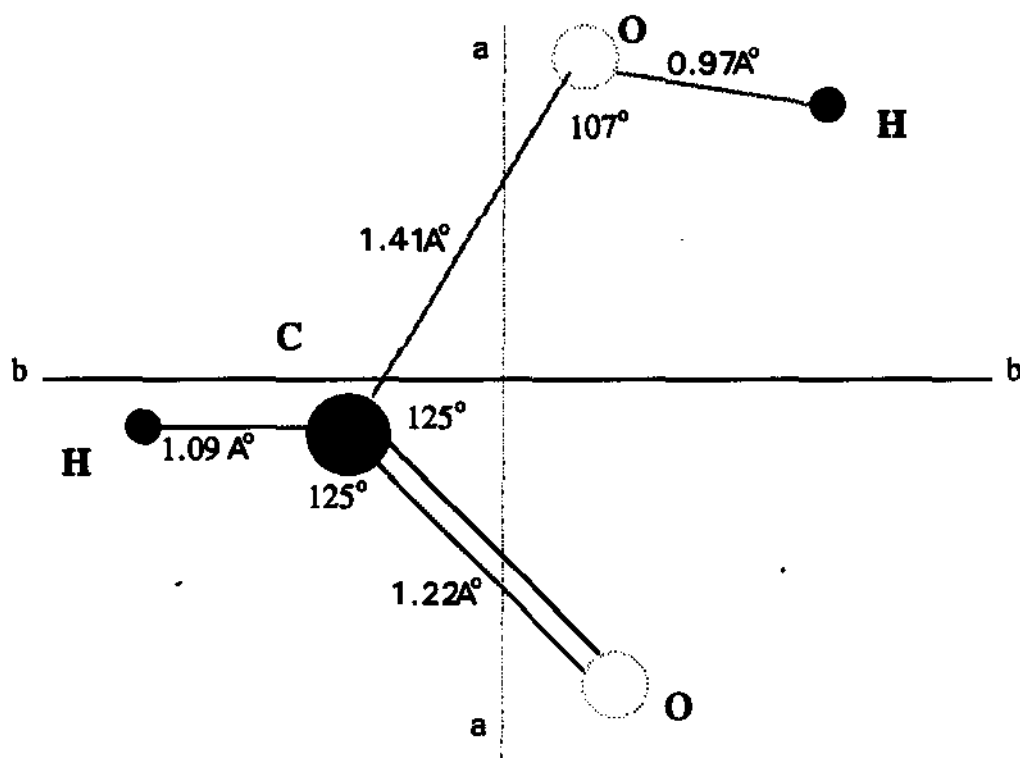


Figura 2.1 - Estrutura da molécula planar HCOOH com seus eixos principais a e b . Os parâmetros geométricos radiais e angulares definindo a estrutura são também mostrados.

Os dois principais eixos a e b do momento de inércia ficam no plano da molécula e o terceiro é perpendicular a esse plano.

Além disso, a molécula é ligeiramente assimétrica, pertencente ao grupo de simetria Cs. Este grupo de simetria possui apenas um plano de simetria e um elemento de simetria. Na tabela 2.1 são mostradas as espécies simétricas para o grupo Cs.

TABELA 2.1

Cs	I	$\sigma(x,y)$	
A'	+1	+1	Tx, Ty, Rz
A''	-1	-1	Tz, Rx, Ry

Onde:

I - identidade

σ - plano de simetria

Tx, Ty, Tz - translação nas direções x, y, z respectivamente

Rx, Ry, Rz - rotação em torno dos eixos x, y, z respectivamente

A' - espécie simétrica

A'' - espécie assimétrica

+1, -1 - elemento simétrico, antisimétrico respectivamente

A molécula de ácido fórmico (HCOOH) possui cinco átomos e nove vibrações fundamentais. Sete vibrações ficam no plano da molécula e duas são perpendiculares ao plano.

Na tabela 2.2 mostramos os modos vibracionais fundamentais do ácido fórmico [2.4].

TABELA 2.2

a'	v1	v (OH)	estiramento O-H
	v2	v (C-H)	estiramento C-H
	v3	v (C=O)	estiramento C=O
	v4	δ (C-H)	deformação angular C-H
	v5	δ (O-H)	deformação angular O-H
	v6	v (C-O)	estiramento C-O
	v7	δ (OCO)	deformação angular OCO
a''	v8	δ (C-H)	deformação angular C-H
	v9	δ (O-H)	torção O-H

2.1 - COORDENADAS SIMÉTRICAS

A geometria dos monómeros de ácido fórmico é conhecida mais precisamente devido aos estudos microondas de Kwei e Curl [2.2], seguidos de Bellet *et al.* [2.3]. Na tabela 2.3 mostramos as coordenadas simétricas, usadas em cálculos de coordenadas normais [2.4].

TABELA 2.3

	Coordenadas simétricas (A')	Geometria (A°)
a'	s1 = Δr_{OH}	rOH = 0,947 (A°)
	s2 = Δr_{CH}	rCH = 1,097 (A°)
	s3 = $\Delta r_{C=O}$	rC=O = 1,228
	s4 = Δr_{C-O}	rC-O = 1,317
	s5 = $\Delta \alpha$	$\alpha = \angle (COH) = 106^\circ 50'$
	s6 = $1/\sqrt{6}[2\Delta\beta + \Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2]$	$\beta = \angle (OCO) = 125^\circ$
	s7 = $1/\sqrt{2}[\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2]$	$\gamma_1 = \angle (O=CH) = 124^\circ 35'$
	s7a = $1/\sqrt{3}[\Delta\beta + \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2]$	$\gamma_2 = \angle (O-CH) = 110^\circ 42'$

2.2 - POLARIDADE DA MOLÉCULA HCOOH

Como dissemos, a molécula de ácido fórmico é plana. Seus principais momentos de inércia I_a , I_b , I_c apresentam a relação:

$$I_a + I_b = I_c$$

Onde:

I_a - momento de inércia ao longo do eixo a

I_b - momento de inércia ao longo do eixo b

I_c - momento de inércia ao longo do eixo c

os eixos a, b - ficam no plano da molécula,

eixo c - perpendicular ao plano de simetria

μ - momento de dipolo elétrico.

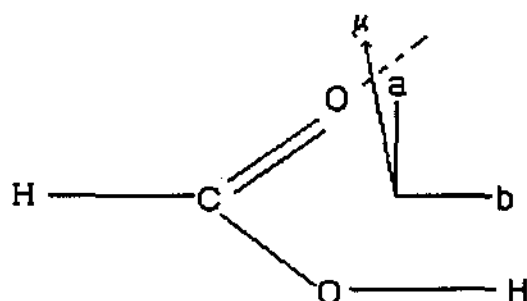


Figura 2.2 - Estrutura da molécula planar HCOOH. O momento de dipolo elétrico mostrado apresenta componentes nos eixos a e b da molécula.

Os principais momentos de inércia I_a , I_b , I_c são obtidos com boa precisão, utilizando-se a aproximação de rotor rígido.

Devemos ressaltar ainda que a molécula de ácido fórmico é polar e portanto, se comporta como um dipolo elétrico. Possui componentes de dipolo ao longo dos eixos a, b e não possui componente de dipolo ao longo do eixo c, por simetria [2.5]. Ver figura 2.2.

2.3 - ROTAÇÃO INTERNA DOS MONÓMEROS DE HCOOH:

Devido à polaridade do ácido fórmico, o grupo O-H sofre uma oscilação torsional sobre o vínculo C-O. Esta torção ocorre sob a influência de um potencial de impedimento.

No limite de barreira infinita para rotação interna, a aproximação de oscilador harmônico é utilizada para estimar o valor da barreira V_0 .

Para o ácido fórmico $V_0 = 3950 \text{ cm}^{-1}$ [2.6]. A alta barreira para a vibração O-H no ácido fórmico, quando comparado com o metanol, indica um grande potencial de impedimento. Este impedimento ocorre devido à estrutura ressonante do ácido fórmico e uma forte interação do hidrogênio do grupo hidroxílico com o oxigênio não ligado. Não é possível um vínculo forte do hidrogênio do grupo hidroxílico com o oxigênio duplamente ligado, por causa da grande distância entre os dois átomos, mas a configuração planar corresponde à energia mínima.

A energia potencial de rotação interna impedida dos monómeros do ácido fórmico na fase vapor pode ser expressa como:

$$2 V = v_1 (1 - \cos \theta) + v_2 (1 - \cos 2 \theta) + v_3 (1 - \cos 3 \theta) + \dots$$

onde:

θ - ângulo de rotação interna

v - barreira de potencial

$\theta = 0$ para o potencial mínimo

2.4 - HAMILTONIANA DE ROTAÇÃO DA MOLÉCULA HCOOH:

A Hamiltoniana que leva em conta a distorção centrífuga no movimento rotacional da molécula é dada pela teoria de Watson, descrita na referência [2.7] e é expressa como:

$$\begin{aligned}
 H = & \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] J_a^2 + \frac{1}{2}(B+C) J^2 + \frac{1}{2}(B+C) J^2 + \frac{1}{2}(B-C)(J_b^2 - J_c^2) - \\
 & - \Delta_J (J^2)^2 - \Delta_{JK} J^2 J_a^2 - \Delta_K J_a^4 - 2\delta_J J^2 (J_b^2 - J_c^2) - \delta_K \left[J_a^2 (J_b^2 - J_c^2) + (J_b^2 - J_c^2) J_a^2 \right] + \\
 & + H_J (J^2)^3 + H_{KJ} J_a^4 J^2 + H_K J_a^6 + 2h_J (J_b^2 - J_c^2) (J^2)^2 + h_{JK} J^2 \left[(J_b^2 - J_c^2) J_a^2 (J_b^2 - J_c^2) \right] + \\
 & + h_K (J_b^2 - J_c^2) J_a^4 + J_a^4 (J_b^2 - J_c^2)
 \end{aligned}$$

REFERÊNCIAS

- 2.1 - R. Trambarulo, A. Clark, Chearns - J. of Chemical Phys - Letters to the editor - (1957).
- 2.2 - G. H. Kwei and R. F. Curl, Jr., J. Chem. Phys. 32, 1592 (1960).
- 2.3 - J. Bellet, A. Deldalle, C. Samson, G. Steenbeckeliers, and R. Wertheimer, J. Mol. Struct. 9, 65 (1971).
- 2.4 - R. Redington - J. of Molecular Spectroscopy 65, 1970.
- 2.5 - O.J. Baskakov, S. F. Dyubko, M. V. Moskienko and L. D. Fesenko - Sov. J. Quantum Eletron, Vol 7, Nº 4, 1977.
- 2.6 - T. Miyazawa, K. S. Pitzer- J. of Chemical Phys., vol 30, w 4- 1959.
- 2.7 - E. Willemot, D. Dangoisse, N. Monnantemil, J. Bellet - J. Phys. Chem. Ref. Data 9, 59 (1980).

CAPÍTULO III - ESPECTROS À TRANSFORMADA DE FOURIER

3.1 - INTRODUÇÃO

A evolução computacional observada nos últimos anos, assim como a utilização de fontes monocromáticas para calibração e alinhamento, tiveram papel decisivo no grande desenvolvimento dos espectrômetros à Transformada de Fourier (T.F). De fato, resoluções há pouco não imaginadas são conseguidas desde o visível até ao Infravermelho Longínquo (IVL), tornando a técnica de espectroscopia à T.F. de importância crescente e aplicada a uma enorme quantidade de amostras. Neste trabalho utilizamos um espectrômetro à T.F. do tipo BOMEM DA-8, para obter espectros dos isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH , na região de 450 cm^{-1} a $5\,000\text{ cm}^{-1}$, com resoluções de 3.0 cm^{-1} ; 0.1 cm^{-1} e 0.03 cm^{-1} . Tal região espectral cobre todos os modos vibracionais das espécies isotópicas do ácido fórmico. Até o momento, os únicos espectros a alta resolução obtidos para os isótopos de HCOOH são os obtidos por espectroscopia de microondas no estado fundamental e de poucos estados excitados [3.1,3.2], com um número de dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para as amostras no estado gasoso ou em matrizes de Neônio [3.3,3.4]. Esses estudos têm permitido uma adequada análise de coordenadas de modos normais para a identificação dos modos vibracionais das moléculas e a identificação de um certo número de parâmetros moleculares [3.1,3.2,3.3,3.5]. Apesar disso, e em particular para o isótopo H^{13}COOH , poucos dados no infravermelho são disponíveis para essas amostras na fase gasosa e quase nenhuma informação sobre o espectro rotacional dos estados excitados. Essa deficiência, juntamente a dois tipos importantes de experimentos envolvendo isótopos do ácido fórmico, tem definido um crescente interesse na

obtenção de espectros roto-vibracionais de alta resolução para essas espécies. Os dois experimentos são: 1 - a identificação do ácido fórmico em observações interestelares e 2 - a utilização dessas moléculas como eficiente meio ativo de lasers no IVL. O primeiro está associado a uma descoberta muito interessante, devido ao fato do ácido fórmico ter sido o primeiro ácido orgânico a ser detectado no espaço interestelar. Nesse sentido, os astrofísicos necessitam de dados experimentais tão completos e precisos quanto possível, para uma completa análise de observações [3.6]. A segunda classe de experimentos, reflete a importância do ácido fórmico para a geração de intensas linhas de laser no IVL. De fato, mais de duas centenas de transições laser já foram observadas usando o H^{12}COOH e suas espécies isotópicas [3.7]. Em particular, as linhas laser IVL do ácido fórmico são de comprimentos de onda longos (200 a 1000 μm) e apresentam altas intensidades. No capítulo 4, veremos a utilização dos dados de espectroscopia roto-vibracional de isótopos do ácido fórmico, para a descoberta de novas linhas laser no IVL.

3.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

I - Obtenção de espectros

Como já dissemos anteriormente, utilizamos um espectrômetro a T.F. do tipo BOMEM DA-8, para obter o espectro infravermelho de isótopos do ácido fórmico, na fase gasosa. Uma cela de 12 cm de comprimento com janelas de KCl foi utilizada, contendo de 2 a 3 Torr de pressão da amostra. Os espectros foram obtidos a resoluções de 3.0 cm^{-1} (90 GHz); 0.1 cm^{-1} (3 GHz) e 0.03 cm^{-1} (900 MHz), de acordo com o interesse associado a cada região espectral. O intervalo espectral de $450\text{ a }5000\text{ cm}^{-1}$ foi coberto. A função de apodização utilizada foi do tipo "Hamming" para todos os espectros. Os isótopos utilizados foram H^{12}COOH e H^{13}COOH . O isótopo ^{13}C foi da "Sigma-Aldrich Chemical Company", com pureza nominal de 99.1% de ^{13}C , enquanto o isótopo natural foi de 97%, obtido no Instituto de Química da Unicamp.

As figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 mostram esquematicamente o sistema e os componentes do espectrômetro BOMEM DA-8.

Algumas características do espectrômetro a T.F. utilizado:

- Fonte óptica padrão global
- Calibração com linhas do laser de He-Ne
- Precisão de 0.03 cm^{-1}
- Detector HgCdTe

Os espectros na fase gasosa apresentam um compromisso entre intensidade e pressão da amostra. A pressão utilizada (2 a 3 Torr) permite obter espectros com boa razão sinal-ruído e linhas alargadas Doppler.

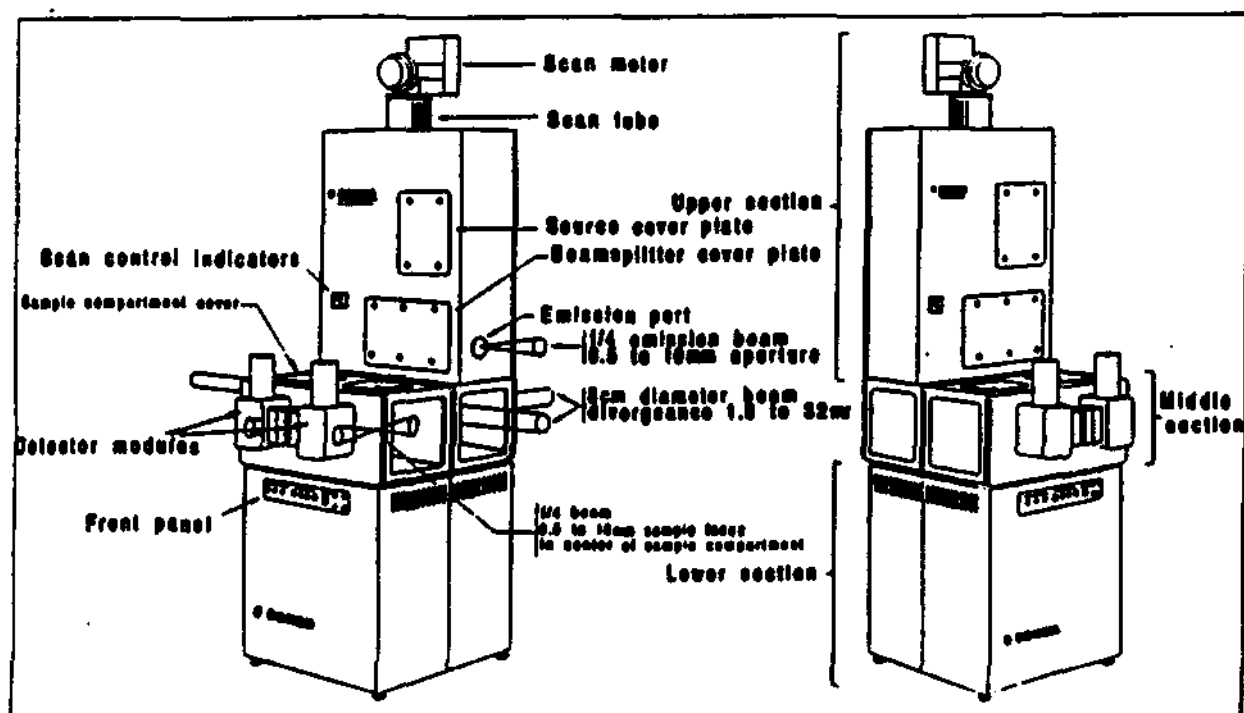
II - Espectros observados

Apresentamos nesta seção alguns espectros obtidos. São mostrados espectros com resolução de 3.0 cm^{-1} , na região de 450 a 5000 cm^{-1} . Associados a esses espectros um "peak finder" é obtido, determinando a posição dos máximos associados aos ramos e aos modos vibracionais. Os espectros com resolução de 0.1 cm^{-1} são apresentados na região de 1010 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} , onde se localizam os modos de estiramento C-O e de deformação angular C-H. Estes modos são de interesse, devido à excelente superposição com a banda de emissão do laser a CO_2 , estando por isso, envolvidos na operação de laser IVL. Nota-se a resolução de linhas correspondentes a transições entre níveis rotacionais, que não aparecem resolvidos nos espectros com resolução de 3.0 cm^{-1} . Estes modos apresentam uma estrutura de bandas P, Q, R correspondente a transições com $\Delta J = -1, 0, 1$, respectivamente. Mostramos também alguns espectros de alta resolução (0.03 cm^{-1}) num curto intervalo espectral (10 cm^{-1}). Estes espectros de maior resolução permitem determinar coincidências entre transições de absorção do ácido fórmico com linhas de emissão do CO_2 . Várias dessas transições serão utilizadas para busca de novas linhas laser no IVL.

Na região associada ao modo de estiramento C-O (ν_6) dos isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH à baixa resolução (3.0 cm^{-1}), podemos ver o "shift" isotópico provocada pela isotopagem $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$. Além disso, observamos que o modo de estiramento C-O (ν_6) apresenta-se bem definido e com forte intensidade nos espectros (figura 3.7).

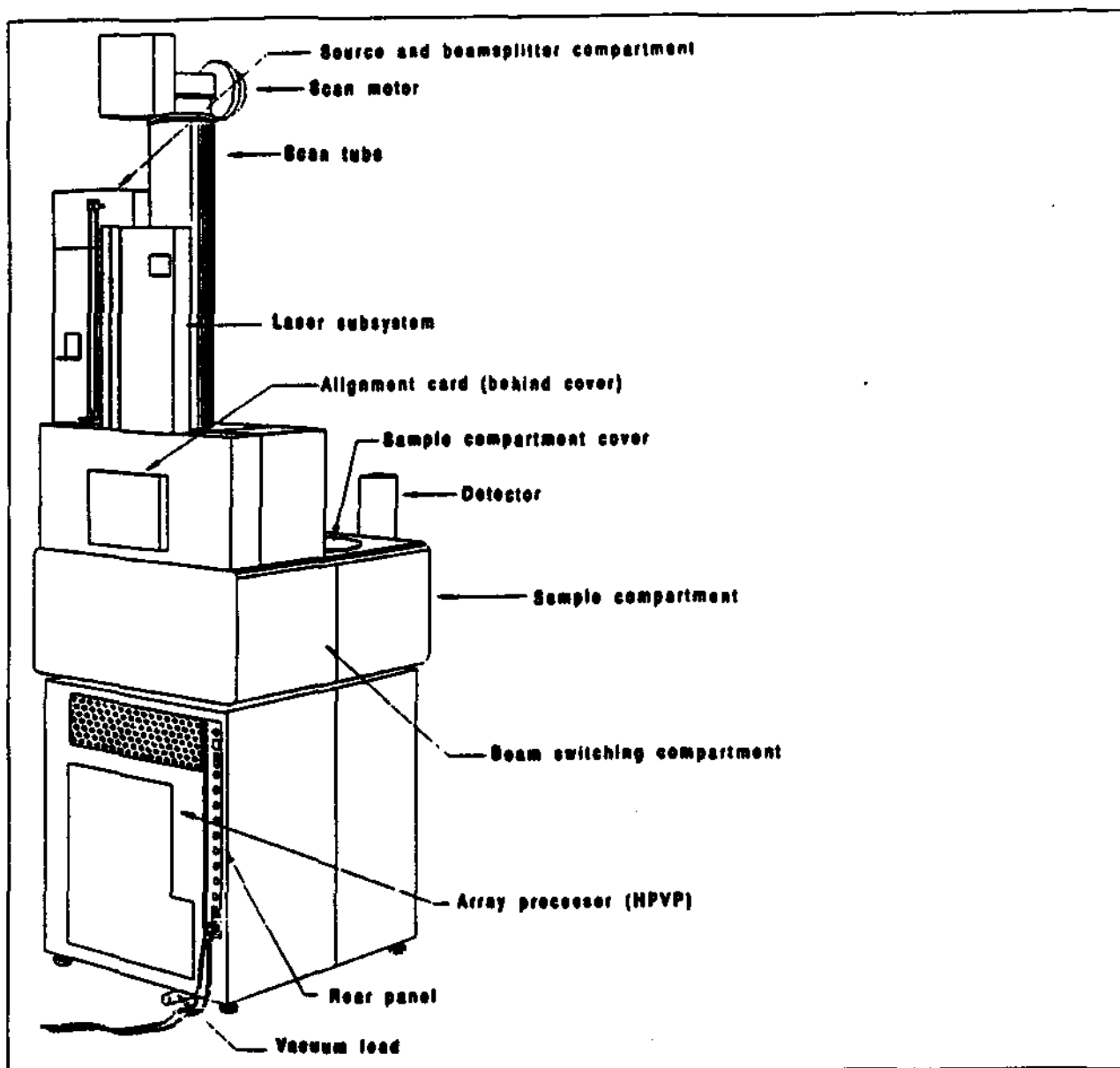
O modo de deformação angular C-H (ν_8) apresenta também shift isotópico, provocado pela isotopagem $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$, porém apresenta intensidade muito fraca nos espectros (figura 3.8).

Espectrômetro à Transformada de Fourier - BOMEM DA - 8



Front view of DA8 spectrometer

Figura 3.1 - Vista frontal do espectrômetro



Rear view of spectrometer with panels removed

Figura 3.2 - Vista traseira do espectrômetro

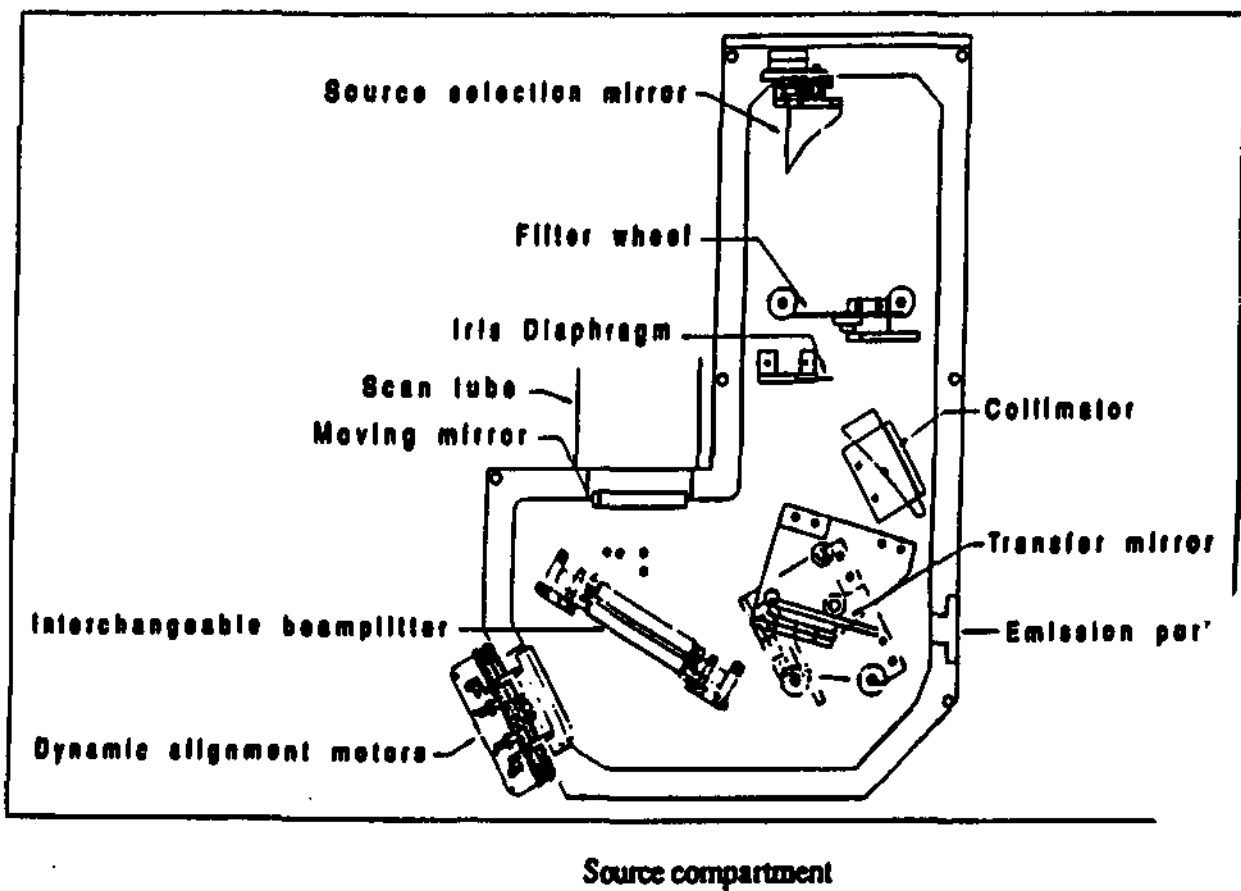


Figura 3.3 - Compartimento da fonte

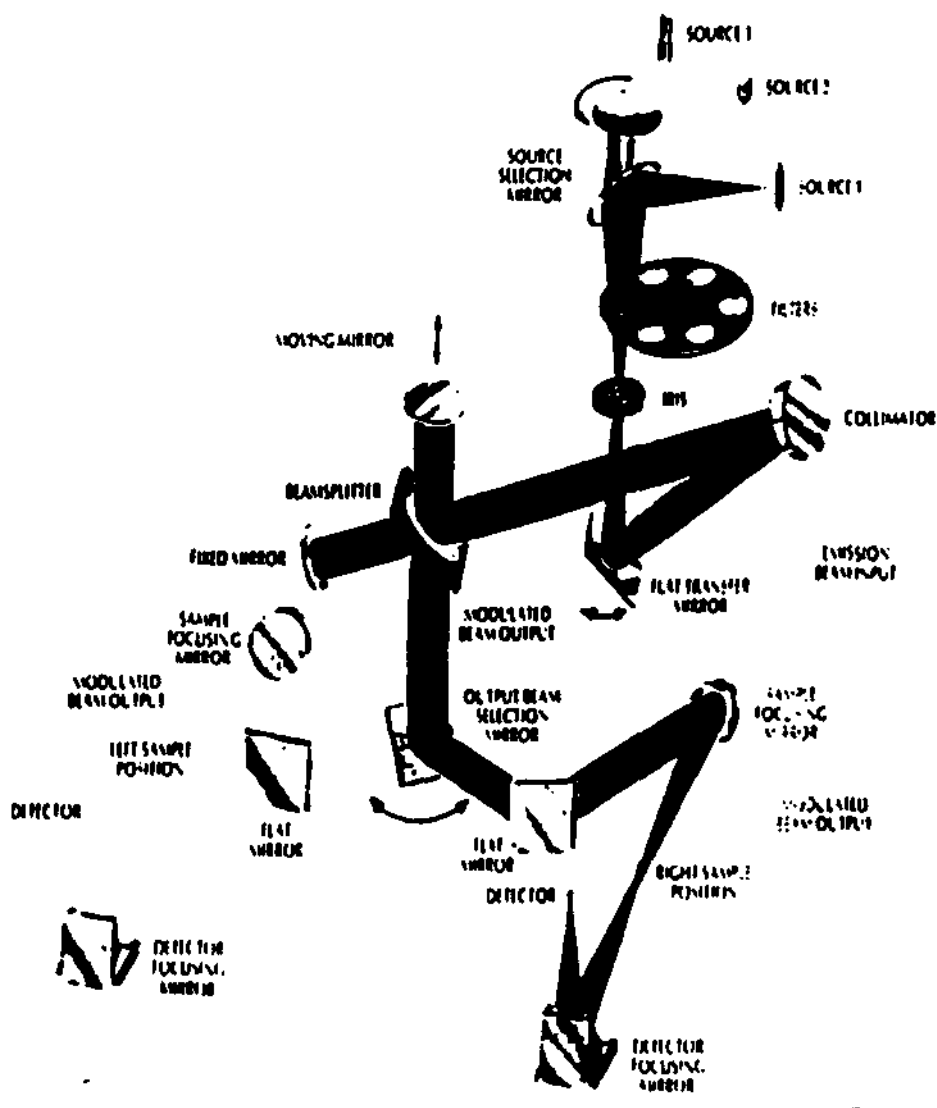


Figura 3.4 - Diagrama da parte óptica do espectrômetro

Esta diferença de intensidade se deve ao fato da molécula ser planar e o momento de dipolo elétrico permanente estar no plano, tendo componentes nos eixos a e b da molécula. O modo ν_6 tem componentes de dipolo elétrico no plano, sendo predominantemente uma banda paralela, enquanto o modo ν_8 é um modo com vibração fora do plano, apresentando portanto, uma mistura de bandas paralelas e perpendiculares, de baixa intensidade.

Também podemos observar que, o aumento da resolução (de 3.0 cm^{-1} para 0.1 e 0.03 cm^{-1}) mostra a complexidade da estrutura roto-vibracional da molécula. Em 1 cm^{-1} (ordem de distanciamento entre multipletos) podemos observar aproximadamente 15 linhas de absorção. O espectro a alta resolução do H^{12}COOH possui cerca de 500 transições entre 1002 e 1060 cm^{-1} cujas frequências e intensidades relativas são fornecidas por um "peak finder". Lembramos que estas transições estão limitadas pela resolução do aparelho e pelo alargamento Doppler, podendo na verdade, ter um número muito maior de transições não resolvidas no mesmo intervalo.

As frequências de absorção deste espectro de alta resolução serão comparadas às emissões de um laser a CO_2 para identificar possíveis coincidências. Este será o ponto de partida para procura de novas emissões laser no IVL. Veremos estes dados no próximo capítulo.

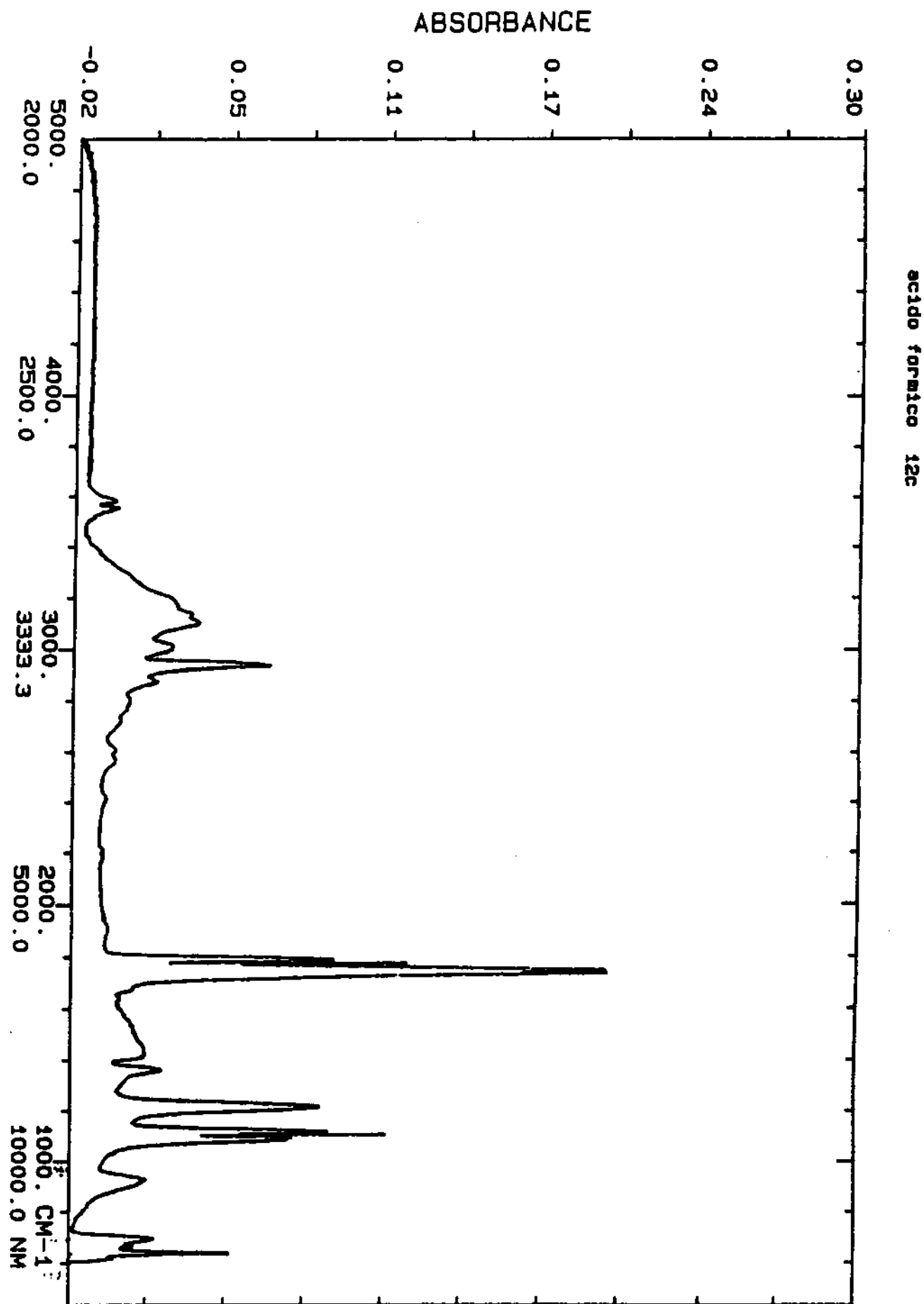


Figura 3.5 - Espectro vibracional de H^{12}COOH a baixa resolução (3.0 cm^{-1}).

ácido fórmico ^{13}C

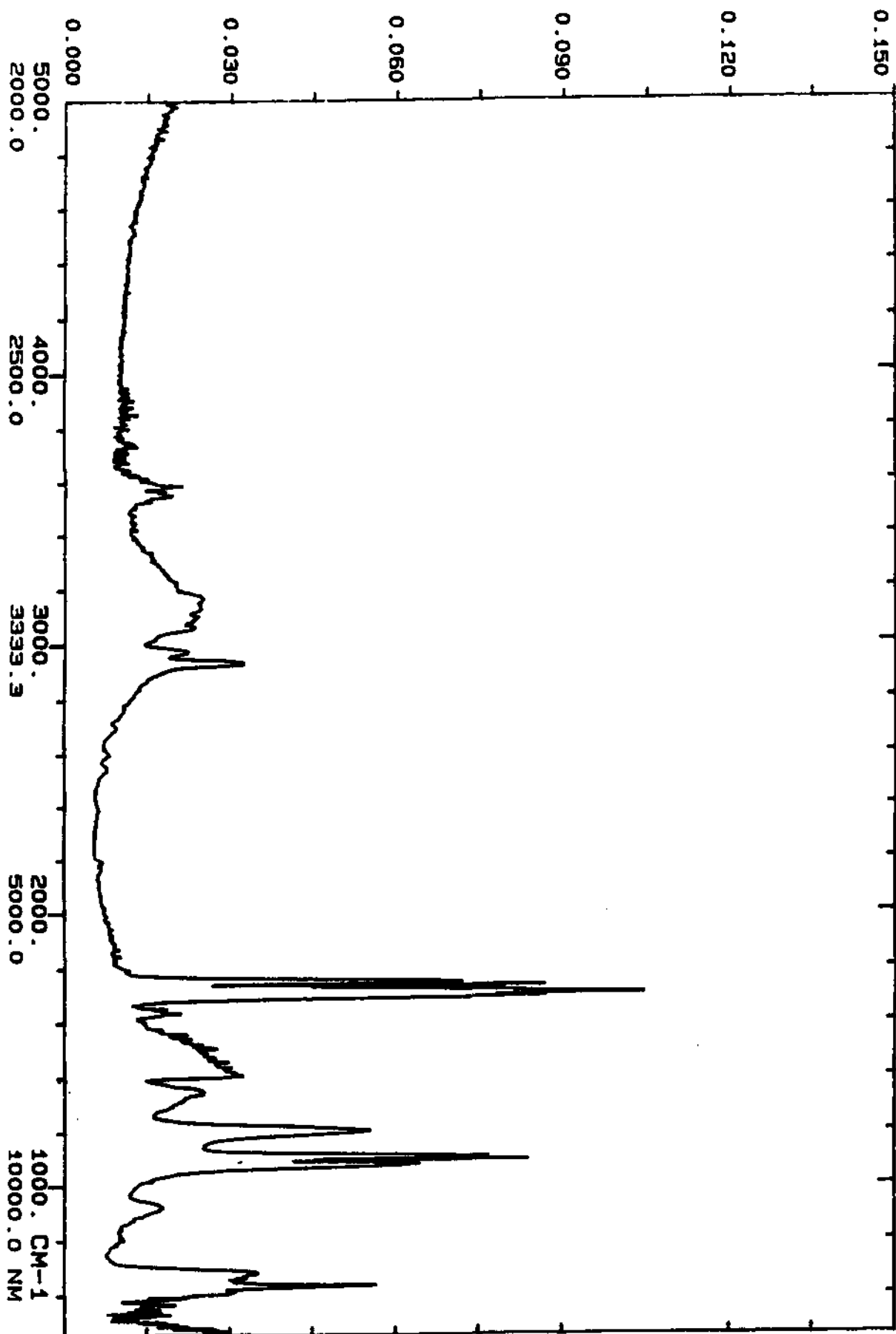


Figura 3.6 - Espectro vibracional do H^{13}COOH a baixa resolução (3.0 cm^{-1}).

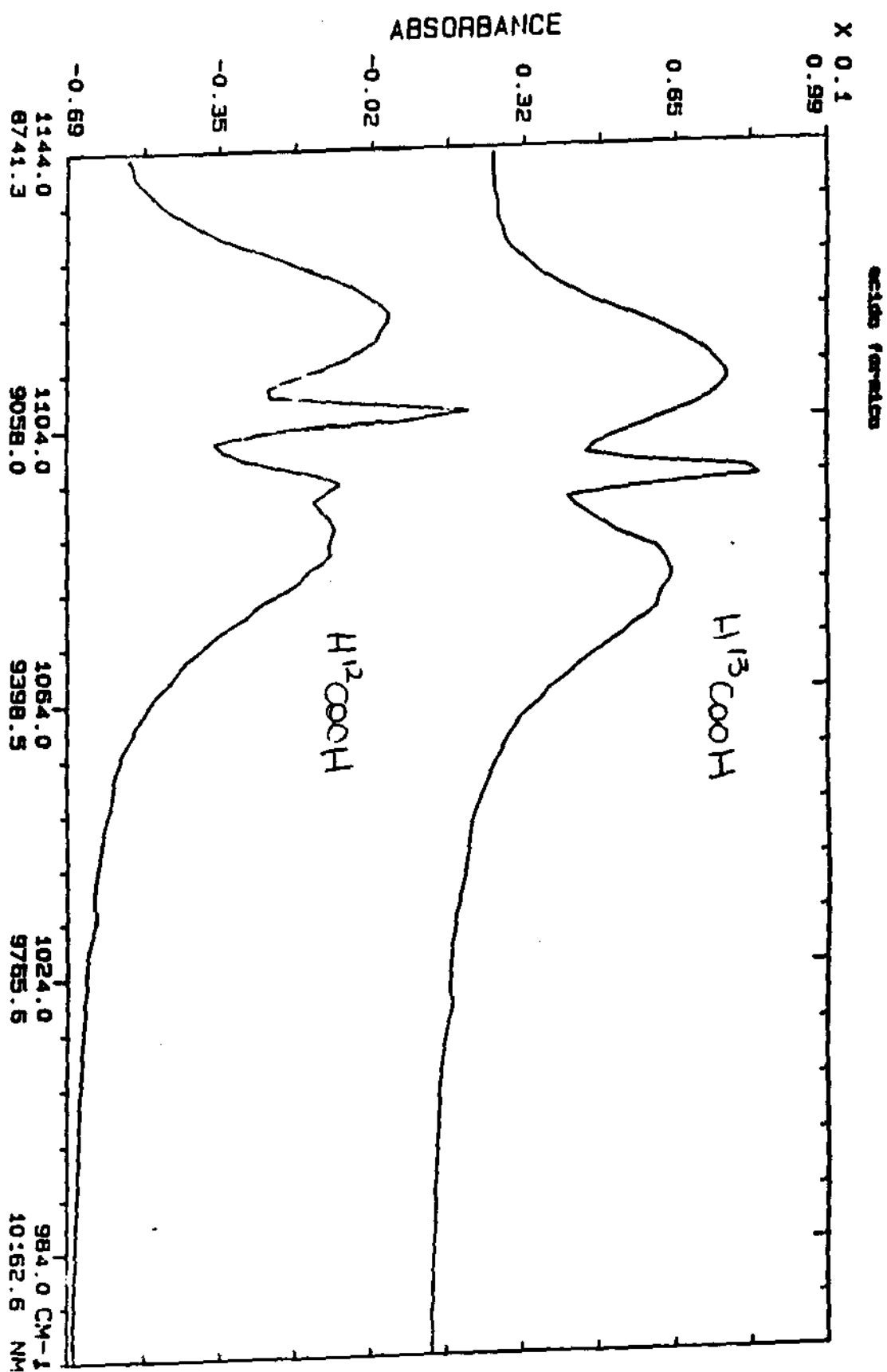


Figura 3.7 - Espectro a TF associado ao modo de estiramento C-O (ν_6) dos isótopos $H^{13}COOH$ (superior) e $H^{12}COOH$ (inferior). Notamos o "shift" isotópico provocado pela isotopagem $^{12}C - ^{13}C$.

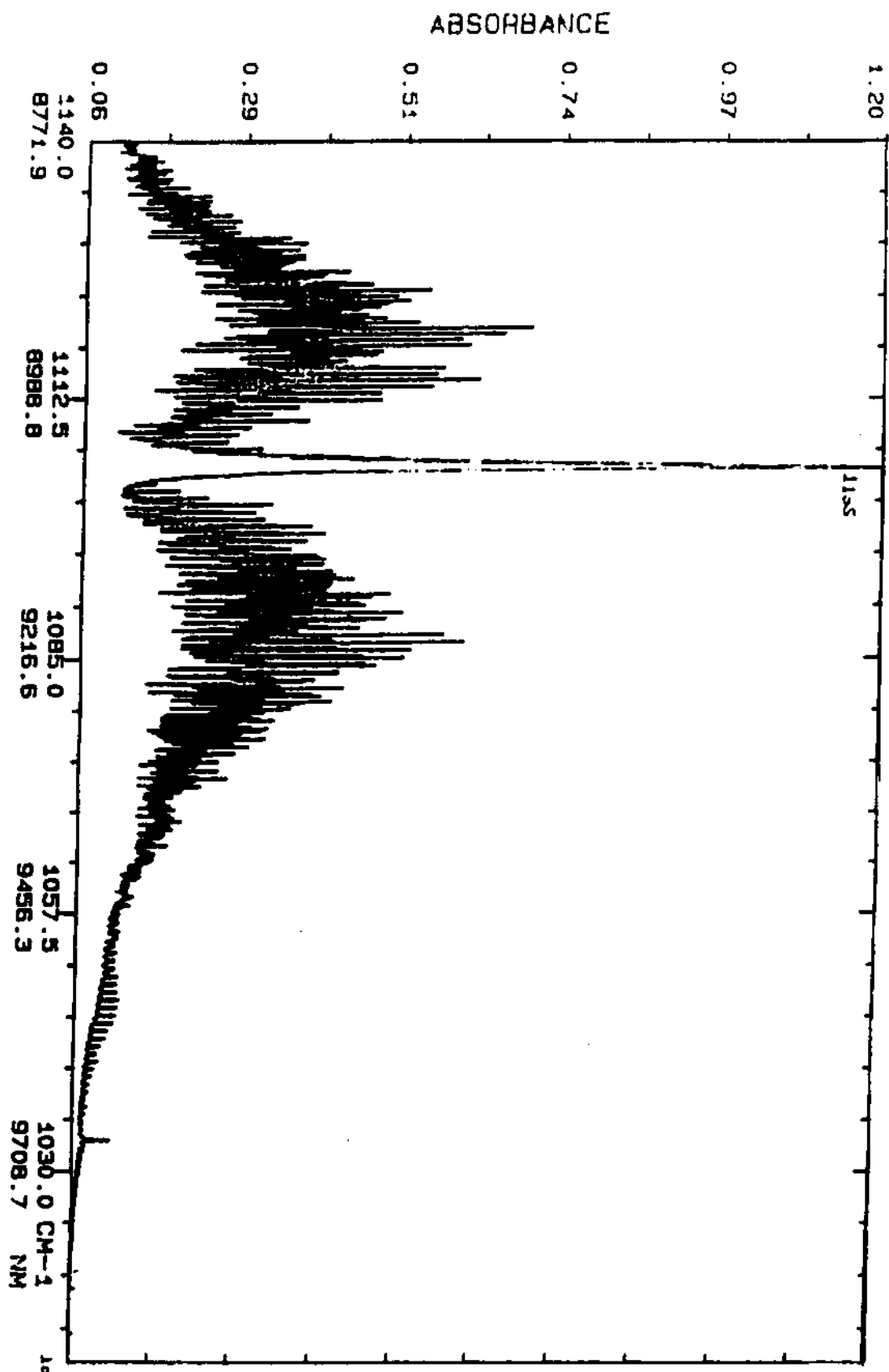


Figura 3.8 - Espectro a T.F. do H^{12}COOH na região associada aos modos estiramento C-O (ν_6) e deformação angular C-H (ν_8), à resolução de 0.1 cm^{-1} . Nota-se a resolução dos multipletos rotacionais associados aos ramos P, Q, R do modo vibracional ν_6 .

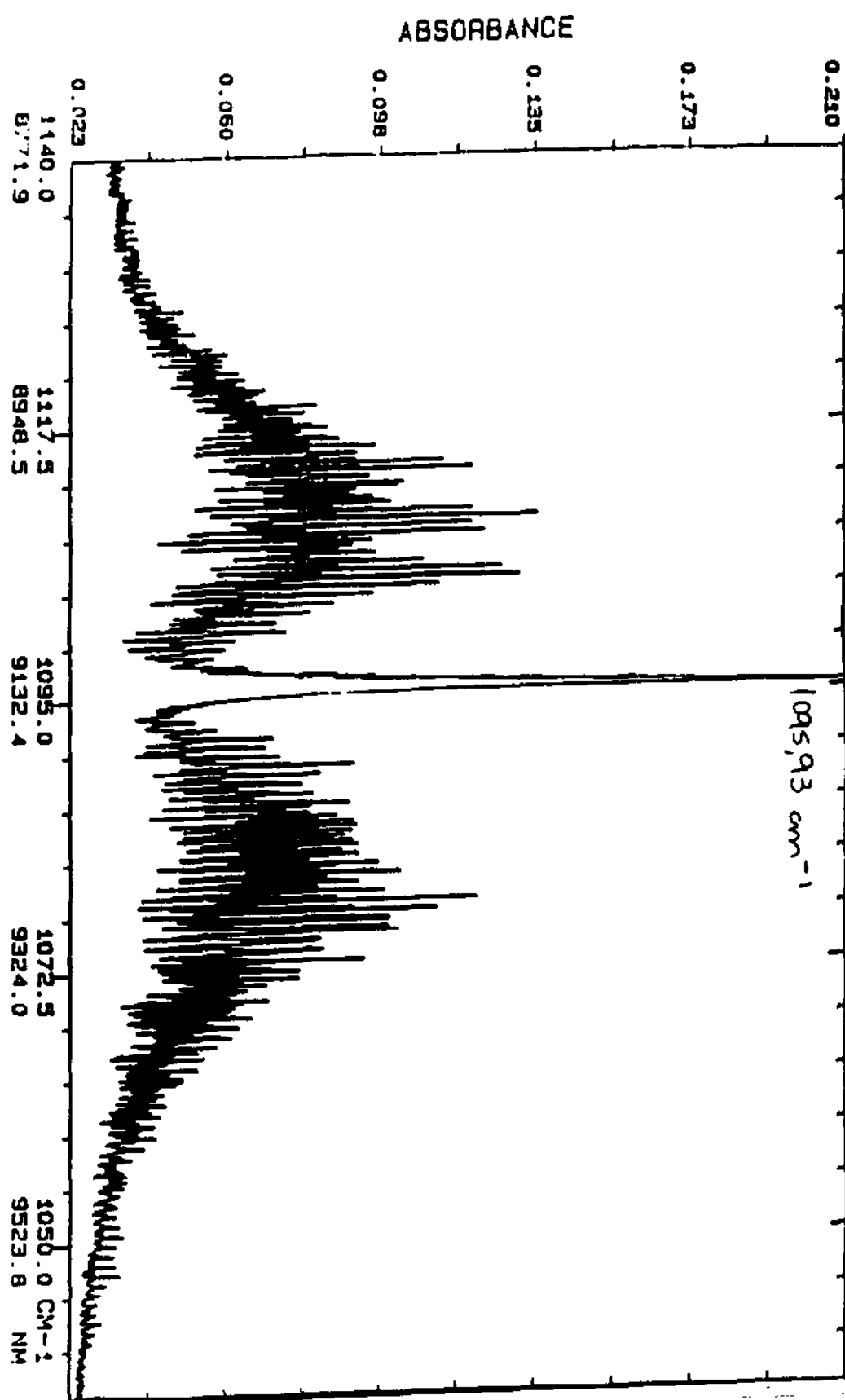


Figura 3.9 - Espectro a T.F. do H^{13}COOH na região associada ao modo ν_6 , à resolução de 0.1 cm^{-1} . Notamos a resolução dos multipletos rotacionais associados aos ramos P, Q, R do modo vibracional

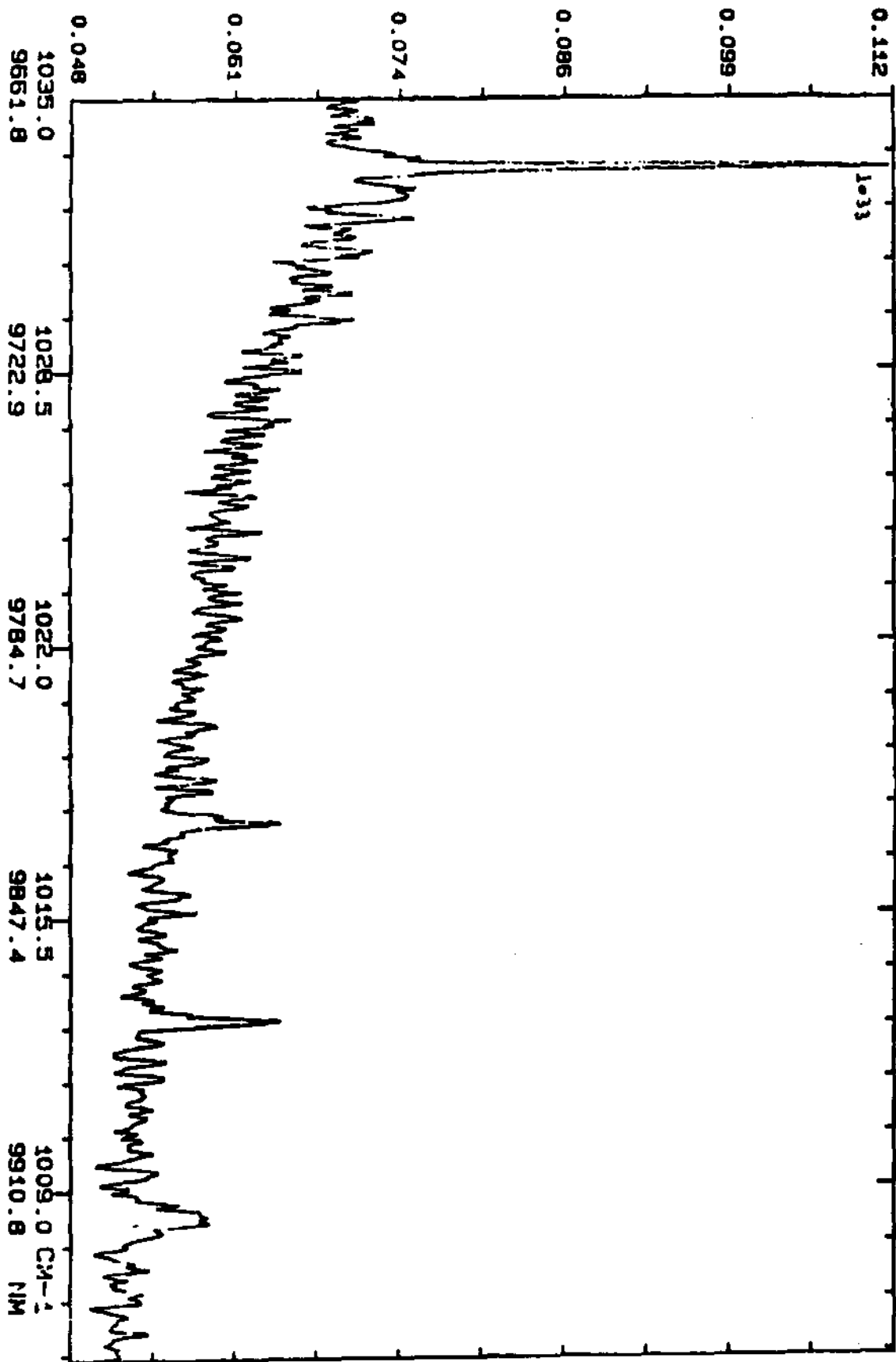


Figura 3.10 - Espectro à T.F. do H^{12}COOH na região associada ao modo deformação angular C-H (ν_8) à resolução de 0.1 cm^{-1} .

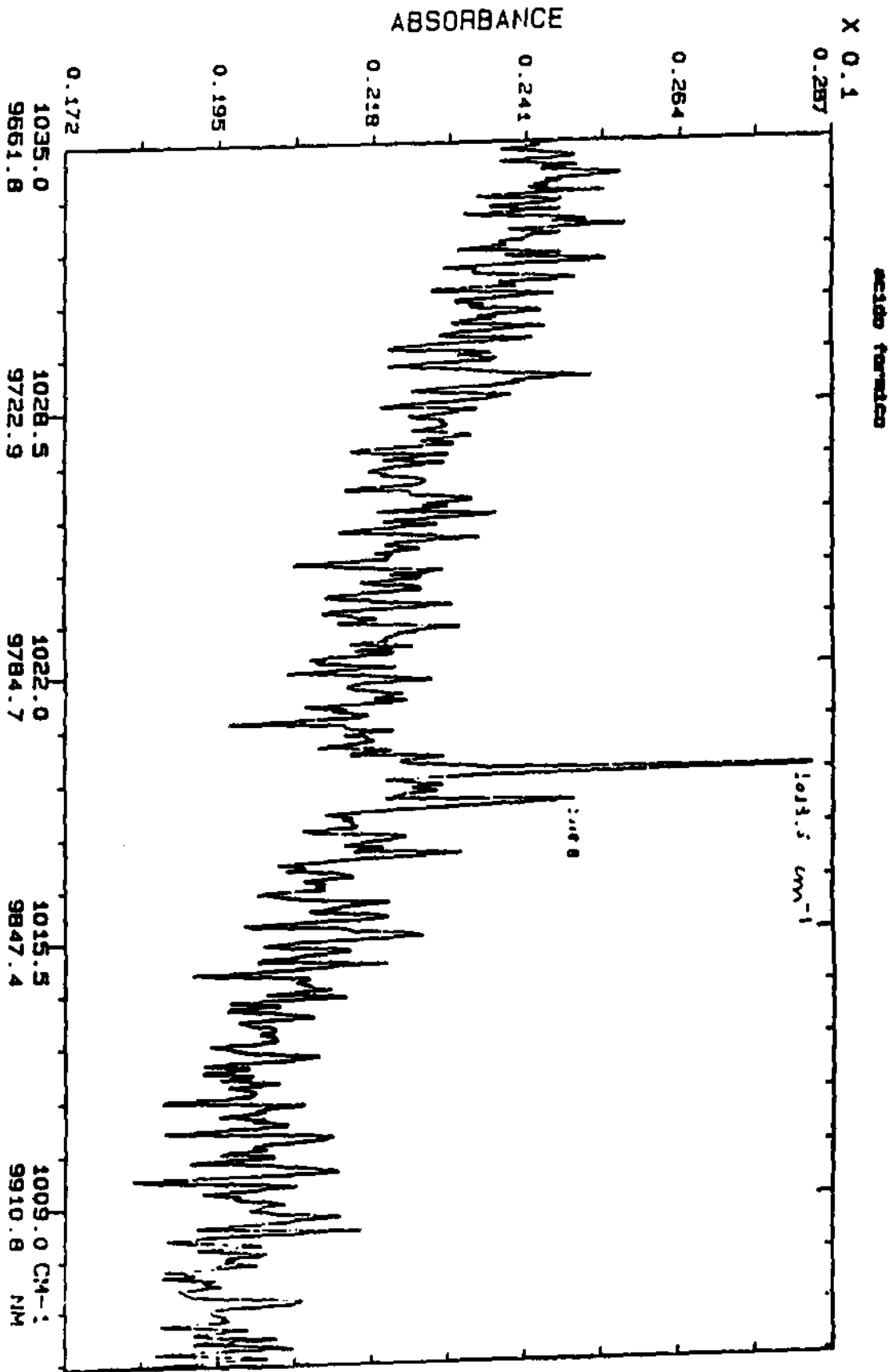


Figura 3.11 - Espectro à T.F. do H^{13}COOH na região associada ao modo deformação angular C-H (ν_8) à resolução de 0.1 cm^{-1}

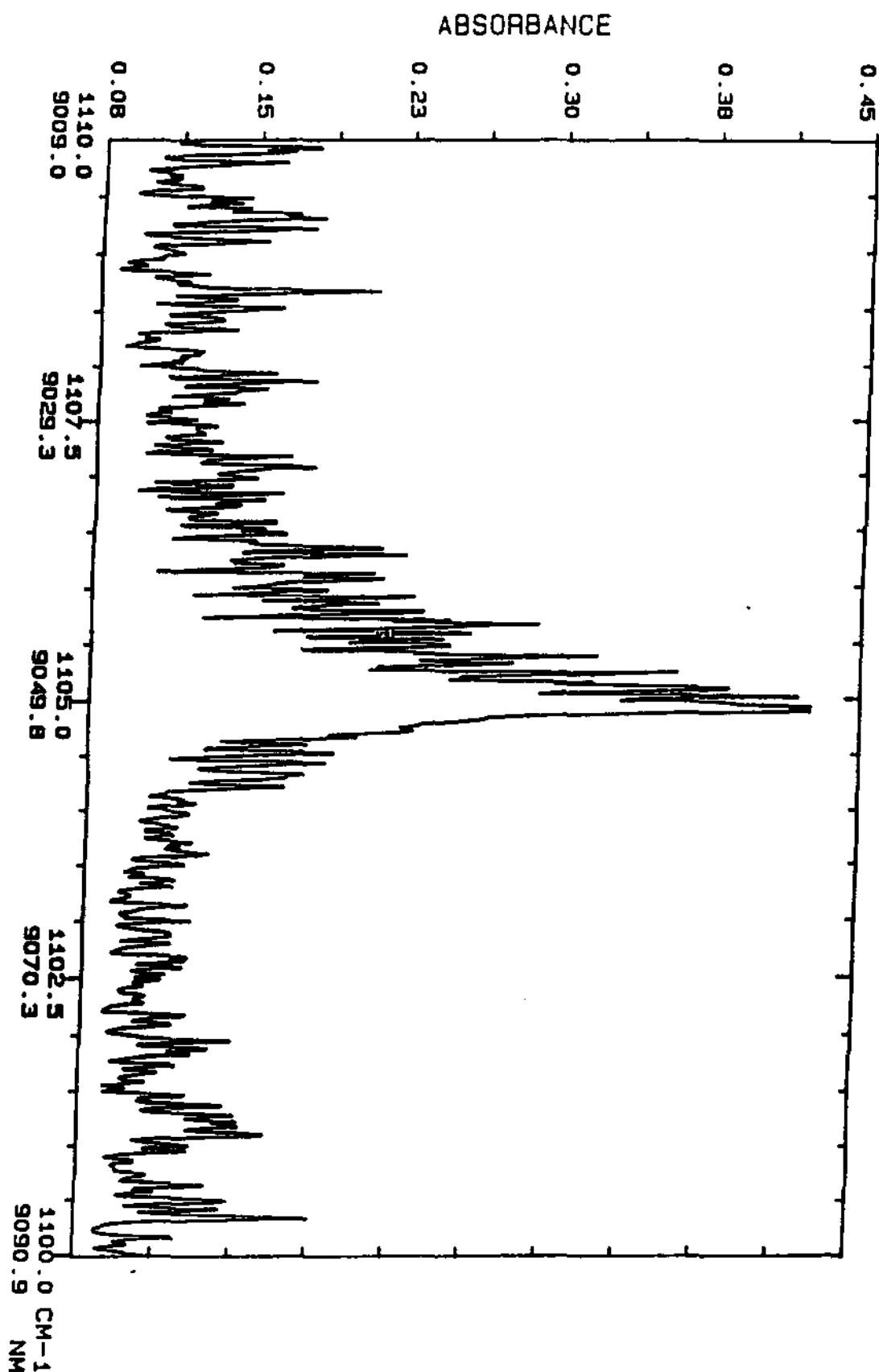


Figura 3.12 - Espectro à T.F. do H^{12}COOH a alta resolução (0.03 cm^{-1}), na região correspondente ao modo estiramento C-O (ν_6).

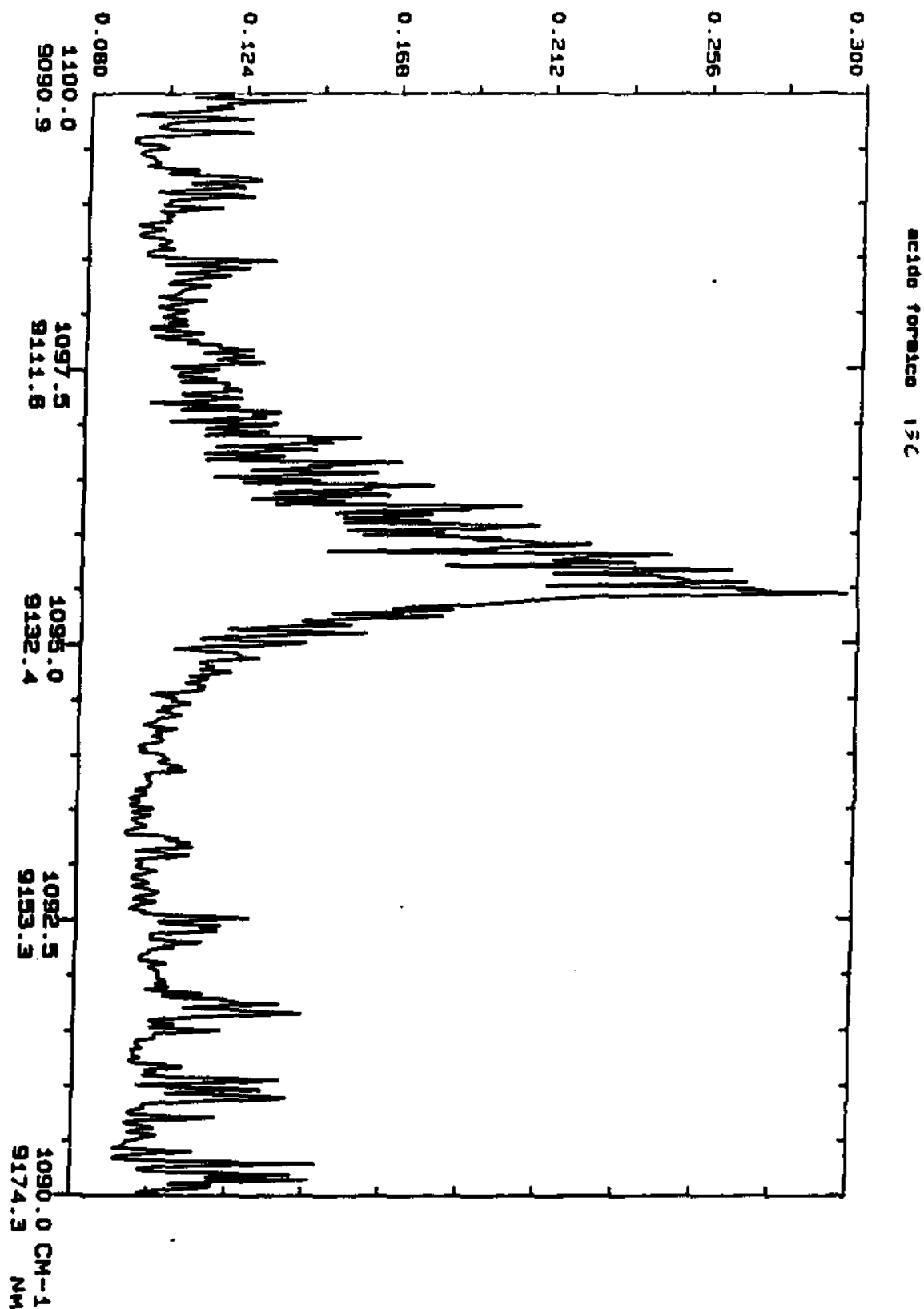


Figura 3.13 - Espectro à T.F. do H^{13}COOH a alta resolução (0.03 cm^{-1}), na região correspondente ao modo estiramento C-O (ν_6) - ramo Q.

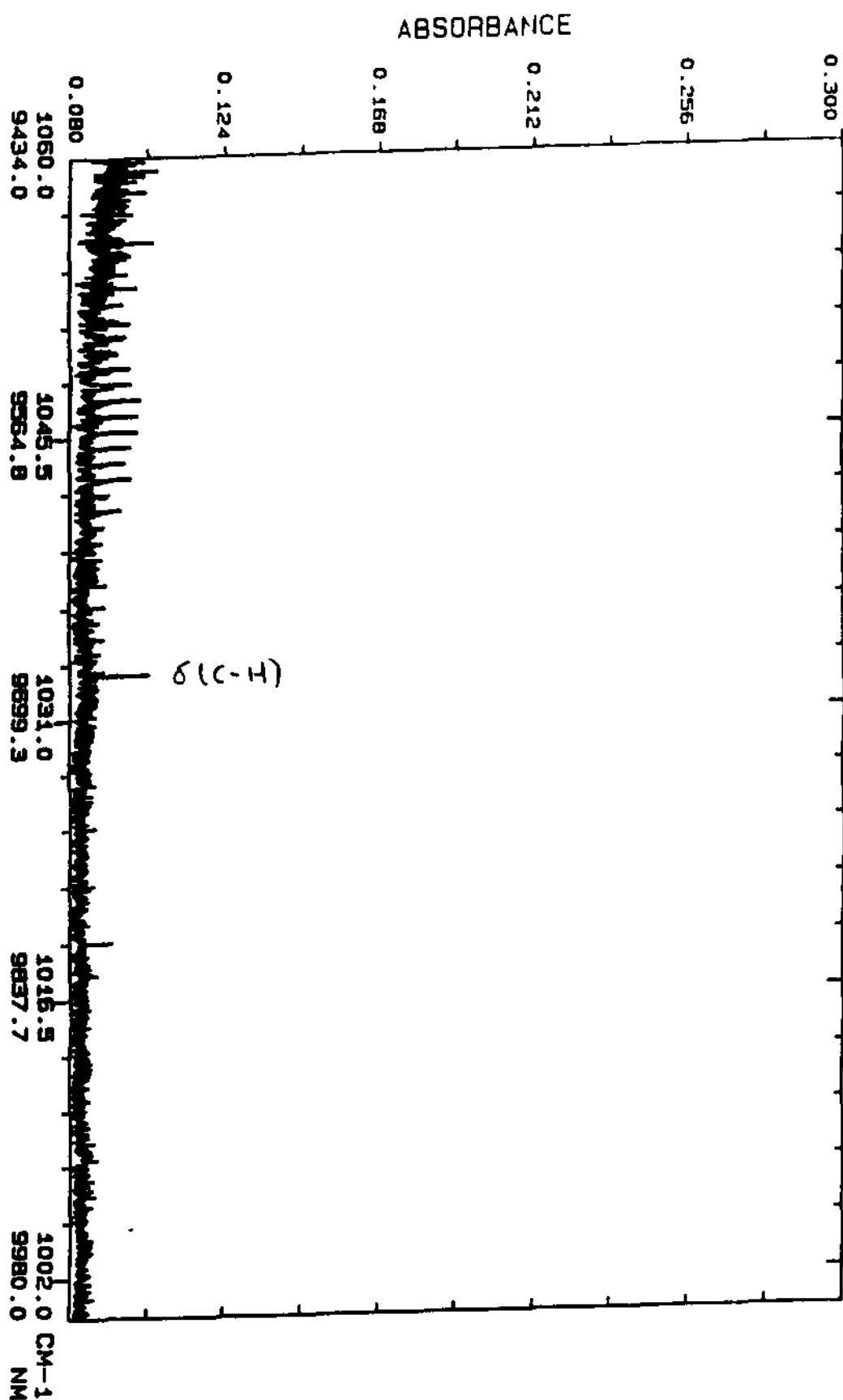


Figura 3.14 - Espectro à T.F. do H^{12}COOH a alta resolução (0.03 cm^{-1}), na região correspondente ao modo deformação angular C-H (ν_8).

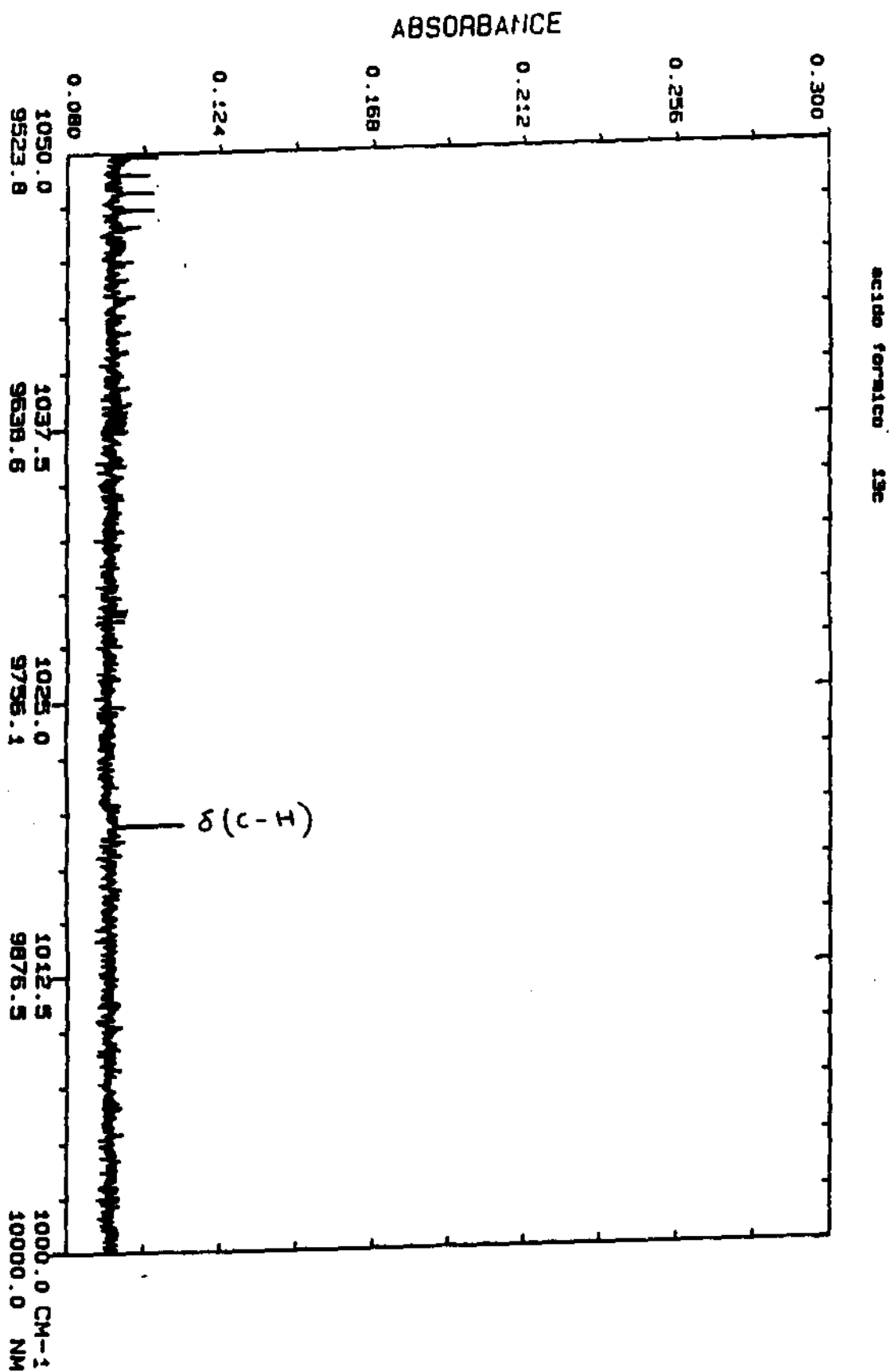


Figura 3.15 - Espectro à T.F. do H^{13}COOH a alta resolução (0.03 cm^{-1}), na região correspondente ao modo deformação angular C-H (ν_8).

III - Frequências vibracionais observadas

As atribuições das frequências foram revisadas para H^{12}COOH e H^{13}COOH , comparando-se com dados previamente existentes, baseados em espectros de isótopos na fase gasosa [3.8], ou em matrizes de Neônio [3.3].

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as frequências fundamentais observadas para as moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH , respectivamente.

TABELA 3.1 - Frequências fundamentais observadas do H^{12}COOH

	Modos	$\nu(\text{cm}^{-1})$ # (± 0.3)	$\nu(\text{cm}^{-1})^*$	$\nu(\text{cm}^{-1})^{**}$ (± 0.03)
a'	ν_1 $\nu(\text{OH})$	3569.4	3570.0	3568.00
	ν_2 $\nu(\text{C-H})$	2937.8	2943.8	2938.70
	ν_3 $\nu(\text{C=O})$	1773.9	1776.2	1775.50
	ν_4 $\delta(\text{C-H})$	1379.7	1387 (± 2)	1393.50
	ν_5 $\delta(\text{O-H})$	1217.6	1223.0	1216.62
	ν_6 $\nu(\text{C-O})$	1102.8	1105.4	1105.50
	ν_7 $\delta(\text{OCO})$	625.9	625.4	620.00
a''	ν_8 $\delta(\text{C-H})$	1035.6	1033.4	1033.34
	ν_9 $\delta(\text{O-H})$	637.6	641.8	641.80

a' - no plano de simetria

a'' - fora do plano de simetria

- medido em matriz de Neônio [3.3]

* - medido em gás [3.8 exceto ν_4 - 3.13]

** - este trabalho (em gás).

TABELA 3.2 - Frequências fundamentais observadas do $H^{13}COOH$

	Modos	ν (cm ⁻¹)* (± 0.3)	ν (cm)** (± 0.03)
a'	ν_1 $\nu(OH)$	3573.2	3572.00
	ν_2 $\nu(C-H)$	2923.3	2927.40
	ν_3 $\nu(C=O)$	1734.3	1735.70
	ν_4 $\delta(C-H)$	1379.5	1386.20
	ν_5 $\delta(O-H)$	1209.5	1206.74
	ν_6 $\nu(C-O)$	1093.5	1095.93
	ν_7 $\delta(OCO)$	621.4	615.00
a''	ν_8 $\delta(C-H)$	1022.0	1019.50
	ν_9 $\delta(O-H)$	636.1	640.00

* medido em matrizes de Neônio [3.3]

** este trabalho em gás.

As frequências fundamentais de vibração foram atribuídas da seguinte forma:

- lendo-se diretamente nos espectros com resolução de 3.0 cm⁻¹, baseando-se nas medidas feitas por Hisatsune [3.8] e Redington [3.3] para o $H^{12}COOH$ e $H^{13}COOH$, respectivamente
- Uma vez identificados os modos, a definição de sua frequência vibracional foi feita, lendo-se os espectros com resolução de 0.1 cm⁻¹ e 0.03 cm⁻¹ diretamente do terminal de vídeo do espectrômetro BOMEM DA-8. A leitura das frequências era feita, posicionando-se o cursor no pico a ser medido e expandindo-se ao máximo a escala, na tela.

Existe uma diferença entre estes dois métodos (<5%) que se deve ao fato de uma maior precisão nos espectros com maior resolução.

Apesar disso, podemos considerar que obtivemos uma melhor e mais precisa identificação de modos vibracionais com relação aos dados previamente existentes na literatura.

Na próxima seção faremos uma análise da regra do produto aplicada ao ácido fórmico. Assim, poderemos testar a consistência da atribuição das frequências observadas.

3.3 - ASPECTOS RELATIVOS AOS MODOS VIBRACIONAIS

Redington [3.3] estudou monómeros do ácido fórmico isolados em uma matriz de Neônio. A amostra de H^{13}COOH possuía 90% de ^{13}C . Neste trabalho, as medidas das frequências fundamentais foram feitas em gás e têm boa concordância com os dados obtidos em matrizes de Neônio, obtidos por Redington [3.3].

Nos espectros obtidos, o modo estiramento OH (ν_1) localiza-se a frequências mais altas que os outros modos, para as espécies H^{12}COOH e H^{13}COOH . As frequências $\nu(\text{OH})$ mostram-se insensíveis à troca de ^{12}C por ^{13}C .

Mostramos na figura 3.16, uma coleção de espectros obtidos por Redington [3.3] para H^{12}COOH e H^{13}COOH , obtidos em matrizes de Neônio.

O espectro em a, cobre a região de 1200 a 1225 cm^{-1} , onde se localiza o modo estiramento OH (ν_1) do H^{13}COOH em 1209.2 cm^{-1} . As absorções que aparecem muito próximas a essa banda são devido à água.

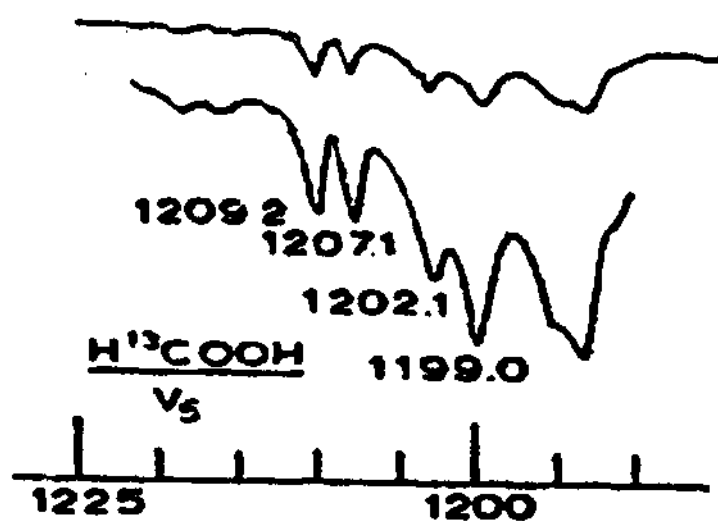


Figura 3.16a - Espectro obtido em matriz de Nêonio [3.3], onde aparece o modo ν_5 do H^{13}COOH

No espectro em b, a região de 1015 a 1120 cm^{-1} , contém os modos estiramento C-O (ν_6) e deformação angular C-H (ν_8) do H^{13}COOH localizados em 1093.5 cm^{-1} e 1021.6 cm^{-1} , respectivamente. Bandas fracas que aparecem nesses espectros são devido a moléculas de ^{12}C presentes em cada 10% da amostra. No espectro em c, observamos o modo ν_8 do H^{12}COOH em 1035.6 cm^{-1} . O modo ν_8 apresenta-se muito fraco em todos os espectros obtidos em matrizes de Nêonio para os isótopos apresentados por Redington. O modo ν_6 apresenta-se bem definido e com forte intensidade nos espectros obtidos em ambos os trabalhos.

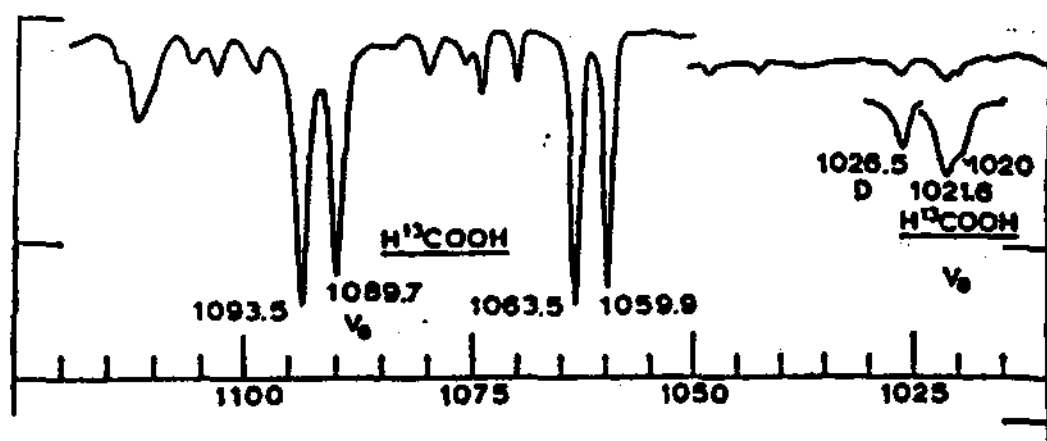


Figura 3.16b - Espectro obtido em matriz de Nêonio [3.3], mostrando os modos v_6 e v_8 do H^{13}COOH .

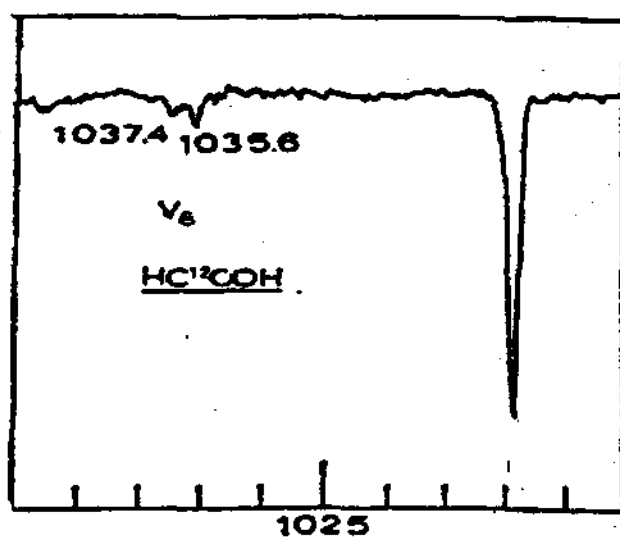


Figura 3.16c - Espectro obtido em matriz de Nêonio [3.3], mostrando o modo v_8 do H^{12}COOH .

No espectro em d, o modo de deformação angular C-H (ν_4) do H^{12}COOH está localizado em 1379.7 cm^{-1} . Nos espectros obtidos em gás, neste trabalho, este modo apresenta-se bem definido e com intensidade média nos espectros.

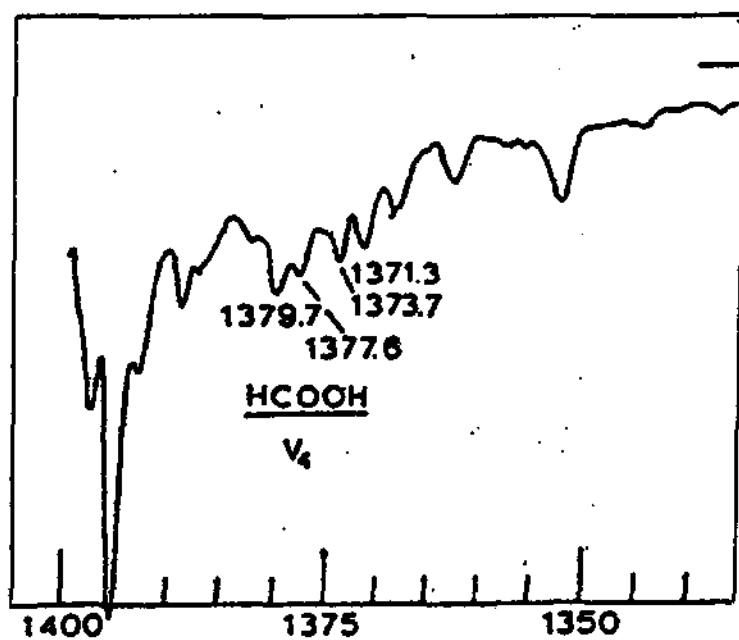


Figura 3.16d - Espectros obtido em matriz de Nêonio [3.3], mostrando o modo ν_4 do H^{12}COOH .

3.4 - ANÁLISE TEÓRICA E DISCUSSÃO

Existem três principais aplicações de interpretação de resultados obtidos em experimentos de espectroscopia no infravermelho (IV): o estudo da natureza das forças atuando entre os átomos de uma molécula, a determinação da estrutura molecular e o cálculo de quantidades termodinâmicas. Nesse sentido, a análise de espectros IV de diferentes isótopos de mesmas espécies moleculares desempenha um papel fundamental. De fato, quando um ou mais átomos de uma molécula são substituídos por um ou mais de um dos seus isótopos, assume-se que a função de energia potencial e a configuração da molécula são mudadas por quantidades desprezíveis. No entanto, sua frequência de vibração pode ser alterada apreciavelmente, como consequência da mudança de massa envolvida. Este "shift" ou deslocamento isotópico é muito útil para várias aplicações. Em primeiro lugar, ele pode ser usado para a correta identificação das linhas espectrais de modos vibracionais associados aos vários isótopos da molécula original. Em segundo lugar, as frequências vibracionais dos vários isótopos são a base para uma análise vibracional baseada no "approach" de coordenadas normais e, então, para determinação das constantes de força e da função da energia potencial.

Podem ainda, esses desvios isotópicos serem utilizados através de relações apropriadas envolvendo a molécula original e seus isótopos, para fornecerem informações acerca de parâmetros moleculares fundamentais (tais como momentos de inércia) e de estrutura de equilíbrio da molécula. Finalmente, são também utilizados na determinação das quantidades termodinâmicas das moléculas em questão.

Redington [3.3] fez análise de coordenadas normais para 24 monómeros do ácido fórmico. Nesse sentido pouca contribuição daríamos a esses estudos (apenas para o ^{13}C) e por isso não estamos interessados nesse estudo. Damos no capítulo II as coordenadas normais apenas a título de informação.

Neste trabalho, utilizamos dados de espectroscopia a Transformada de Fourier dos isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH do ácido fórmico, para através da utilização da regra do produto, ou de Teller Redlich, testar a consistência das frequências observadas. Apresentamos

também uma análise baseada no modelo de vibração-rotação para determinar os multipletos P e R(J) do modo ν_6 .

1 - A Regra do Produto

A Regra do Produto é um teorema demonstrado independentemente por Teller-Redlich. Este teorema afirma que, para duas espécies isotópicas, o produto dos valores $\frac{w^i}{w}$ para todas as frequências vibracionais de um dado tipo de simetria é independente da função energia potencial, dependendo apenas da massa dos átomos e da estrutura geométrica de equilíbrio da molécula. A fórmula geral deste teorema para qualquer molécula é:

$$\frac{w_1^i w_2^i w_3^i w_4^i \dots w_f^i}{w_1 w_2 w_3 w_4 \dots w_f} = \left[\left(\frac{m_1}{m_i} \right)^\alpha \left(\frac{m_2}{m_i} \right)^\beta \dots \left(\frac{M^i}{M} \right)^{\epsilon} \left(\frac{I_x^i}{I_x} \right)^{r_1} \left(\frac{I_y^i}{I_y} \right)^{r_2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{r_3} \right]^{1/2}$$

$$= \frac{\pi w_f^i}{\pi w_f}$$

onde o índice superior (i) indica quantidades referentes à espécie molecular isotópica, $w_1, w_2, \dots$ são as frequências das f vibrações genuínas do tipo de simetria considerado; $m_1, m_2, \dots$ são as massas dos átomos dos vários conjuntos (cada conjunto consistindo de átomos que se transformam uns nos outros pelas operações de simetria permitidas pela molécula). M é a massa molecular. Os expoentes $\alpha, \beta, \dots$ são o número de vibrações com que cada grupo contribui para o tipo de simetria considerado. I_x, I_y, I_z são os momentos de inércia em torno dos eixos x, y, z , que passam pelo centro de massa. Usamos a representação $I(A \rightarrow X; B \rightarrow Y; C \rightarrow Z)$ para as espécies isotópicas do ácido fórmico. [3.9]

Finalmente r_1, r_2, r_3 assumem os valores um ou zero, dependendo da rotação em torno do eixo x, y, z ser ou não uma vibração não genuína para o tipo de simetria considerado.

II - Aplicação da Regra do Produto ao ácido fórmico

Como já vimos, a fórmula geral da regra do produto é:

$$\frac{w_1^i w_2^i w_3^i w_4^i \dots w_f^i}{w_1 w_2 w_3 w_4 \dots w_f} = \left[\left(\frac{m_1}{m_1^i} \right)^\alpha \left(\frac{m_2}{m_2^i} \right)^\beta \dots \left(\frac{M}{M^i} \right)^t \left(\frac{I_x}{I_x^i} \right)^{r_1} \left(\frac{I_y}{I_y^i} \right)^{r_2} \left(\frac{I_z}{I_z^i} \right)^{r_3} \right]^{1/2}$$

onde o índice superior (i) indica a molécula isotópica.

O ácido fórmico, como já dissemos anteriormente, é uma molécula ligeiramente assimétrica, pertence ao grupo de simetria C_s . Possui nove modos vibracionais, sete pertencentes ao tipo a' e dois ao tipo a'' .

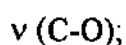
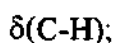
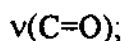
Para as vibrações do tipo a' , existem duas vibrações não genuínas: as translações T_x e T_y e a rotação em torno de z . Para as vibrações do tipo a'' temos a translação T_z e as rotações em torno dos eixos x e y . Portanto, os valores de t , r_1 , r_2 , e r_3 na equação acima são:

$$\text{Vibrações } a': \begin{cases} t = 2 \\ r_1 = r_2 = 0 \\ r_3 = 1 \end{cases}$$

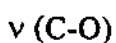
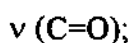
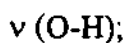
$$\text{Vibrações } a'': \begin{cases} t = 1 \\ r_1 = r_2 = 1 \\ r_3 = 0 \end{cases}$$

Para as vibrações do tipo a' , o átomo de hidrogénio do grupo OH participa de duas vibrações: $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{OH})$.

O átomo de carbono participa de 5 vibrações:



O átomo de oxigênio participa de 4 vibrações:



Willemot fornece as constantes rotacionais para o H^{12}COOH e H^{13}COOH , donde podemos obter os momentos rotacionais pela equação:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C};$$

e usamos a representação ($A \rightarrow X$; $B \rightarrow Y$; $C \rightarrow Z$) para as espécies isotópicas do ácido fórmico.

Para o bloco de simetria a'' , o átomo de hidrogênio participa de duas vibrações:



O átomo de carbono participa de uma vibração:

$$\delta(\text{C-H});$$

e o átomo de oxigénio participa de apenas uma vibração:

$$\delta(\text{O-H})$$

Neste trabalho os produtos isotópicos na fase gasosa foram obtidos pela primeira vez, já que os valores existentes na literatura foram obtidos de espectros dos isótopos em matrizes de Neônio.

Na tabela 3.3, apresentamos os produtos isotópicos obtidos, comparando-os com valores previamente existentes.

TABELA 3.3 - Regra do produto $\text{H}^{13}\text{COOH}/\text{H}^{12}\text{COOH}$

		ref. [3.3]	este trabalho (em gás)
a'	calculado	0.9448	0.9448
	observado	0.9520	0.9459
a''	calculado	0.9837	0.9837
	observado	0.9845	0.9838

calculado - utilização da fórmula geral da regra do produto, usando os valores dos momentos de inércia obtidos através do uso de dados da ref. [3.1].

observado - cálculo do w'/w , utilizando os valores atribuídos para as frequências fundamentais observadas experimentalmente neste trabalho (seção 3.2).

Observamos erros maiores para o grupo a', que para o grupo a''. Isto se deve ao maior número de vibrações para o grupo a' que entram no cálculo da regra do produto. Este fato sugere que a função energia potencial dos monómeros do ácido fórmico é mais anarmônica que, por exemplo o metanol [3.11] ou que correções significativas devido às interações de Fermi devem ser consideradas. Por outro lado, verificamos uma melhor coincidência entre os

resultados obtidos neste trabalho, quando comparados com os resultados de Redington [3.3]. Isto se deve à melhor resolução e precisão dos nossos resultados.

III - Modelo de vibração-rotação

Para espectros a média e alta resolução (0.1 cm^{-1} a 0.03 cm^{-1}) pode-se utilizar a Hamiltoniana de vibração-rotação de uma molécula tipo pião simétrico para calcular os autovalores de energia da espécie molecular em questão.

Dois números quânticos são necessários para definir a energia roto-vibracional de uma molécula tipo pião simétrico. O momento angular total J da molécula e sua projeção K nos eixos de simetria.

Os valores possíveis para os números quânticos são:

$$J \quad 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$K \quad 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

A energia roto-vibracional para a molécula tipo pião-simétrico pode ser expressa por:
[3.10]

$$\frac{E_{\text{vr}}}{hc} = \sum (v + 1/2)w + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + (A_v - B_v)k^2 - D_{\text{vjk}} + \\ + J(J+1)k^2 - D_{\text{vk}} k^4$$

onde o primeiro termo está associado à vibração pura, o segundo e o quarto à rotação pura e os demais correspondem a termos de distorção centrífuga, associados ao movimento rotacional.

Assim, as constantes rotacionais são definidas como:

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

onde I_A , I_B - são os momentos de inércia ao longo dos eixos de simetria a, b respectivamente.

As constantes D_{vj} ; D_{vjk} e D_{vk} levam em conta a distorção centrífuga e normalmente resultam em pequenas contribuições para a energia roto-vibracional. Mais especificamente, o termo 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. O termo D_{vjk} resulta da interação desses dois tipos de movimentos. Aplicaremos esse tratamento nas moléculas utilizadas neste trabalho, considerando-as como um rotor simétrico.

Inicialmente, desprezaremos os termos de distorção centrífuga, considerando apenas termos de 1ª ordem em $J(J+1)$. Isto se deve a utilizarmos um espectro à Transformada de Fourier com resolução de 0.03 cm^{-1} . Assim para a equação (I) temos:

$$\frac{E_{vr}}{hc} = \sum (\nu + 1/2)w + B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 \quad (I)$$

A frequência de uma transição entre um nível de rotação (K'', J'') de um estado vibracional inferior e um nível rotacional (K', J') de um estado vibracional superior é dado por:

$$h\nu = E'_{vr} - E''_{vr} = \Delta E_{\text{vibração}} + B_v J'(J'+1) + (A_v - B_v)K'^2 - \\ - B_v J''(J''+1) + (A_v - B_v)K''^2$$

Devemos ainda dividir a nossa análise em dois tipos, dependendo se a troca no momento de dipolo durante a vibração é paralela ou perpendicular ao eixo de simetria.

Para bandas paralelas:

As regras de seleção são $\Delta J = 0, \pm 1$ e $\Delta K = 0$, sendo $\Delta J=0$ proibido para $K=0$.

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

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

onde ν é o número de onda de uma transição particular. Então:

$$\nu_p = \nu_0 + B_v(J''-1)J'' - B_v J''(J''+1) + (A_v - B_v)K''^2 - K''^2 \quad (\text{II})$$

$$\nu_p = \nu_0 - 2B_v J''$$

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

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

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

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_v(J''+1) \quad (\text{III})$$

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

$$\nu_Q = \nu_0$$

Para bandas perpendiculares:

As regras de seleção são $\Delta J = 0, \pm 1$ e $\Delta K = \pm 1$.

De maneira similar às bandas paralelas, podemos obter as frequências de transição dos ramos P, Q, R.

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

$$\nu_p = \nu_0 - 2B_v J'' + (A_v + B_v)(2K'' + 1)$$

onde ν_0 é a origem da banda Q.

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

Ramo R: sendo $K' = K'' + 1$ e $J' = J'' + 1$

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

Ramo Q:

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

Podemos ver que ν_Q é independente de J.

Estamos interessados em investigar a região do espectro de absorção no infravermelho (IV) da molécula de ácido fórmico em coincidência com a região de emissão dos lasers de CO_2 . As transições ocorrendo entre estados vibracionais fundamental e excitado (estiramento C-O) são portanto as mais importantes. Elas obedecem as mesmas regras de seleção de uma banda paralela do rotor simétrico. Neste caso, as transições obedecem às regras $\Delta J = -1, 0, 1$ (ramos P, Q, R) e $\Delta K = 0$.

As frequências de transições pertencentes aos ramos P, Q, R são dados por: [3.10]

$$\begin{aligned} \nu_p = \nu_0 - (B_v + B_{v'})J'' + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v)J''^2 + 2(D_{v'} + D_v)J''^3 + \\ + (-D_v + D_{v'})J''^4 + [(A_{v'} - A_v) - (B_v - B_{v'})]K''^2 \end{aligned}$$

$$\nu_Q = \hat{\nu}_0$$

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

onde ν_0 é a origem da banda Q.

Como veremos no próximo capítulo, estas relações, o conhecimento dos parâmetros moleculares nos estados vibracionais fundamental e excitado e um espectro experimental à Transformada de Fourier, nos permitem determinar os números quânticos J e os autovalores de energia dos multipletos principais da banda de absorção de estiramento C-O.

REFERÊNCIAS

- 3.1 - E. Willemot, D. Dangoisse, N. Monnantemil, J. Bellet - J. Phys. Chem. Ref. Data 9,59 (1980).
- 3.2 - E. Willenot, D. Dangoisse, J. Bellet - J. of Molecular Spectroscopy 73, 96 (1978).
- 3.3 - R. L. Redington - J. of Molecular Spectroscopy 65, 171 (1978)
- 3.4 - T. Miyazawa, K. S. Pitzer - J. of Chemical Phys. 30, 4, 1076 (1959).
- 3.5 - D. Dangoisse, P. Glorieux - J. of Molecular Spectroscopy 92, 238 (1982).
- 3.6 - C. Winnerwisser, E. Churchwell - Astrophys. J. Letters 200, 33 (1975).
- 3.7 - D. Dangoisse, P. Glorieux - Reviews of Infrared and Millimeter Waves V2 - p.429 (1984) K. J. Button Edt. Plenum.
- 3.8 - J. C. Histsune, J. Heicklein - Can. J. of Spetroscopy, 18, 135 (1973).
- 3.9 - J. C. Deroche, J. Kauppinen and E. Kyrö - J. of Molecular Spectroscopy 78, 379-394 (1979)
- 3.10 -S. Walker and H. Sraw "Spectroscopy, Chapman & Hall, London 112 (1970)
- 3.11 -P. D. Mallison, J. Mol Spectroc. 58, 194 (1975)
- 3.12 -D. Dangoisse, P. Glorieux - J. of Molecular Spectroscopy, 92, (1982)
- 3.13 -R. C. Millikan, K. S. Pitzer - J. of Chemical Phys., 27, 6, 1305 (1957)

CAPÍTULO IV - LASERS NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO BOMBEADOS OPTICAMENTE

A técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para a geração de radiação coerente no infravermelho longínquo (IVL) foi introduzida, pela primeira vez, por Chang e Bridges [4.1] em 1970. Desde então, esta técnica tem sido aplicada a diferentes moléculas possibilitando a observação de mais de 2 000 linhas na faixa de 20 μm a 3 mm [4.2].

No bombeamento óptico de um laser IVL, o gás molecular usado como meio ativo é excitado de um nível rotacional do estado vibracional fundamental para um nível rotacional de um estado vibracional superior (figura 4.1).

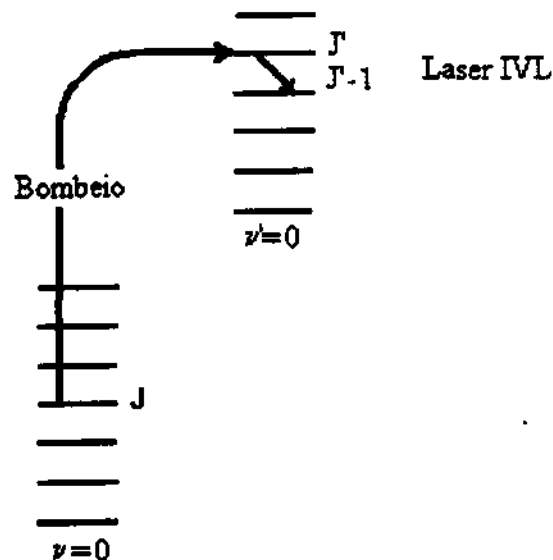


Figura 4.1 - Bombeamento óptico de um laser IVL

Os dois estados vibracionais (fundamental e excitado) estão separados por um valor da ordem de 5 KT e portanto, a população térmica do estado vibracional superior é desprezível. Assim, o meio pode exibir inversão de população e apresentar um ganho suficiente para iniciar a oscilação laser entre níveis rotacionais de um estado vibracional excitado.

Nesta técnica, é condição necessária, que os espectros de emissão da fonte de bombeamento e de absorção da molécula meio ativo se sobreponham (figura 4.2) [4.3].

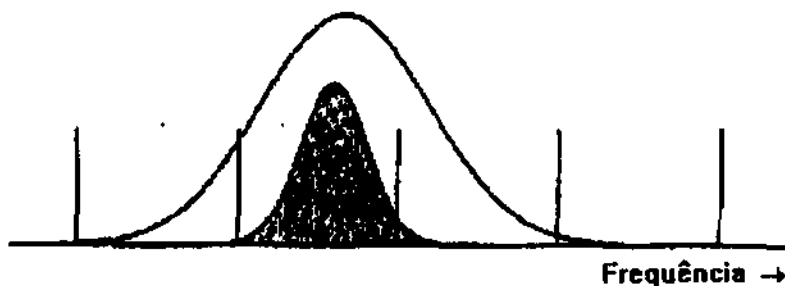


Figura 4.2 - Na figura, as linhas verticais simbolizam hipoteticamente, os modos longitudinais de uma cavidade laser de CO_2 (espaçamento 100 MHz). O perfil gaussiano superior é o perfil de ganho do laser de CO_2 (120 MHz) e a área destacada é a transição de absorção (60 MHz) do laser IVL.

Além disso, as moléculas meio ativo devem possuir um grande momento de dipolo elétrico permanente, uma vez que a probabilidade de transição de dipolo elétrico no IVL é proporcional a μo^2 [4.4].

Ao contrário da excitação por descargas elétricas (como no caso do HCN e H_2O), o bombeamento óptico é um processo altamente seletivo. Isto porque lasers com banda de emissão estreita podem ser sintonizados para popular somente um determinado nível rotacional de um nível vibracional excitado.

Tipicamente as bandas de absorção molecular ficam na região de $10\text{ }\mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}). Nesta região do Infravermelho a fonte de bombeamento mais utilizada tem sido o laser de CO_2 .

Uma vantagem do bombeamento óptico é que as moléculas não são facilmente dissociadas pela radiação de bombeamento. Os lasers IVL, bombeadas opticamente, podem ficar em funcionamento por um longo período de tempo sem prejuízos na sua performance. Além desta técnica ser mais eficiente e versátil para a geração de linhas no IVL, ela possibilita um melhor entendimento dos processos físicos envolvidos na ação laser, tornando-se uma potente técnica espectroscópica na caracterização do próprio meio ativo. De fato, a ausência de um plasma na

cavidade, permite o uso de várias técnicas espectroscópicas intracavidade (saturação, fotoacústica, stark, etc.), que podem complementar as informações sobre as transições associadas na ação laser IVL.

4.1 - CARACTERÍSTICAS DE LASERS MOLECULARES BOMBEADOS OPTICAMENTE.

As taxas de relaxação, consequência de colisões, limitam a operação de lasers IVL em pressões na faixa de 30 a 500 mTorr. Elas desempenham um papel fundamental na ação laser e podem ser divididas em:

- 1- Termalização da população dentro de um estado vibracional (γ). Esta taxa de relaxação ocorre entre estados rotacionais em um dado estado vibracional, sendo muito rápida ($\gamma \cong 10^8 \text{ Torr}^{-1} \text{ seg}^{-1}$)
- 2- Relaxação das moléculas do estado vibracional excitado ao estado vibracional fundamental (τ). A taxa de relaxação vibracional é dominada por difusão ou colisões entre moléculas, sendo muito lenta. A difusão está relacionada à desativação das moléculas do volume ativo, quando elas se chocam com as paredes do ressonador IVL.

A difusão é proporcional à:

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

Onde: p = pressão do gás; d = diâmetro do ressonador

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

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

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

Para manter a inversão de população, necessária para a ação laser IVL, a taxa de relaxação vibracional do nível laser inferior deverá ser rápida o bastante, para evitar o engarrafamento (bottle-necking). Inversão de população estável é conseguida somente em pressões suficientemente baixas (≤ 500 mTorr). Pressões dessa ordem implicam em baixa absorção da radiação de excitação pelo meio ativo. Com isto, a radiação IV percorrerá várias vezes o interior da cavidade laser, caracterizando efeitos de saturação na transição de absorção. Assim, fenômenos não lineares na absorção IV, assim como na emissão laser IVL podem ser observados. Estes fenômenos serão discutidos no próximo capítulo.

A largura de linha homogênea ($\Delta\nu_h$) de linhas laser IVL, na pressão de trabalho é consequência de colisões e efeitos de saturação:

$$\Delta\nu_h = \gamma/\pi,$$

sendo da ordem de 40MHz / Torr. Para pressões típicas de 0.1 Torr, a largura homogênea de uma linha laser IVL é da ordem de poucos Megahertz.

A baixas pressões (≈ 100 mTorr), o perfil de ganho do laser IVL é alargado inhomogeneamente, devido ao efeito Doppler.

As larguras Doppler das linhas laser IVL dependem da particular frequência e peso molecular:

$$\Delta\nu_d = 7.162 \times 10^{-7} \sqrt{T/M} \nu_0$$

Onde: T = temperatura (300K); M = massa molecular ; ν_0 = centro da frequência IVL

Larguras Doppler típicas, no IV são na faixa de 60 MHz, no IVL são na faixa de 1 a 10 MHz, para isótopos de metanol ou de ácido fórmico.

Parâmetros típicos de laser IVL bombeados por um laser de CO₂:

pressão meio ativo ≤ 500 mTorr

coeficiente de absorção do CO₂ $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$

intensidade de saturação IVL = 1-100 mWcm⁻²

largura de ganho do laser IVL = 40 MHz Torr⁻¹

potência necessária de CO₂ = acima de centenas de mW

taxa de relaxação rotacional = 10⁸ s⁻¹ Torr⁻¹

taxa de relaxação por difusão = 10³ s⁻¹ Torr⁻¹

eficiência de conversão quântica < 0.5 $\lambda_p / \lambda_{IVL}$

Onde: λ_p = comprimento de onda do IV; λ_{IVL} = comprimento de onda IVL

4.2 - FONTES DE BOMBEAMENTO - LASER DE CO₂

O laser de CO₂ é uma das mais importantes fontes de radiação coerente na região do infravermelho. Isto se deve à sua alta potência de saída, pureza espectral e sintonizabilidade em mais de 90 linhas de emissão na região de 9 a 11 μm (910 a 1095 cm⁻¹).

O mecanismo de excitação óptica para geração de novas linhas laser IVL é limitada pela sintonização das linhas do laser de CO₂. As transições moleculares acessíveis estão restritas àquelas aonde exista uma coincidência casual entre a banda de emissão do CO₂ e a linha de absorção da molécula. A sintonização ao redor de cada linha de um laser de CO₂ convencional é limitada a um valor em torno de 60 MHz (largura Doppler), abrangendo uma faixa espectral de apenas cerca de 2% com respeito às linhas adjacentes. Nos últimos anos, contudo, diferentes lasers de CO₂ foram projetados (cw, TEA, guia de onda, banda sequencial, variação isotópica) e novas técnicas auxiliares (uso de modulador acustoóptico) foram introduzidas, para minimizar este problema.

Em especial, o uso de ressonadores guia de onda ocasiona um aumento na largura das linhas de emissão do CO₂, pois nesta configuração, é possível operar sob maiores pressões, resultando em um aumento líquido na sintonizabilidade de frequência em torno de cada linha

laser do CO₂. Isto faz do laser de CO₂ guia de onda uma fonte importante de bombeamento óptico de moléculas polares para a geração de radiação laser no IVL.

Com o uso de lasers a CO₂ guia de onda, foram descobertas várias novas linhas laser no IVL em moléculas polares. Estas novas linhas apresentam um grande offset e não seriam descobertas se fossem bombeadas por um laser de CO₂ convencional. Em particular, citamos o grupo de "Lasers e Aplicações" do Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) / IFGW - UNICAMP e o grupo "Spettroscopia Laser" do Dipartimento dell'Università di Pisa, que juntos vêm desenvolvendo um trabalho sistemático de espectroscopia de metanol e isótopos [4.2, 4.5].

O ácido fórmico tem-se mostrado importante para a geração de intensas linhas laser IVL, sendo que mais de duas centenas de transições laser já foram observadas, usando o H¹²COOH e diversas de suas espécies isotópicas. As linhas laser IVL do ácido fórmico tem comprimento de onda entre 200 e 1000 µm e apresentam altas intensidades [4.6]. Neste trabalho, extendemos o estudo na busca de novas emissões laser IVL utilizando, pela primeira vez, um laser de CO₂ em guia de onda (290 MHz de largura de curva de ganho) como fonte de bombeamento óptico. Assim, encontramos algumas novas linhas laser IVL de grande offset.

Um ponto de relevância acerca do estudo destas fontes de laser é que ele ilustra a contribuição original de espectroscopia de lasers no IVL para obtenção de parâmetros moleculares de alta resolução. Isto é ainda mais relevante, quando lembramos que a emissão laser IVL se dá entre níveis puramente rotacionais dentro de estados vibracionais excitados. Não abordaremos esse aspecto em detalhes, pois isso extrapola o interesse deste trabalho, que é o de descoberta e caracterização de novas linhas laser no IVL.

4.3 - A MOLÉCULA H¹²COOH

A molécula de ácido fórmico, como já dissemos, é uma molécula ligeiramente assimétrica, pertencente ao grupo de simetria Cs (K=-0,95). Possui nove diferentes vibrações normais. As transições vibracionais responsáveis pela ação laser são o modo fundamental ν₆ (C-H stretch)

em 1105 cm^{-1} e o modo fundamental ν_8 (C-H bending) em 1033 cm^{-1} . Os estados ν_7 (625.4 cm^{-1}) e ν_9 (641.8 cm^{-1}) são pouco populados à temperatura ambiente $\left(\frac{h\nu_7}{KT} \cong \frac{h\nu_9}{KT} \cong 3\right)$. Linhas laser IVL são conhecidas nestes modos vibracionais, originadas de absorção em "bandas quentes" do laser CO_2 [4.6].

A configuração de equilíbrio é mostrada na figura 4.3 [4.7, 4.8, 4.9].

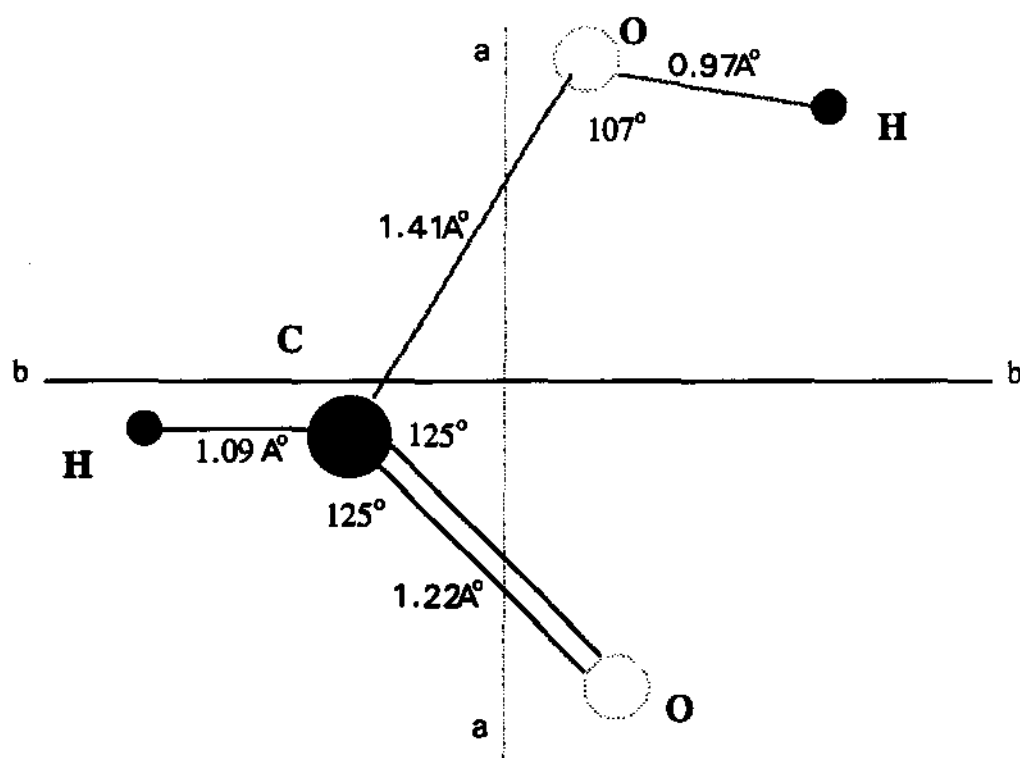


Figura 4.3 - Estrutura de equilíbrio da molécula planar HCOOH .

Os dois principais eixos a e b do momento de inércia ficam no plano da molécula e o terceiro é perpendicular a esse plano. A molécula também apresenta consideráveis componentes de dipolo elétrico permanente $\mu_a = 1.39\text{D}$ $\mu_b = 0.26\text{D}$ e $\left(\frac{\mu_b}{\mu_a}\right)^2 = 0.035$ [4.8].

Como podemos ver, pela equação anterior, as transições correspondentes à componente a são mais intensas, uma vez que pela regra de transição de dipolo elétrico, a intensidade das transições varia com o quadrado do momento de dipolo elétrico.

REGRAS DE SELEÇÃO:

A probabilidade de ocorrer uma transição molecular envolvendo a troca num quantum vibracional é dada por:

$$\frac{\partial U}{\partial Q_i}$$

onde Q_i é a coordenada normal associada com a i^a vibração normal.

Assim temos:

Para a vibração ν_6 (C-O stretch) no plano:

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_6} - \text{transições tipo a} \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = 0 \end{cases}$$

$$\frac{\partial \mu_b}{\partial Q_6} - \text{transições tipo b} \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = \pm 1 \\ \Delta K_c = \pm 1 \end{cases}$$

Para a vibração ν_8 (C-H bend) fora do plano

$$\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_8} - \text{transições tipo c} \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta K_c = 0 \end{cases}$$

Sendo:

J - momento angular total da molécula

K_a - projeção de J no eixo de simetria a

K_c - projeção de J no eixo de simetria c

Outro importante dado para o processo de identificação de linhas laser IVL é a polarização das linhas de emissão. Chang e McGee [4.10] notaram que a polarização do feixe IVL emitido era paralelo ou perpendicular ao feixe linearmente polarizado do laser de bombeamento.

As transições mais intensas e características do espectro de rotação são do tipo Ra ($\Delta J=1$, $\Delta K_a=0$). Transições do tipo Qa ($\Delta J=0$; $\Delta K_a=0$) e do tipo b foram igualmente medidas e identificadas previamente [4.11]

4.4 - PROPRIEDADES DE POLARIZAÇÃO

Uma característica importante de lasers bombeados opticamente é a polarização relativa entre a polarização da radiação de emissão IVL e a polarização da radiação de excitação.

Essas duas polarizações podem ser paralelas ou perpendiculares [4.10].

Isto se deve à degenerescência dos níveis rotacionais quanto à projeção m do momento total J . A probabilidade de ocorrer uma transição entre dois estados diferentes $|\tau, m\rangle$ e $|\tau', m'\rangle$ sob a ação de radiação linearmente polarizada depende de m e m' . Aqui, i denota todos os outros números quânticos rotacionais e vibracionais diferentes de m . Sob condições de equilíbrio térmico, as moléculas são distribuídas entre várias projeções m e a resposta do sistema como um todo, é independente da polarização da radiação incidente.

Em condições de emissão laser IVL, a radiação incidente do laser CO_2 , linearmente polarizada, cria uma distribuição não uniforme de moléculas com respeito a m , no nível superior de transição de bombeio, esta distribuição é governada pela natureza da transição.

O ganho do sinal submilimétrico então, depende da orientação relativa de polarização do sinal e da radiação de bombeio e alcança seu valor máximo ou mínimo para polarizações paralelas ou perpendiculares dependendo do tipo das transições de bombeio e da emissão.

A aplicação de expressões para os elementos ou matrizes do momento de dipolo, permite-nos calcular imediatamente a quantidade $\lim_{j \rightarrow \infty} (G_{//}/G_{\perp})$ para uma transição de bombeio não saturada. Aqui, $G_{//}$ e $G_{\perp}$ são os ganhos de sinal submilimétrico para polarizações relativas paralelas ou perpendiculares. Os resultados obtidos [4.12] para diferentes bombeamentos e emissões estimuladas são dados na tabela 4.1.

É claro da tabela 4.1, que se, $|\Delta J_s| = |\Delta J_p|$, a polarização do sinal submilimétrico deve ser paralela à polarização de bombeamento. Se esta relação não é satisfeita, as duas polarizações devem ser perpendiculares.

Os índices "s" e "p" indicam transições de sinal submilimétrico e de bombeio.

TABELA 4.1

$(G_{//}/G_{\perp})$ para $J \rightarrow \infty$ e diferentes tipos de bombeio e emissão estimulada de radiação submilimétrica.

ΔJ_s	ΔJ_p	$G_{//}/G_{\perp}$
0	0	0
± 1	0	1/2
± 1	± 1	4/3

Usando argumento semiclássico Chang e McGee [4.10] propuseram uma regra simples para a polarização relativa entre radiações de bombeamento e de emissão expressa por:

$$\sum \Delta J = \Delta J_s + \Delta J_p = \begin{cases} \text{par} \rightarrow // \\ \text{impar} \rightarrow \perp \end{cases}$$

onde os índices ΔJ_s e ΔJ_p representam a mudança em J, induzida pelas transições de bombeamento e emissão, respectivamente.

4.5 - ANÁLISE DOS MODOS VIBRACIONAIS ν_6 E ν_8

Espectros à Transformada de Fourier do modo vibracional estiramento C-O (ν_6) e deformação angular C-H (ν_8) das moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH foram apresentados no capítulo anterior, a resoluções de 3.0, 0.1 e 0.03 cm^{-1} .

O modo estiramento C-O é predominantemente uma banda tipo a de uma molécula assimétrica e o modo deformação angular C-H é uma banda tipo c (híbrida).

Analizamos em mais detalhes estas bandas. Para isso, uma quantidade $\rho = \frac{I_a}{I_b}$, onde I_a , I_b ,

I_c são momentos de inércia ao longo dos eixos a, b, c é muito útil para esta análise. Para as moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH $\rho = 0,16$, sendo igualmente o mesmo para a molécula C_2H_4 [4.13]. Assim, o espectro rotovibracional desta é muito útil para a análise da molécula de ácido fórmico.

Uma banda tipo a, é aquela cuja troca no momento de dipolo é ao longo do menor momento de inércia I_a .

Denninson [4.14] calculou os níveis de energia em $J=0, 1, 2, 3, 4$ para diferentes ρ de uma molécula plana ($I_a + I_b = I_c$).

Para ρ muito pequeno, como no caso das moléculas H_2CO e C_2H_4 ($\rho=0.13$ e $\rho=0.16$ respectivamente), as suas bandas tipo a são praticamente idênticas às bandas paralelas de moléculas rotor simétrico.

Observando o espectro de absorção a T.F. das moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH a alta resolução (0,1 cm^{-1}) evidencia-se a esperada estrutura P, Q, R (J) da banda de absorção estiramento C-O (ν_6), associada com as regras de seleção $J=-1, 0, 1$ de uma banda paralela.

Esses ramos P e R apresentam multipletos de absorção separados uns dos outros e a cada um está associado a um valor do número quântico momento angular J.

Nos espectros a resolução de 0.03 cm^{-1} é mostrado maior detalhe do multipletto. Na verdade, a complexidade dos multipletos deve-se ao fato que existem também transições associadas a $\Delta K \pm 1$, além de $\Delta K = 0$. Ou seja, temos na realidade uma banda híbrida com componentes paralelas (tipo a), que se sobrepõem a componentes perpendiculares (tipo b).

O modo deformação angular C-H (ν_8), como já dissemos possui uma banda tipo c. Assim, esta banda é uma combinação de bandas paralelas e perpendiculares e o modo apresenta-se muito fraco em todos os espectros observados em gás ou em matrizes de Neônio, devido exatamente ao fato do momento de dipolo elétrico estar no plano da molécula, e o modo em questão ser fora do plano.

Por estes motivos, estudaremos apenas espectros de absorção a T.F. do modo vibracional estiramento C-O (ν_6). As frequências de absorção destes espectros a alta resolução serão comparadas às frequências de emissão do laser a CO_2 , no sentido de identificarmos as possíveis coincidências. Para isso, levamos em consideração tanto a largura de ganho do laser (290 MHz) como a "largura" de linha das transições de absorção da molécula. Estas linhas são alargadas Doppler, mas é importante notar, que estamos limitados pela resolução do aparelho (900 MHz) e que podem haver linhas superpostas. Nas tabelas 4.2 e 4.3, resumimos todas as possíveis coincidências encontradas. Estas tabelas serão utilizadas, como ponto de partida na investigação fotoacústica de absorção e de procura de novas emissões laser no infravermelho longínquo (IVL).

TABELA 4.2 - Absorções do H^{12}COOH

Linha CO_2	$\nu_{\text{abs}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{CO}_2} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{CO}_2} (\text{MHz})$
9R(58)	1098.1673	0.0179	>145
9R(50)	1094.7690	-0.0174	<-145
9R(42)	1091.0579	0.0278	>145
9R(40)	1090.0252	-0.0031	- 93
9R(36)	1087.9800	0.0317	>145
9R(34)	1086.8887	0.0190	>145
9R(32)	1085.7446	-0.0208	<-145
9R(30)	1084.6306	-0.0045	-135
9R(22)	1079.8505	-0.0017	-51
9R(4)	1067.5392	0.0001	3
9P(8)	1057.3215	0.0214	>145
9P(12)	1053.9148	-0.0087	<-145
9P(14)	1052.1890	-0.0065	<-145
9P(16)	1050.4377	-0.0035	-105
9P(20)	1046.8747	-0.0205	<-145
9P(24)	1043.1541	-0.0091	<-145
9P(30)	1037.4497	0.0156	>145
9P(32)	1035.4865	0.0129	>145
9P(36)	1031.4607	-0.0167	<-145
9P(38)	1029.4208	-0.0212	<-145
9P(42)	1025.3018	0.0040	120
9P(44)	1023.1852	-0.0041	-123
9P(46)	1021.0550	-0.0019	-57
9P(48)	1018.8754	-0.2520	<-145
9P(50)	1016.7223	0.0014	42
9P(52)	1014.5290	0.0112	>145
9P(58)	1007.7776	0.0063	>145
9P(60)	1005.4555	-0.0219	<-145

Linha CO ₂	vabs (cm ⁻¹)	vabs-vCO ₂ (cm ⁻¹)	vabs-vCO ₂ (MHz)
10R(56)	995.0891	0.0125	>145
10R(54)	994.2500	0.0096	>145
10R(52)	993.3770	0.0006	18
10R(50)	992.4848	0.0147	>145
10R(42)	988.6408	-0.0058	<-145
10R(38)	986.5881	0.0208	>145
10R(36)	985.4979	0.0096	>145
10R(34)	984.4058	0.0226	>145
10R(32)	983.2754	0.0232	>145
10R(26)	979.7216	0.0162	>145
10R(24)	978.4971	0.0249	>145
10R(18)	974.6320	0.0100	>145
10R(16)	973.2915	0.0030	90
10R(12)	970.5604	0.0132	>145
10R(10)	969.1378	-0.0017	-51
10R(6)	966.2314	-0.0189	<-145
10R(2)	963.2666	0.0035	105

Tabela 4.3 - Absorções do H^{13}COOH

Linha CO_2	vabs (cm^{-1})	vabs-νCO_2 (cm^{-1})	vabs-νCO_2 (MHz)
9R(56)	1097.3656	0.0200	>145
9R(54)	1096.4982	-0.0180	<-145
9R(52)	1095.6599	-0.0030	-90
9R(50)	1094.8016	0.0152	>145
9R(48)	1093.9022	0.0175	>145
9R(46)	1092.9325	-0.0257	<-145
9R(42)	1091.0470	0.0169	>145
9R(38)	1089.0011	0.0168	>145
9R(36)	1087.9269	-0.0214	<-145
9R(30)	1084.6315	-0.0036	-108
9R(28)	1083.4627	-0.0160	<-145
9R(26)	1082.3150	0.0188	>145
9R(24)	1081.0896	0.0022	66
9R(22)	1079.8359	-0.0163	<-145
9R(20)	1078.5822	-0.0084	<-145
9R(18)	1077.3039	0.0014	42
9R(2)	1065.9951	-0.0420	<-145
9P(2)	1062.1701	0.0042	126
9P(4)	1060.5740	0.0030	90
9P(6)	1058.9396	-0.0090	<-145
9P(10)	1055.6040	-0.0210	<- 145
9P(12)	1053.9212	-0.0023	-69
9P(14)	1052.1881	-0.0074	<-145
9P(16)	1050.4486	0.0074	> 145
9P(18)	1048.6891	0.0280	> 145
9P(22)	1045.0495	0.0279	> 145
9P(24)	1043.1566	-0.0066	<- 145
9P(26)	1041.2820	0.0030	90
9P(28)	1039.3581	-0.0112	<-145

Linha CO ₂	vabs (cm ⁻¹)	vabs-vCO ₂ (cm ⁻¹)	vabs-vCO ₂ (MHz)
9P(30)	1037.4341	-0.0346	<-145
9P(32)	1035.4736	0.0011	33
9P(34)	1033.4795	-0.0084	<-145
9P(36)	1031.4671	-0.0103	<-145
9P(40)	1027.3901	0.0080	>145
9P(42)	1025.3182	0.0204	> 145
9P(44)	1023.1916	0.0023	69
9P(48)	1018.9192	0.0186	>145
9P(50)	1016.7323	0.0117	>145
9P(58)	1007.7830	0.0110	>145
9P(60)	1005.4601	-0.0173	<-145
10R(56)	995.0809	0.0043	129
10R(54)	994.2545	0.0140	> 145
10R(50)	992.4557	-0.0291	<-145
10R(48)	991.5609	-0.0048	-144
10R(46)	990.6131	-0.0065	<-145
10R(40)	987.6437	0.0236	>145
10R(38)	986.5872	0.0199	>145
10R(36)	985.4887	0.0004	120
10R(34)	984.3702	-0.0130	<-145
10R(32)	983.2516	-0.0006	-18
10R(30)	982.0993	0.0038	114
10R(24)	978.4515	-0.0207	<-145
10R(14)	971.9191	-0.0110	<- 145
10R(10)	969.1314	-0.0081	<-145
10R(6)	966.2415	-0.0088	<-145
10R(4)	964.7586	-0.0103	<-145
10P(4)	957.8062	0.0057	>145

Utilizando os espectros a 0.03 cm^{-1} de resolução e as expressões dadas no capítulo 3, é possível determinar o número quântico J dos multipletos principais dos ramos P e R. Como podemos observar, o distanciamento entre o centro dos multipletos é da ordem de 1 cm^{-1} .

Desta maneira, as frequências de absorção dos ramos P e R para transições do nível rotacional superior Ev' (J') do estado vibracional estiramento C-O são determinadas pelas equações VI, VII (H^{12}COOH) e VIII, IX (H^{13}COOH).

Os valores das constantes efetivas de rotação e de distorção centrífuga Bv e Dv para os estados fundamental (v'') e excitado (v') do H^{12}COOH e H^{13}COOH foram obtidos por Willemot e outros [4.15] e Bellet e outros [4.11].

Utilizamos os parâmetros moleculares das moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH para reescrever as equações II, III, IV e V como:

H^{12}COOH :

$$\nu_p = \nu_0 - 0.8019J'' - 0.0017J''^2 + 1.3500 \times 10^{-6} J''^3 - 9.0020 \times 10^{-9} J''^4 \quad (\text{VI})$$

$$\nu_R = \nu_0 + 0.8002 + 0.7985J'' - 0.0017J''^2 - 1.3860 \times 10^{-6} J''^3 - 9.00 \times 10^{-9} J''^4 \quad (\text{VII})$$

H^{13}COOH :

$$\nu_p = \nu_0 - 0.8016J'' - 0.0020J''^2 + 1.3343 \times 10^{-6} J''^3 - 6.1900 \times 10^{-9} J''^4 \quad (\text{VIII})$$

$$\nu_R = \nu_0 + 0.7996 + 0.7976J'' - 0.0020J''^2 - 1.3590 \times 10^{-6} J''^3 - 6.1900 \times 10^{-9} J''^4 \quad (\text{IX})$$

com o resultado em cm^{-1} .

Para as moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH não existem dados suficientes na literatura para estimarmos ν_0 (teórico), utilizando assignments conhecidos. Por isso, utilizamos os seus valores obtidos experimentalmente $\nu_0 = 1104.65 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_0 = 1095.18 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

Utilizando as equações VI, VII, VIII e IX, e os valores experimentais para ν_0 , calculamos as frequências dos multipletos principais dos ramos P e R para ambas as moléculas. As tabelas 4.4 e 4.5 contém os valores obtidos.

Utilizando estas tabelas, podemos conferir alguns valores de J, nos espectros a T.F. a alta resolução (0.03 cm^{-1}). Isto é mostrado nas figuras 4.4 e 4.5.

TABELA 4.4 - Transições pertencentes aos ramos P, R - H^{12}COOH

TABELA 4.4a:

J	ν_P	J	ν_P
0	1104.65	20	1087.94
1	1103.85	21	1087.07
2	1103.04	22	1086.20
3	1102.23	23	1085.32
4	1101.42	24	1084.44
5	1100.60	25	1083.56
6	1099.78	26	1082.67
7	1098.95	27	1081.78
8	1098.13	28	1080.89
9	1097.30	29	1079.99
10	1096.46	30	1079.09
11	1095.63	31	1078.19
12	1094.78	32	1077.28
13	1093.94	33	1076.37
14	1093.09	34	1075.46
15	1092.24	35	1074.55
16	1091.39	36	1073.63
17	1090.53	37	1072.70
18	1089.67	38	1071.78
19	1088.81	39	1070.85

TABELA 4.4b:

J	V_R	J	V_R
0	1105.45	20	1120.74
1	1106.25	21	1121.47
2	1107.04	22	1122.19
3	1107.83	23	1122.92
4	1108.62	24	1123.63
5	1109.40	25	1124.35
6	1110.18	26	1125.06
7	1110.96	27	1125.77
8	1111.73	28	1126.48
9	1112.50	29	1127.18
10	1113.27	30	1127.88
11	1114.03	31	1128.57
12	1114.79	32	1129.26
13	1115.54	33	1129.95
14	1116.30	34	1130.63
15	1117.05	35	1131.32
16	1117.79	36	1131.99
17	1118.53	37	1132.67
18	1119.27	38	1133.34
19	1120.01	39	1134.01

TABELA 4.5 - Transições pertencentes aos ramos P, R do $H^{13}COOH$:

TABELA 4.5a:

J	ν_P	J	ν_P
0	1095.18	20	1078.36
1	1094.38	21	1077.48
2	1093.57	22	1076.59
3	1092.76	23	1075.70
4	1091.94	24	1074.81
5	1091.12	25	1073.91
6	1090.30	26	1073.01
7	1089.47	27	1072.10
8	1088.64	28	1071.19
9	1087.80	29	1070.28
10	1086.97	30	1069.36
11	1086.12	31	1068.44
12	1085.27	32	1067.52
13	1084.42	33	1066.59
14	1083.57	34	1065.66
15	1082.71	35	1064.72
16	1081.85	36	1063.78
17	1080.98	37	1062.84
18	1080.11	38	1061.89
19	1079.24	39	1060.94

TABELA 4.5b

J	V _R	J	V _R
0	1095.98	20	1112.72
1	1096.78	21	1113.60
2	1097.58	22	1114.48
3	1098.39	23	1115.36
4	1099.20	24	1116.25
5	1100.02	25	1117.15
6	1100.84	26	1118.04
7	1101.66	27	1118.94
8	1102.49	28	1119.85
9	1103.32	29	1120.75
10	1104.15	30	1121.67
11	1104.99	31	1122.58
12	1105.84	32	1123.50
13	1106.68	33	1124.42
14	1107.53	34	1125.35
15	1108.39	35	1126.28
16	1109.25	36	1127.21
17	1110.11	37	1128.15
18	1110.98	38	1129.09
19	1111.85	39	1130.03

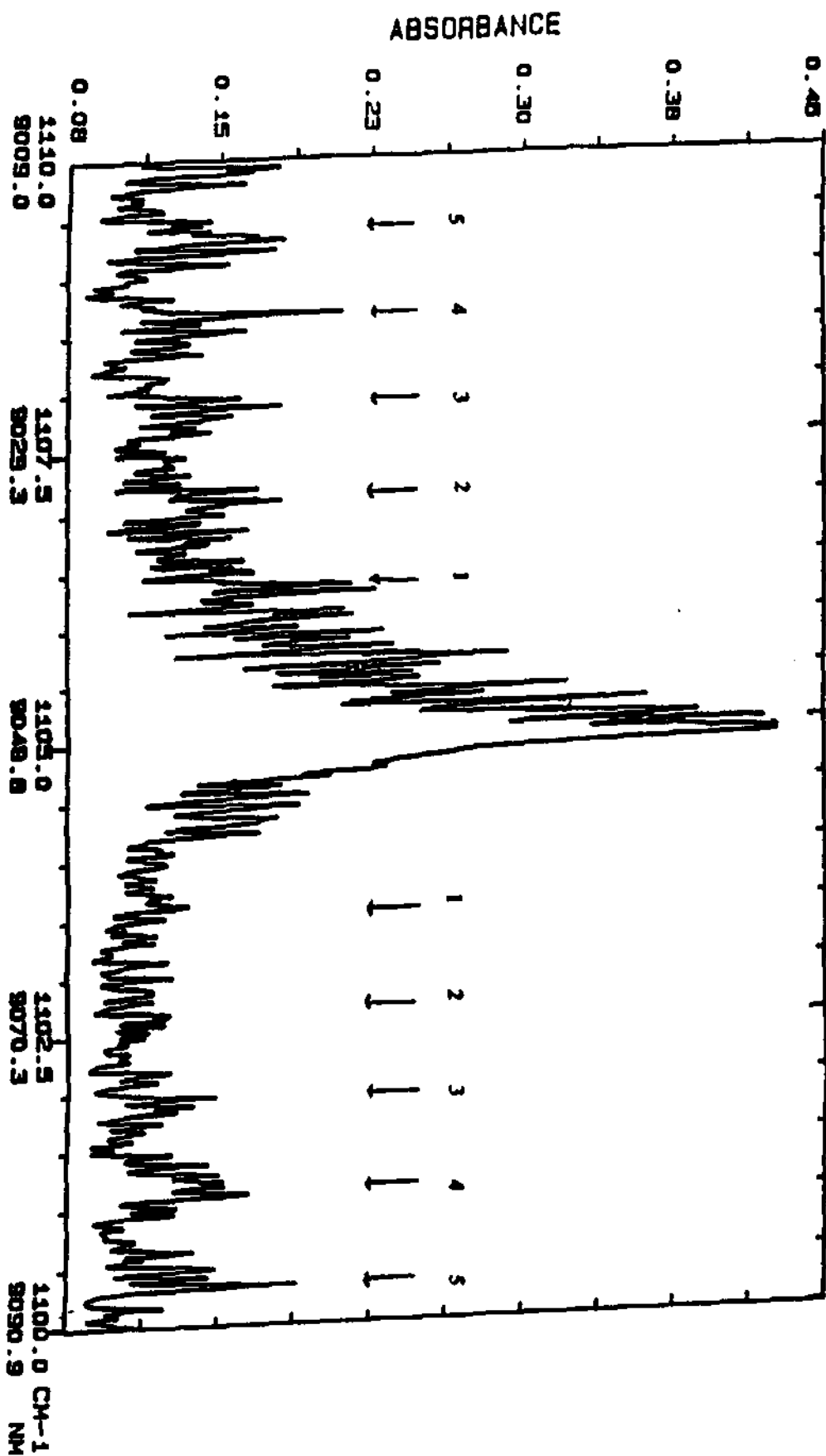


Figura 4.4 - Espectro a alta resolução do H^{12}COOH - os valores de J são mostrados para os primeiros multipletos dos ramos P e R.

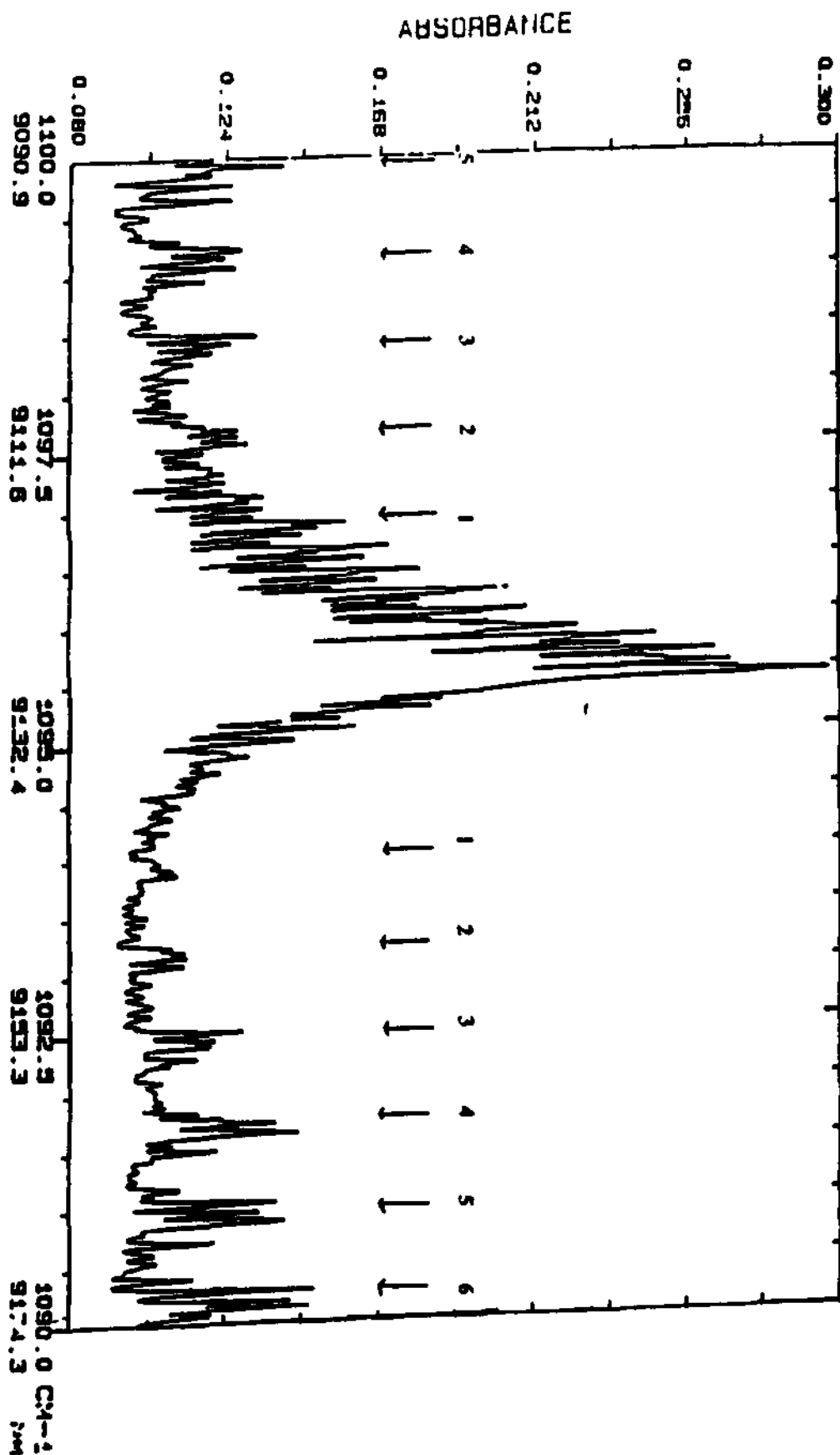


Figura 4.5 - Espectro a alta resolução do H^{13}COOH - os valores de J são mostrados para os primeiros multipletos dos ramos P e R.

REFERÊNCIA

- 4.1 - T. Y. Chang and T. J. Bridges, Opt. Commun. 1, 423 (1970).
- 4.2 - D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, G. Moretti, G. Carelli, C. A. Massa, "A review of optically pumped Far Infrared Laser lines from methanol isotopes", Int. J. of Infrared and Millimeter Wave, 15, 11-44 (1994).
- 4.3 - Stellan Jacobsson - Review Optically Pumped for Infrared Lasers - Infrared Phys. vol 29, nº 5, 8 (1989).
- 4.4 - T. Y. Chang "Optical Pumping in Gases", Springer Series (1976).
- 4.5 - G. Moruzzi, J. C. S. Moraes, F. Strumia : "Far Infrared Laser lines and assignments of CH_3OH : a review", Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, 13, 1269-1312 (1993).
- 4.6 - D. Dangoisse, P. Glorieux - Reviews of Infrared and Millimeter Waves V2 - p 429 (1984) J. J. Button ed Plenum.
- 4.7 - R. C. Millikan, K. S. Pitzer - J. of Chemical Phys. 27, 6, 1305 (1957).
- 4.8 - R. L. Redington - J. of Molecular Spectroscopy, 65, 171 (1977).
- 4.9 - T. Miyazawa, K. S. Pitzer - J. of Chemical Phys. , 30, 4, (1976).
- 4.10 - T. Y. Chang, J. D. McGee- Appl. Phys. 19, 103 (1971).
- 4.11 - J. Bellet, C. Samson, G. Steenbeckeliers et R. Wertheimer - J. of Molecular Structure, 9, 49 (1971).
- 4.12 - O. I. Naskakov, S. F. Dyubko, M. V. Moskinko and L. D. Fesenko - Sov. J. Quantum Electron. vol 7 nº 4, April 1977.
- 4.13 - T. Miyazawa and K. S. Pitzer - J. of Chemical Physics 30, 4, (1959).
- 4.14 - D. M. Denninson - Rev. Mod. Phys. 3, 280 (1931).
- 4.15 - E. Willemot, D. Dangoisse, N. Nonnanteuil and J. Bellet - J. Phys. Chem. Ref Data, Vol 9, nº1 (1980).

CAPÍTULO V - GERAÇÃO DE EMISSÕES NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

Os dados obtidos por espectroscopia a Transformada de Fourier apresentam características de interesse prático, na descoberta e caracterização de novas linhas laser no Infravermelho Longínquo (IVL). Nesse sentido, os dados são utilizados como ponto de partida para experimentos de geração de radiação laser no IVL, pela técnica de bombeamento óptico. Para isso, usamos um laser de CO₂, em guia de onda, desenvolvido pelo grupo de "Lasers e Aplicações", na Unicamp [5.1]. Este laser exibe características adequadas que o tornam uma ferramenta adequada para estudos deste tipo. A configuração de um guia de onda permite a operação do laser de CO₂ a alta pressão, fazendo com que o regime de alargamento da linha seja colisional (contra o Doppler para lasers convencionais), permitindo que um ganho de ~ 300 MHz (contra 60 MHz de lasers convencionais) seja atingido. Desta forma, é possível a descoberta de novas linhas laser IVL. Além disso, o laser pode operar em regime cw ou em pulsos de longa duração. Em regimes cw, potências de 9 watts são conseguidas para linhas de maior ganho, em operação pulsada, potências de pico da ordem de 100 watts são conseguidas.

O sistema experimental (figura 5.1) utilizado no bombeamento óptico do H¹²COOH e H¹³COOH consiste basicamente de um laser a CO₂, em guia de onda, como fonte de bombeamento e uma cavidade tipo Fabry-Perot aberta.

O laser de CO₂, em guia de onda é esquematizado, na figura 5.2 e a cavidade Fabry-Perot aberta, na figura 5.3.

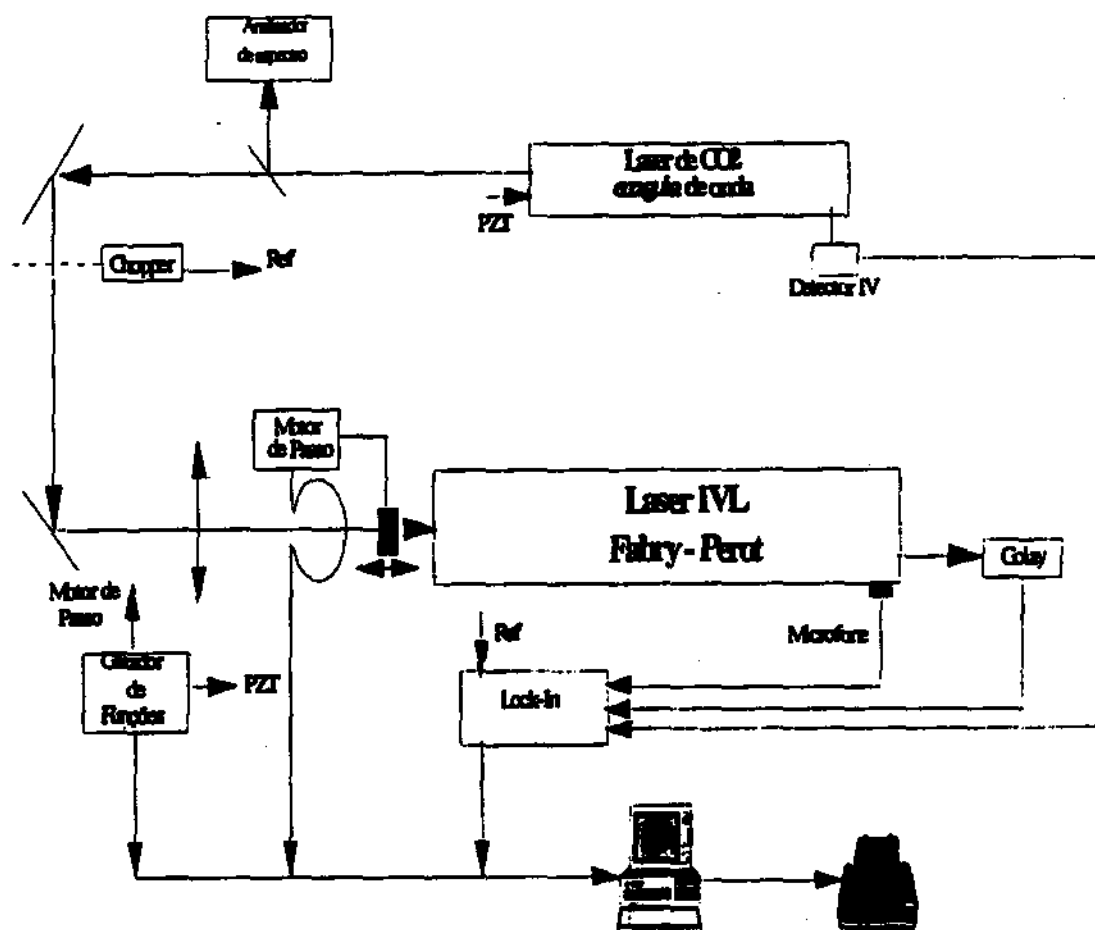


Figura 5.1- Arranjo experimental utilizado em sistemas lasers IVL excitados opticamente.

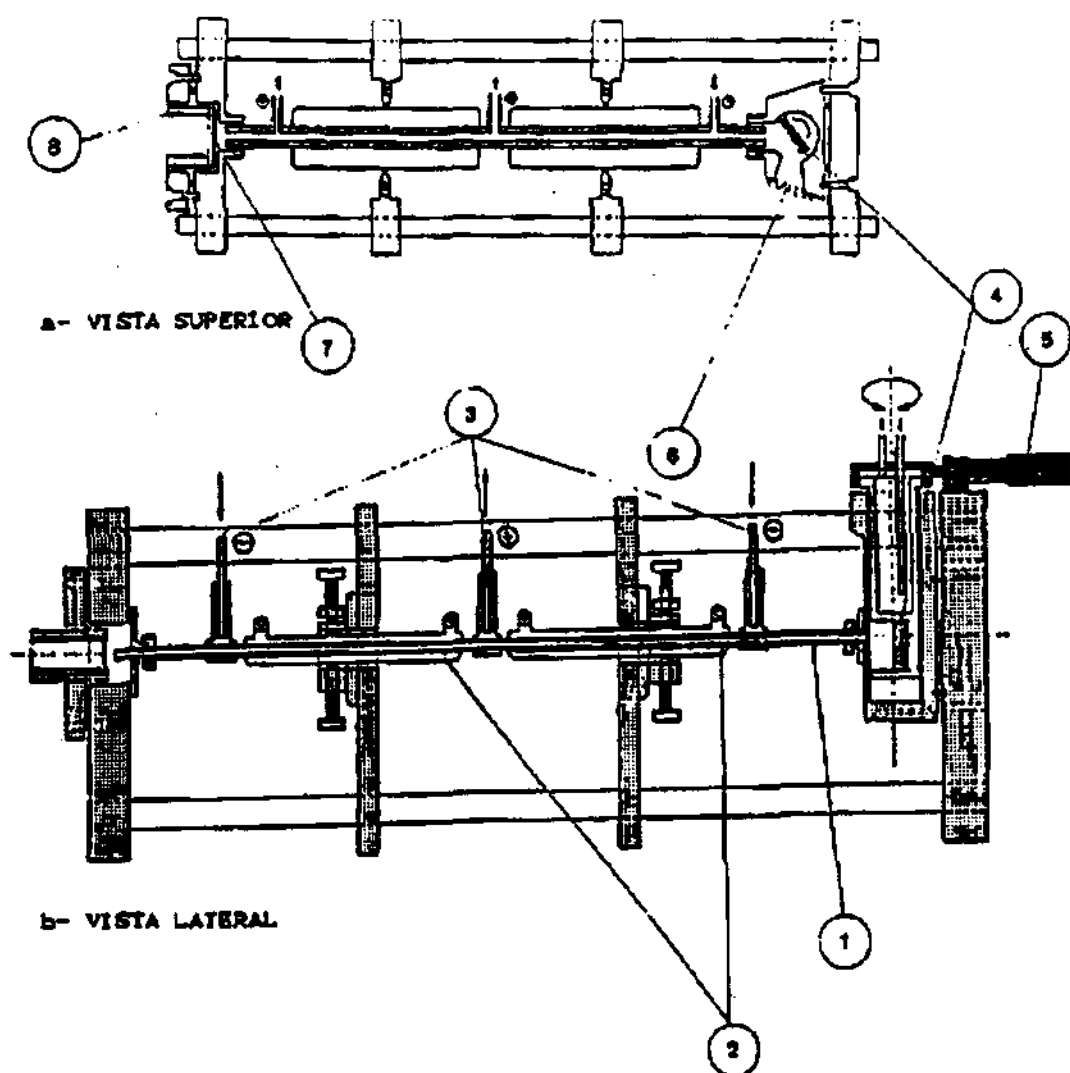


Figura 5.2 - Laser de CO₂ em guia de onda

- 1 - capilar de quartzo
- 2 - camisas de refrigeração
- 3 - eletrododos
- 4 - rede de difração
- 5 - micrômetro
- 6 - saída de ordem zero
- 7 - espelho de saída
- 8 - PZT

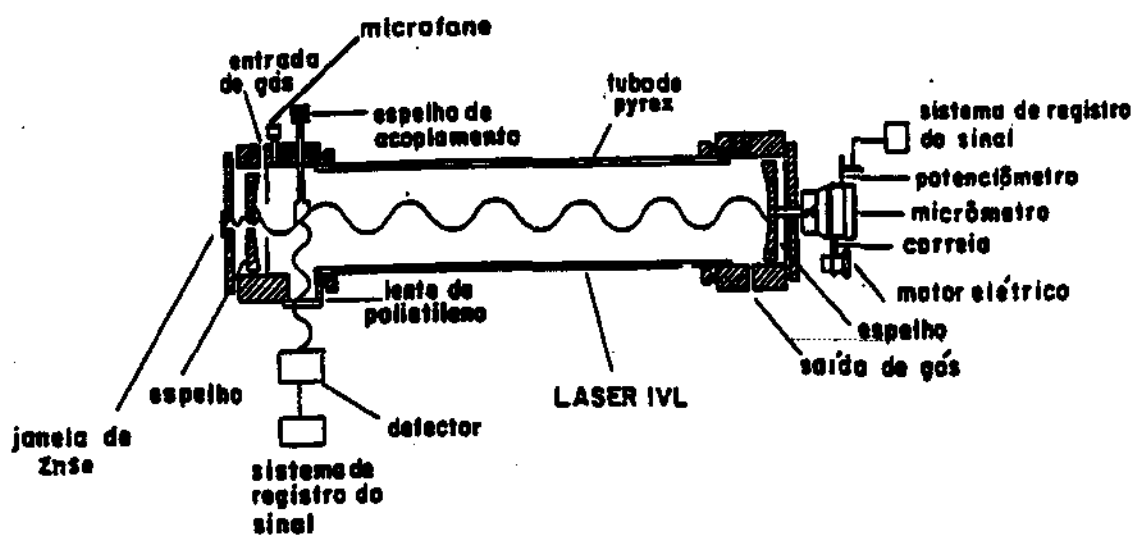


Figura 5.3 - Cavidade laser IVL Fabry - Perot aberta

Como guia óptico foi utilizado um tubo comercial de quartzo fundido, com 50 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. A região ativa do guia de onda é de 30 cm, que é dividida em duas descargas de 15 cm. A descarga é sustentada por uma fonte de alta tensão, também construída nos laboratórios do grupo de "Lasers e Aplicações", operando entre 0 a 15 kV e 0 a 20 mA. O laser tem ainda um circuito de estabilização em corrente, que torna a saída do laser com características espectrais adequadas para experiências de bombeamento óptico.

A refrigeração do tubo é feita através de um sistema de ciclo fechado, com uma solução de etanol e etilenoglicol, aumentando assim a eficiência e estabilidade do laser. O tubo está diretamente conectado a duas câmeras de alumínio, que garantem o vácuo, e estão fixas a quatro barras de aço inoxidável, para garantir a estabilidade mecânica. Uma das câmeras contém um espelho de ZnSe, semi-refletor (90%), que está acoplado a um PZT que permite a sintonização em frequência de ± 145 MHz em torno de cada linha de emissão do laser, quando uma tensão, da ordem de 1 kV, é aplicada ao PZT. A outra câmera contém uma rede de difração de 150 linhas/mm. A rede é um componente dispersivo, que permite, por ajuste do ângulo entre ela e o eixo óptico, selecionar uma linha de emissão do CO₂. Uma janela de ZnSe associada a esta câmera permite a saída do feixe de ordem zero da rede de difração, possibilitando assim uma monitoração da curva de ganho do feixe laser principal, sem interrupção do bombeamento.

A radiação de saída do laser de CO₂ é focalizada em uma cavidade laser IVL, do tipo Fabry-Perot, aberta, também desenvolvida no grupo de "Lasers e Aplicações" [5.2]. Esta cavidade contém ácido fórmico na fase gasosa, obtido por um sistema de vácuo mecânico.

Tal cavidade tem 100 cm de comprimento e é composta por dois espelhos esféricos, com filmes de Au, de 7,5 cm de diâmetro e 70 cm de distância focal. Um dos espelhos possui um orifício central, de 2 mm de diâmetro, com uma janela de ZnSe, para permitir a entrada da radiação de bombeamento. O outro espelho é acoplado a um parafuso micrométrico, de precisão ($\pm 0,5$ μ m), que por sua vez é acoplado a um motor dc, usado na sintonização da cavidade em ressonância com as transições rotacionais do meio ativo. A radiação laser IVL é

extraída da cavidade por meio de um espelho disposto a 45° com o eixo da cavidade, de 6 mm de diâmetro, que pode ser deslocado radialmente para maximizar a potência de saída. Esta cavidade laser IVL permite a observação tanto de comprimentos de onda curtos (dezenas de μm) quanto longos (poucos mm), além da realização de medidas de polarização relativa de emissão IVL, com respeito à radiação CO_2 , comprimento de onda e pressão ótima de trabalho. No centro da cavidade foi instalado um microfone comercial de eletreto. Isto permite a identificação de transições IV, através de absorção fotoacústica, importante para encontrar coincidências entre emissões do laser a CO_2 e linhas de absorções do meio ativo (H^{12}COOH e H^{13}COOH). A cavidade IVL é considerada uma cela fotoacústica de múltiplas passagens para a radiação de bombeamento do laser a CO_2 . A motivação para usar tal cavidade, apesar do seu grande volume (lembrando que o sinal fotoacústico apresenta uma dependência com o inverso do volume da cela) [5.3], vem de que, em experimentos de geração de linhas laser IVL com a monitoração da radiação de bombeamento por efeito fotoacústico, notou-se uma grande sensibilidade do sistema, observando-se inclusive sinais devido a efeitos não lineares dentro da própria cavidade [5.4]. Tais efeitos ocorrem pela configuração de feixes contra propagantes sobre a cela optoacústica permitindo a obtenção de sinais livres do efeito Doppler (Sub-Doppler). Um dos mais importantes é o “hole burning” no centro do perfil Doppler na transição de bombeamento. Este fenômeno de saturação também pode ser observado através da queda de potência na saída do laser IVL. Esse “dip” na saída do sinal IVL é um efeito de saturação ocorrendo na transição de absorção, que é transmitido à emissão laser no IVL, via nível de energia comum. Esta técnica é conhecida como “Lamb-Dip” Transferido [5.5]. Através desta técnica podemos determinar com exatidão o offset (dessintonização da transição de absorção com respeito ao centro da linha do CO_2) da transição de absorção IV, para o qual estão associadas linhas de emissão laser no IVL.

Uma cela golay foi utilizada como detetor de radiação para observação de emissões no IVL. Este sinal pode ser observado em um osciloscópio e analisado em um lock-in.

A descoberta de novas linhas laser IVL foi baseada em dois tipos de informações do H^{12}COOH e H^{13}COOH : Espectros a alta resolução a Transformada de Fourier e espectros de

absorção fotoacústica obtidos na própria cavidade laser IVL. Este último dá uma orientação precisa de onde, dentro dos 290 MHz, procurar novas linhas laser IVL. Aquelas identificadas foram então caracterizadas quanto ao comprimento de onda, polarização relativa, intensidade relativa, pressão ótima de trabalho e offset. O comprimento de onda é medido pelo uso da própria cavidade como um interferômetro Fabry-Perot, através de uma varredura em seu comprimento. A calibração de λ é realizada pelo uso de linhas laser IVL, conhecidas em frequência na literatura, com precisão sendo da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} . A polarização relativa é medida usando um polarizador de mexa metálica. Utiliza-se a convenção // para uma polarização paralela e $\perp$ para uma polarização perpendicular. A intensidade é dada segundo a convenção [5.6]: VS (muito forte) para linhas com potência > 10 mW; S (forte) com potência entre 1-10 mW, M (média) entre 0.1-1 mW e W (fraca) com potência < 0.1 mW.

5.1 - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Inicialmente, utilizamos espectros a T.F. para pesquisar novas emissões laser IVL. Entretanto, a baixa razão sinal/ruído (S/N) dos espectrômetros a T.F. dificultam a observação de transições de baixa intensidade. Além disso, linhas de absorção muito próximas não são resolvidas devido às condições limitadas de resolução do espectrômetro. Embora a espectroscopia fotoacústica seja limitada à sintonizabilidade do laser a CO_2 , em torno de cada linha de emissão, o espectro fotoacústico mostra uma maior resolução e uma melhor razão sinal/ruído.

Os espectros obtidos à T.F. são alargados Doppler, possuindo uma precisão de 0.03 cm^{-1} (900 MHz), resolução de 3.0 cm^{-1} (90 GHz); 0.1 cm^{-1} (3 GHz) e 0.03 cm^{-1} (900 MHz). Os espectros fotoacústicos tem largura Doppler da ordem de 60 MHz, uma precisão de 10 MHz e resolução do laser $\text{CO}_2 \sim 2 \text{ MHz}$.

A figura 5.4, ilustra bem a melhor resolução e sinal/ruído da espectroscopia fotoacústica. Na figura 5.4a, mostramos um espectro a T.F., a alta resolução (0.03 cm^{-1}) na região de 1044.0 cm^{-1} a 1054.0 cm^{-1} . Este espectro está em superposição com as linhas 9P(16) e 9P(22)

do CO_2 . Pelo espectro a T.F., o centro das transições de absorção não está em boa coincidência com a curva de ganho do laser a CO_2 . Quando o efeito fotoacústico é utilizado em associação com o laser de CO_2 , para a linha 9P(16), observamos uma absorção em -40 MHz (5.4b - traço 2). Para a linha 9P(22), observamos também pelo espectro fotoacústico uma absorção em +75 MHz (5.4c-traço2).

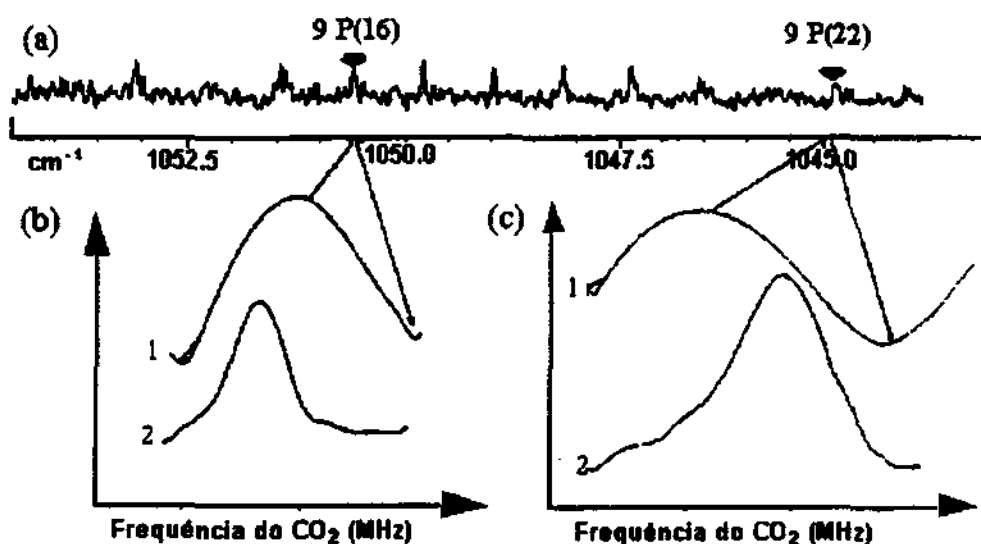


Figura 5.4- (a) Espectro a alta resolução (0.03 cm^{-1}) do H^{13}COOH ; (b) 1-Linha 9P(16) do CO_2 , 2- Espectro Fotoacústico (c) 1- Linha 9P(22) do CO_2 , 2- Espectro Fotoacústico.

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam as transições observadas, obtidas em espectros a T.F. e em espectros fotoacústicos, arranjados segundo a linha do laser a CO_2 , para as moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH respectivamente. Na segunda coluna apresentamos os offset ($\nu_{\text{absorção}} - \nu_{\text{CO}_2}$) das linhas de absorção obtidas nos espectros a T.F.. Na terceira coluna, estão os offsets das linhas de absorção fotoacústica observadas, com respeito ao centro das linhas do CO_2 e na última coluna apresentamos o número total de linhas laser IVL observadas.

TABELA 5.1 - Absorções H^{12}COOH :

Linha CO_2	Espectro a T.F. offset (MHz) Largura Doppler	Espectro Foto. offset (MHz) (± 10 MHz)	N. de linhas observadas
9P(42)	120	0	1
9P(40)	-	0	-
9P(38)	<-145	+10	1
9P(36)	<-145	0	-
9P(34)	-	-20	-
9P(32)	>145	0, +40	1
9P(30)	>145	0, +50	1
9P(28)	-	-	-
9P(26)	-	-60	-
9P(24)	<- 145	-75	-
9P(22)	-	-	-
9P(20)	< -145	+30	1
9P(18)	-	-60/-77	2
9P(16)	-105	+65/-45	2
9P(14)	<- 145	-76/+50	2
9P(12)	<-145	0	-
9P(10)	-	0	-
9P(8)	>145	-	-
9R(12)	-	-	-
9R(14)	-	-	-
9R(16)	-	0	1
9R(18)	-	0	1
9R(20)	-	0	1
9R(22)	-51	0	1
9R(24)	-	-25	1
9R(26)	-	-	1
9R(28)	-	0	1
9R(30)	<- 145	0	1

TABELA 5.2 - Absorções do H^{13}COOH :

Linha CO_2	Espectro a T.F. offset (MHz) Largura Doppler	Espectro Foto. offset (MHz) (± 10 MHz)	N. de linhas observadas
9P(42)	>145	-	-
9P(40)	>145	-	-
9P(38)	-	-	-
9P(36)	<-145	-	-
9P(34)	<-145	-	-
9P(32)	33	0	1
9P(30)	<-145	0	1
9P(28)	<-145	0	
9P(26)	90	-40	1
9P(24)	<-145	-70	1
9P(22)	>145	75	1
9P(20)	-		-
9P(18)	> 145		-
9P(16)	> 145	-40	1
9P(14)	<-145	-50	1
9P(12)	-69	-	1
9P(10)	<-145	-	-
9P(8)	-	-	-
9R(18)	42	-90/-90	2
9R(20)	<-145	-75/+35	2
9R(22)	<-145	-	-
9R(24)	66	+100	1
9R(26)	> 145	-	1
9R(28)	<-145	+10	1
9R(30)	-108	-	1
9R(32)	-	0	1
9R(38)	> 145	-	1
9R(40)	-	-	1

- Nas tabelas 5.1 e 5.2, o offset foi considerado no máximo da absorção IV.

5.2 - EMISSÕES LASER IVL

Utilizando dados de alta resolução à Transformada de Fourier e de absorção fotoacústica na própria cavidade IVL, identificamos novas linhas laser IVL e caracterizamos algumas linhas laser IVL conhecidas previamente. Especial atenção foi dada às absorções de grande offset. As linhas de absorção fotoacústica tem, geralmente, alargamento Doppler. Segundo orientação dos espectros de absorção, principalmente os espectros fotoacústicos, sintonizamos o laser a CO_2 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 IVL, como já mencionamos, realizando medidas de comprimento de onda, polarização e intensidade relativas, pressão e offset.

Como consequência do bombeamento óptico das moléculas H^{12}COOH e H^{13}COOH , usando um laser a CO_2 , em guia de onda, com 290 MHz de largura de ganho, 7 novas emissões laser na região infravermelho longínquo foram observadas e caracterizadas. Tais linhas IVL tem comprimentos de onda de 232.2 μm a 746.6 μm . Destas, 2 são relativas ao bombeamento do H^{12}COOH enquanto as outras 5 são relativas ao bombeamento do H^{13}COOH . É interessante notar, que para o isótopo ^{13}C as novas linhas IVL representam um acréscimo de aproximadamente 25% de novas linhas.

Além do laser guia de onda com 290 MHz de ganho utilizamos também um laser convencional para a procura de novas linhas laser IVL e caracterização de linhas IVL conhecidas. Este laser tinha uma potência maior (podendo atingir da ordem de 12 watts em regime cw) e pudemos observar algumas linhas IVL centrais não observadas com o laser guia de onda de 290 MHz de largura de ganho.

Nas tabela 5.3 e 5.4, apresentamos na ordem da linha de bombeamento dados associados a todas as 36 linhas IVL observadas, tanto das linhas IVL novas como das linhas IVL preexistentes, para os isótopos H^{12}COOH e H^{13}COOH respectivamente. A precisão na medida

de comprimento de onda é da ordem de $\pm 0,5 \mu\text{m}$. As medidas de offsets de bombeamento de todas as linhas foram realizadas, pela primeira vez neste trabalho, através da técnica "Lamb-Dip" Transferido. As tabelas 5.5a e 5.5b apresentam apenas as linhas novas para o H^{12}COOH e H^{13}COOH , respectivamente.

TABELA 5.3 - H^{12}COOH

	$\lambda(\mu\text{m})$	offset	pol.	pres.	Coment.
9P(42)	496.6	-10		100	média
9P(38)	581.0	+10	⊥	150	média
9P(32)	393.5	+41		160	fraca
9P(30)	278.6	+57		160	forte
9P(20)	254.0	+30		120	
9P(18)	534.6	+60		150	nova
	335.2	-77		150	
9P(16)	515.4	+65	⊥	150	
	534.2	-45		110	fraca
9P(14)	493.2	-82		100	
	666.4	+57		100	nova
9R16	447.4	+30		100	
9R18	394.4	+54		100	
9R20	433.0	+50		100	
9R22	419.0	+28		150-60	
9R24	744.5	-25		120	
9R(28)	513.2	+10		120	
9R(30)	670.0	-10		150	forte

TABELA 5.4 - H^{13}COOH

CO₂	$\lambda(\mu\text{m})$	offset	pol.	pres.	Coment.
9P(32)	395.0	+41		150	forte
9P(30)	478.4	+10		160	
9P(26)	389.0	-50		150	
9P(24)	536.0	-70		180	
9P(22)	232.2	+75		180	nova
9P(16)	258.4	-40		180	
9P(14)	255.0	-50		180	
9P(12)	790.0	-10		100	forte
9P(6)	314.2	-		>180	muito forte
9R(18)	537.2	-90		180	nova
	613.8	-90		180	nova
9R20	639.4	-75		120	nova
9R24	746.6	+100		110	nova
9R26	448.0	-40	⊥	110	
9R28	512.9	+10		120	
9R30	1031.2	-		<140	
9R(32)	573.4	0	⊥	110	fraca
9R(38)	459.0	-		150	fraca
9R(40)	742.7	-		150	

TABELA 5.5 - Novas linhas laser IVL

a - H^{12}COOH :

CO_2	λ (μm)	Offset (MHz)	Polarização relativa.	Pressão (mTorr)	Intensidade relativa.
9P(14)	666.4	+57		100	Média
9P(18)	534.6	+60		150	Média

b - H^{13}COOH :

CO_2	λ (μm)	Offset (MHz)	Polarização relativa.	Pressão (mTorr)	Intensidade relativa.
9P(22)	232.2	+75		180	Média
9R(18)	537.2	-90		180	Média
	613.8	-90		180	Média
9R(20)	639.4	-75		120	Forte
9R(24)	746.6	+100		110	Forte

Tomaremos agora algumas linhas de bombeamento, H^{12}COOH e H^{13}COOH para exemplificar a importância do uso do laser a CO_2 em guia de onda de 290 MHz de largura de linha.

H^{12}COOH :

9P(14): Pelo espectro a T.F. não existem transições de absorção em boa coincidência com o laser CO_2 . O espectro fotoacústico mostra duas absorções em -76 MHz e +50 MHz (figura 5.5). Duas emissões laser IVL são identificadas, sendo uma nova em +57 MHz.

9P(18): No espectro a T.F. não encontramos transição de absorção. No espectro fotoacústico observamos duas transições em +60 MHz e -77 MHz. Como consequência do bombeamento, duas emissões laser IVL foram observadas, sendo uma delas nova, de offset +60 MHz, que não foi observada com um laser convencional.

9R(16), 9R(18), 9R(20): No espectro a T.F. não encontramos transições de absorção. Os espectros fotoacústicos mostram uma absorção central (0 MHz) e uma linha de emissão laser IVL para cada curva de ganho do laser a CO₂.

9R(24): No espectro a T.F. não encontramos transição de absorção. No espectro fotoacústico encontramos uma transição em -25 MHz e observamos também uma linha de emissão IVL de grande comprimento de onda (744.5 µm).

H¹³COOH:

9P(14): O espectro fotoacústico mostra uma absorção em -40 MHz (figura 5.6), embora pelo espectro a T.F. não encontramos transição de absorção em boa coincidência com o CO₂. Uma linha laser IVL foi observada.

9P(16): O espectro a T.F. não mostra transições de absorção em boa coincidência com o laser CO₂. O espectro fotoacústico mostra uma absorção em -50 MHz e observamos também uma linha laser IVL (figura 5.7).

9P(22): Nenhuma linha de absorção da molécula em boa coincidência, com o laser a CO₂, foi observada no espectro à T.F.. O espectro fotoacústico mostra uma absorção em +75 MHz. Uma nova linha laser IVL de grande offset foi encontrada (figura 5.8).

9P(24): No espectro a T.F., não encontramos transições de absorção em boa coincidência com o CO₂. Pelo espectro fotoacústico, observamos uma absorção em -70 MHz e com o bombeamento observamos uma emissão laser IVL de grande offset.

9R(18): No espectro a T.F. encontramos um offset de +42 MHz. O espectro fotoacústico mostra uma absorção em -90 MHz, e como consequência do bombeamento óptico, duas novas emissões laser IVL ($\lambda = 537.2 \mu\text{m}$ e $613.8 \mu\text{m}$), em -90 MHz foram encontradas. A figura 5.9 mostra uma varredura da cavidade IVL, com o laser de CO₂ sintonizado na 9R(18).

9R(20): Pelo espectro a T.F. não existe transição de absorção em coincidência com o CO₂. No espectro fotoacústico observamos uma absorção em -72 MHz e foi possível observar

uma nova emissão em -75 MHz ($\lambda = 639,4 \mu\text{m}$) que não tinha sido observada com laser convencional (figura 5.10).

9R(24): No espectro a T.F. encontramos um offset de +66 MHz. O espectro fotoacústico mostrou uma absorção forte em +98 MHz e como consequência encontramos uma emissão laser IVL forte em +100 MHz ($\lambda = 746,6 \mu\text{m}$).

9R(30): No espectro a T.F., observamos uma transição de absorção em -108 MHz. O espectro fotoacústico mostra uma absorção negativa e uma emissão laser IVL de grande comprimento de onda foi observado ($\lambda = 1031,2 \mu\text{m}$).

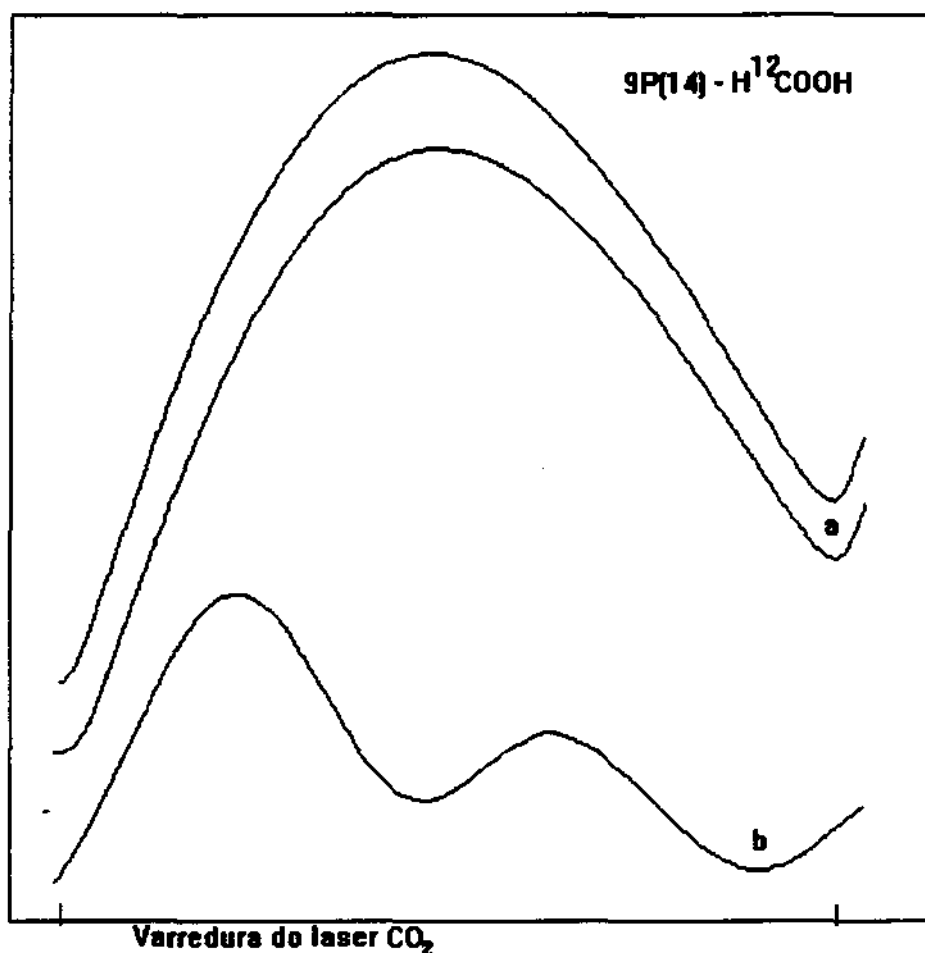


Figura 5.5 - (a) Linha 9P(14) do H^{12}COOH (b) Espectro Fotoacústico

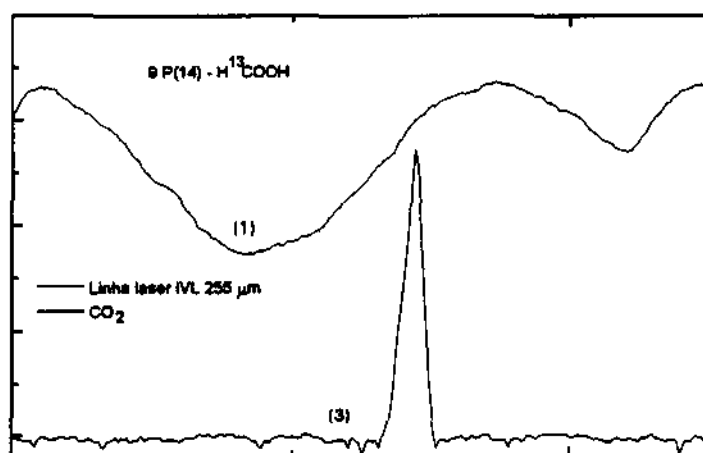
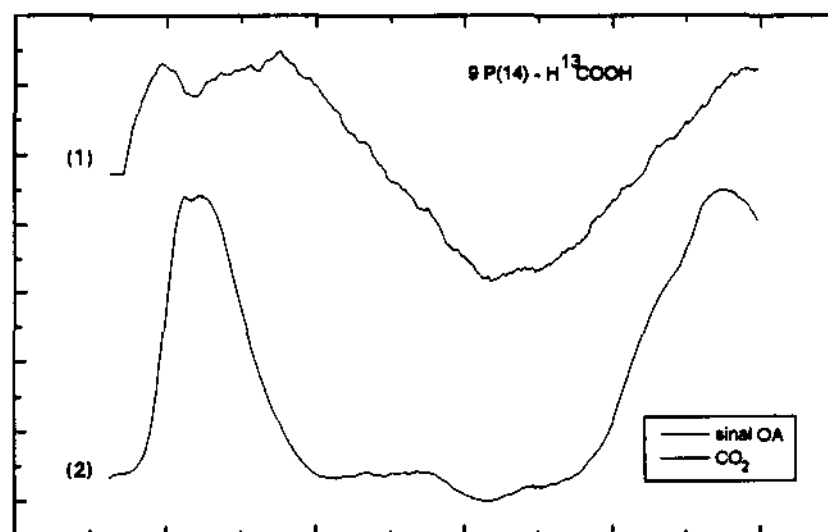


Figura 5.6 - (1) Linha 9P(14) do CO₂, (2) - Espectro Fotoacústico, (3) - Linha laser IVL (255 μm)

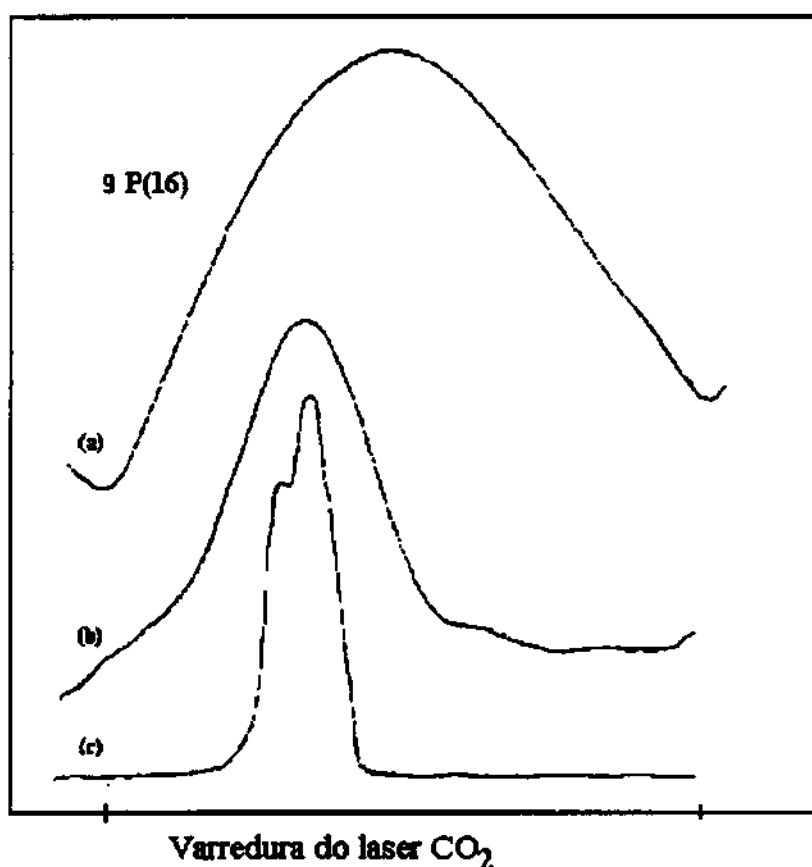


Figura 5.7 - (a) - Curva de ganho da linha 9 P(16) do CO_2 (b) - sinal fotoacústico (c) - linha de emissão IVL.

A figura 5.7 ilustra bem o fato de observarmos Dip no IVL, embora não o observemos no IV. Poderíamos obter Dip no IV com as seguintes condições:

- a) perfeito alinhamento entre a fonte de bombeamento e a cavidade Fabry-Perot;
- b) preciso alinhamento conseguido para a cavidade IVL, acarretando efeitos de saturação do meio ativo;
- c) pressão ótima de trabalho;
- d) potência do laser CO_2 .

Experimentos de espectroscopia de saturação convencional, fora da cavidade IVL [5.5], permitem a obtenção de sinais com resolução Sub-Doppler com boa razão sinal/ruído.

Além disso, também podemos observar na figura 5.7 que o centro (máximo) da curva Doppler IV não coincide, neste caso, com o centro do Dip no IVL. Como o sinal fotoacústico (amplitude), gerado e detetado é dependente da potência do laser a CO_2 , não necessariamente o máximo da curva Doppler representa o valor máximo da absorção. O valor correto é dado pelo "Lamb Dip Transferido", no IVL. Além disso, na absorção pode haver superposição de várias transições.

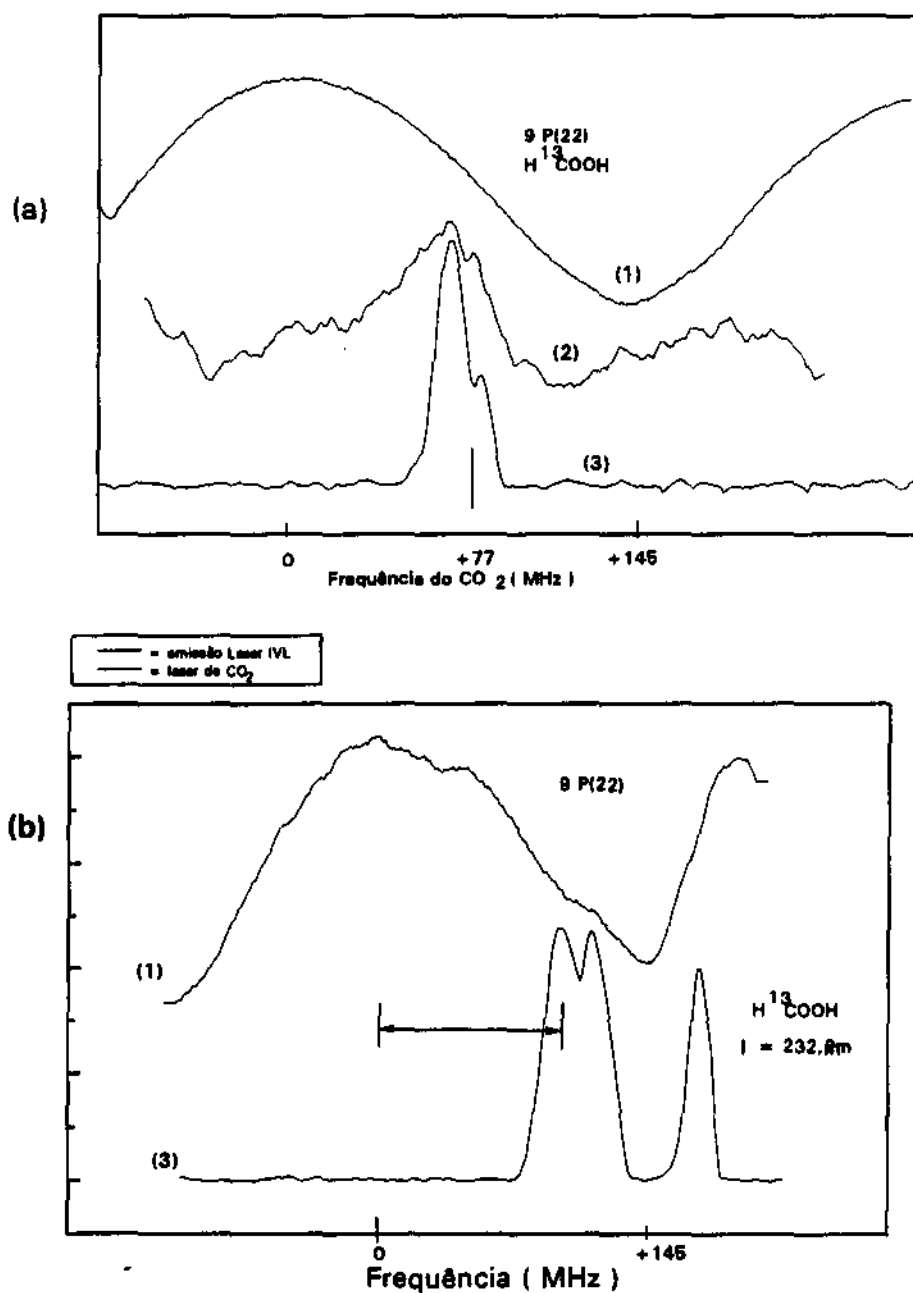


Figura 5.8 - (1) linha 9P(22) do CO₂ (2) Espectro fotoacústico (3) Emissão laser IVL ($\lambda = 232.2 \mu\text{m}$)

Nas figuras 5.8a e 5.8b, podemos observar bem a questão de simetria do Lamb Dip Transferido.

Variando a sintonização da cavidade IVL através do micrômetro, notamos que a simetria do Lamb Dip se altera, mas a sua localização não. Esse fato ocorre porque o centro do Lamb Dip Transferido depende somente do offset da transição de absorção, com respeito ao centro da linha do CO₂ WG, enquanto sua simetria está associada à sintonização da cavidade IVL

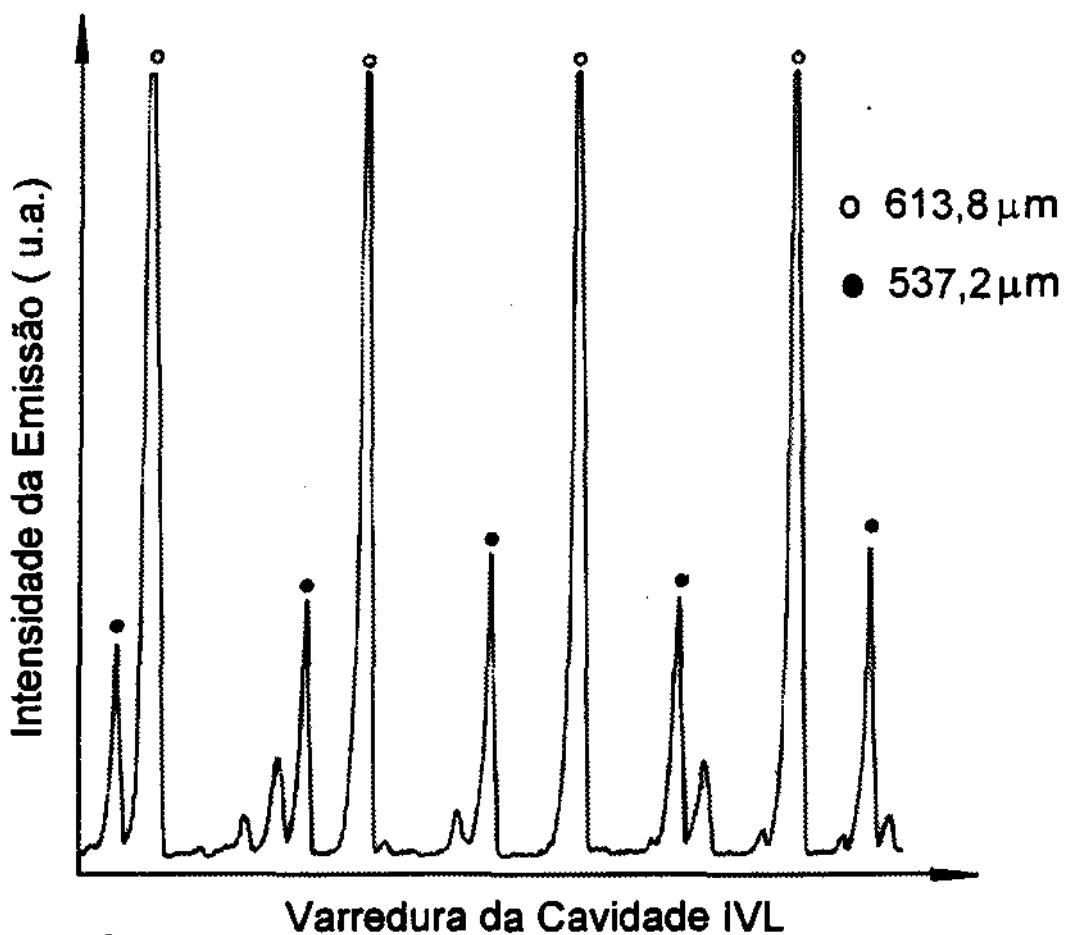


Figura 5.9 - Registro de duas emissões laser IVL simultâneas com o laser a CO₂ sintonizado na 9R(18).

Este registro (posição da cavidade X intensidade), possibilita a identificação do número de emissões laser IVL que estão ocorrendo para a mesma absorção (mesmo offset), bem como auxilia no cálculo preciso do comprimento de onda dessas emissões - principalmente se seus comprimentos de onda forem próximos. Pode-se notar, que para a mesma frequência (o laser de CO_2 está fixo, com o PZT na mesma tensão) quando se faz a varredura na cavidade com o micrometro, ocorrem duas emissões. Isto é notado, observando que existem dois espaçamentos diferentes entre si, mas que se repetem com a varredura da cavidade. A emissão de maior intensidade (denotada por um ponto) se repete em espaços iguais, enquanto a de menor intensidade (denotada por um x) se repete em espaços também iguais, entretanto diferentes da anterior. Assim, fica claro, a partir deste registro, que são duas emissões laser IVL de comprimentos de onda diferentes.

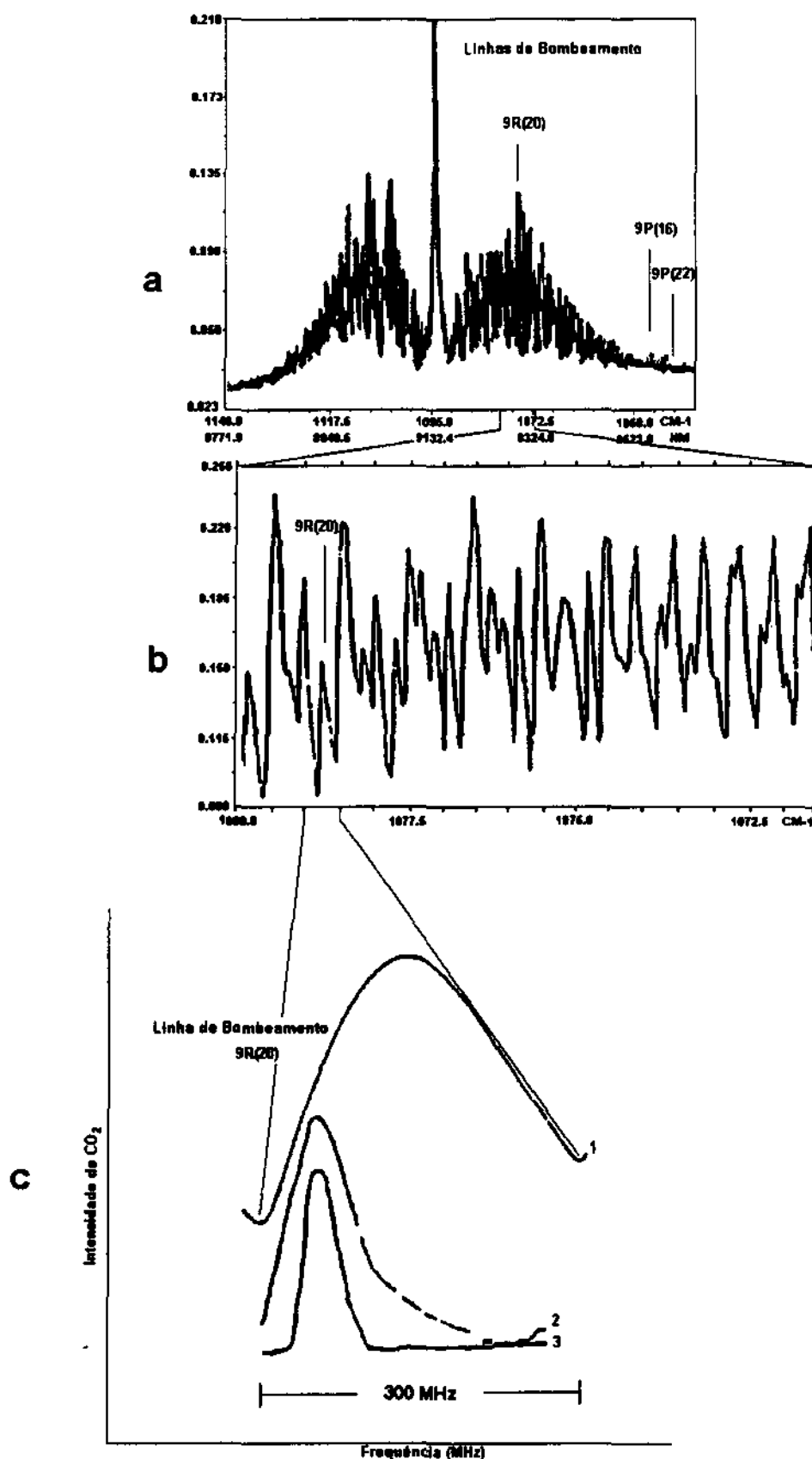


Figura 5.10 - (a) - Espectro a T.F. do H^{13}COOH a média resolução (0.1 cm^{-1}) (b) - Espectro a T.F. do H^{13}COOH a alta resolução (0.03 cm^{-1}) (c) - curva de ganho da linha $9\text{R}(20)$ do laser de CO_2 (traço 1); sinal fotoacústico (traço 2); emissão IVL (traço 3).

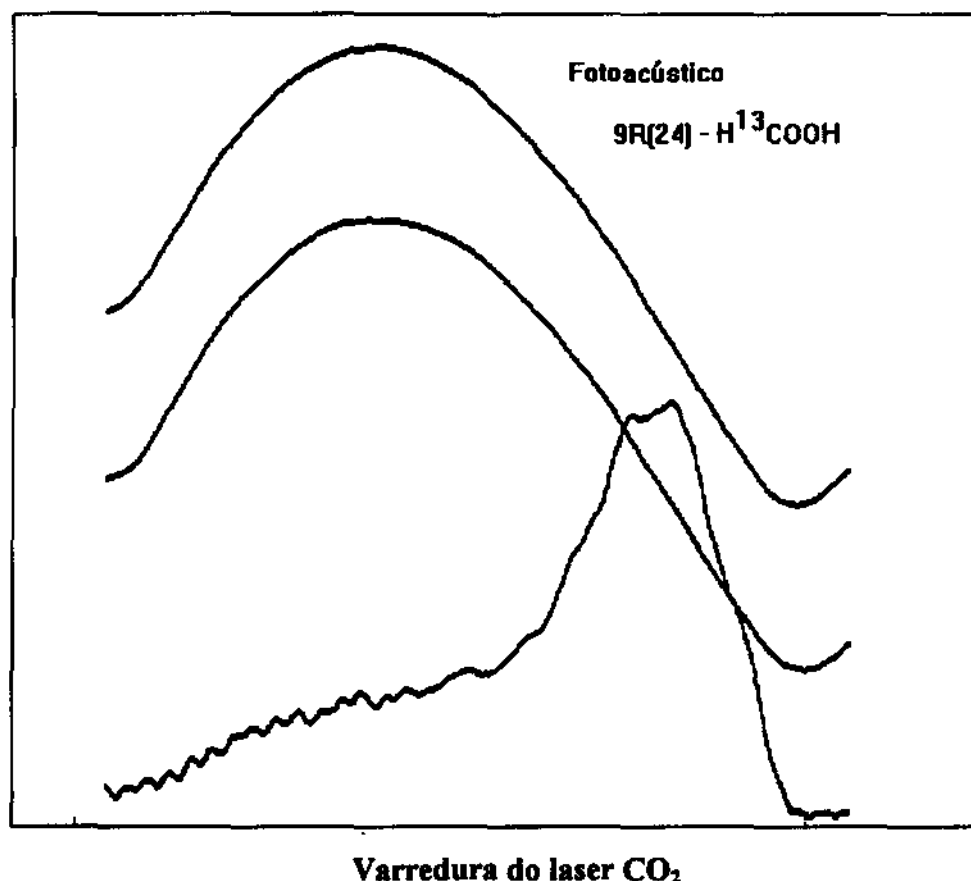


Figura 5.11 - (a) Linha laser 9R(24) do CO₂ (b) Sinal Fotoacústico.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, podemos determinar a largura de linha Doppler das transições IV e IVL e a largura de linha homogênea obtida na emissão IVL. A largura de linha homogênea, obtida para o ácido fórmico é da ordem de 50MHz/Torr. A largura Doppler das transições IV é da ordem de 60 MHz, enquanto a largura Doppler das transições IVL, para a pressão de trabalho é da ordem de alguns MegaHertz. Os valores obtidos experimentalmente concordam satisfatoriamente com os valores teóricos dados no capítulo 4.

REFERÊNCIAS

- 5.1 -D. Pereira, F. Madeira, E. M. Telles, J. C. S. Moraes, H. Onísio, A. Scalabrin- Revista Física Aplicada e Instrumental, 5,2, (1990).
- 5.2 -J. C. S. Moraes, E. M. Telles, F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti and F. Strumia - Internacional Journal of Infrared and Millimeter Waves, 13,11, (1992).
- 5.3 -Y. Y. Pao. - "Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press, New York (1977).
- 5.4 -E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin e D. Pereira - Rev. Fís. Aplic. Instrum., 7(4),1 (1992).
- 5.5 -M. Inguscio, A. Moretti and F. Strumia - Optics Communication - 30, 355, 1979

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Obtivemos os espectros a T.F. do H^{12}COOH e H^{13}COOH na região de 450 a 5000 cm^{-1} , à resoluções de 3.0, 0.1 e 0.03 cm^{-1} . Todos os modos vibracionais infravermelhos foram observados, identificados e comparados a dados previamente conhecidos, para ambos os isótopos. Esta comparação foi feita com espectros obtidos em matrizes de Neônio, enquanto neste trabalho, os espectros à T.F. foram obtidos em gás. Pudemos testar a consistência das frequências observadas, utilizando a regra do produto, onde obtivemos, pela primeira vez, os produtos isotópicos, obtidos em gás para o ^{13}C . Calculamos teoricamente as transições dos ramos P e R do modo estiramento C-O, para ambas as moléculas e assim, identificamos alguns valores de J nos espectros à alta resolução desse modo de absorção.

Utilizando dados a alta resolução (0.03 cm^{-1}) determinamos possíveis coincidências de transições de absorção com frequências das linhas laser CO_2 para procurar novas linhas laser IVL. Para isso, utilizamos a técnica de espectroscopia fotoacústica, além da espectroscopia a T.F.. A procura de novas linhas laser no IVL foi realizada através da técnica de bombeamento óptico. Destaque para o laser de CO_2 em guia de onda e a cavidade Fabry-Perot. A grande sintonizabilidade do laser de CO_2 (290 MHz) em guia de onda, em comparação com os lasers convencionais (60 MHz), permite a obtenção de emissões IVL e transições de absorção de grande offset. A cavidade IVL permitiu a observação de comprimentos de onda longos e curtos, além de sinais livres do efeito Doppler. Utilizando a técnica de Lamb Dip Transferido, medimos o offset das transições de absorção do H^{12}COOH e H^{13}COOH , através do sinal de emissão IVL. Como consequência, identificamos e caracterizamos sete novas linhas laser do

H^{12}COOH e H^{13}COOH , usando os dados obtidos de espectros a Transformada de Fourier e de absorção fotoacústica dessas moléculas.

As linhas tem comprimentos de 232,2 μm a 746,6 μm . Apenas com o uso de laser CO_2 em guia de onda com grande sintonizabilidade, foi possível observar estas novas linhas laser IVL. Também completamos a caracterização de várias linhas laser IVL previamente existentes.